

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI



**MIKROPLASTY A NANOPLASTY UVOLŇOVANÉ Z
TEXTILIÍ A JEJICH SEPARACE Z VOD**

Habilitační práce
formou komentovaných publikací

Ing. Jaromír Marek, Ph.D.

Obor: Textilní technika a materiálové inženýrství

2022

Anotace

Mikroplasty a nanoplasty představují v současnosti velmi závažný ekologický problém a to z celosvětového hlediska. Jedná se o částice plastů resp. syntetických polymerů ve formě fragmentů o velikostech od 5 mm do 1 μm (mikroplasty) a pod tuto hranici (nanoplasty). Kontaminují půdu, vzduch, arktický i alpský sníh a veškeré vody celosvětově, tzn. od povrchových (slané i sladké) přes podzemní až po upravené (pitné) a o to spíše vody odpadní. Zdrojem mikroplastů jsou plastové produkty, které se postupně působením prostředí rozpadají (obaly, textil, pneumatiky, stavebnické produkty adal.), nebo již byly produkovány ve formě těchto částic (kosmetika, polymerní suroviny - peletky apod.). Největší koncentraci těchto materiálů lze očekávat právě v odpadních vodách a jedním z největších přispěvatelů k těmto kontaminantům je textilní průmysl (cca 35%, viz kap. 1.2).

Mikroplasty a nanoplasty pocházející z textilního průmyslu jsou představovány úlomky vláken a dalšími geometrickými fragmenty – z textilní výroby, z používání vyrobených materiálů, z jejich údržby a z jejich deponování a recyklace. Vědecké publikace o mikroplastech v posledních 5 letech rostou geometrickou řadou. Publikace o nanoplastech už tak běžné nejsou, ač z hlediska zdravotního rizika jsou mnohem nebezpečnější (neboť byla prokázána jejich penetrace mezibuněčnými prostory do organismu a zabudování do buněčných membrán u mořských živočichů, kteří jsou součástí planktonu a u nich narušují reprodukci – kap. 1.4). Mikroplasty naproti tomu projdou trávicím traktem živočichů s minimálním záchytem, ale vnášejí do organismu kontaminanty sorbované na svém povrchu. V průmyslu zapříčiňují zanášení systémů s velkým průtokem vody (ventilů v elektrárnách), a fouling membrán určených pro jejich odstranění.

Identifikace konkrétních částic je velmi komplikovaná. V kvalitativní analýze je velmi složité odlišit zbytky rostlinných a živočišných schránek tj. organických resp. přírodních polymerů od polymerů syntetických. Skupina z AVČR a VŠCHT Praha vyvinula složitou, ale účinnou metodu zachycování mikroplastů na kovovém filtru, tak aby bylo možné odstínit i materiál filtru a lépe analyzovat zachycené částice (kap. 1.3). Za tímto účelem optimalizovala i autorova skupina speciální pokovený nanovlákný filtr. Technologie využívající nanovlákná dosud nebyla patentována ani publikována.

Naproti tomu však již bylo publikováno množství článků o účinné separaci a několik firem na trhu s technologiemi pro úpravu vod již má v portfoliu „procesy pro záchyt mikroplastů. „ V naprosté většině případů se jedná o mikrofiltraci, případně ultrafiltraci. Nicméně žádný z těchto procesů nemůže garantovat nulovou koncentraci mikroplastů v permeátu a o to spíše nulovou koncentraci nanoplastů, jak je ukázáno v kapitole 3. Separaci nanoplastů v tuto chvíli nenabízí žádná z firem.

V rámci této práce provedené testy membránových procesů pro záchyt suspendovaných (>450 nm) a koloidních látek (<450 nm) prokázaly téměř 100% penetraci takovýchto částic skrze mikrofiltrační a nanofiltrační moduly. Naproti tomu došlo k 100% záchytu mikroplastů, nanoplastů i textilních barviv na modulech reverzní osmózy.

Problém s reverzní osmózou je ovšem demineralizace vody o 98% a více (což je u pitné vody nežádoucí) a příliš velkém procentu retentátu (tj. odpadu, cca 25%). K tomuto účelu byly navrženy 2 způsoby řešení: 1.) pro zpětné získání minerálů spojení reverzní osmózy a elektrodialýzy v reverzním módu, 2.) pro lepší konverzi vody speciální zapojení reverzní osmózy. Tyto dvě dosud nepublikované a nepatentované technologie jsou hlavním přínosem celé práce (kap. 4) a představují nejúčinnější způsob záchytu mikroplastů a nanoplastů v aplikacích industriálního měřítka.

Byly otestovány také nové typy ionexových membrán (nanovlákných) a nové typy elektromembránových procesů (šoková elektrodialýza) a jejich potenciál pro záchyt kýžených částic.

Odstranění mikroplastů a nanoplastů z vod není konečné řešení pro kontaminaci životního prostředí, neboť se i nadále budou vyskytovat v půdě i vzduchu. Nicméně je to první krok, relativně jednoduchý, a koncentrace těchto částic a možnost transportu ve vodě je ve srovnání s jiným prostředím nejvyšší.



Obsah

Anotace	2
1. Úvod – současný stav	6
1.1 Rozlišení nanoplastů a mikroplastů a jejich kvantifikace	6
1.2 Původ nanoplastů a mikroplastů	6
1.3 Mikroplasty a nanoplasty v českých vodách a zastoupení textilních zdrojů	8
1.4 Chemické složení a zdravotní závadnost nanoplastů a mikroplastů	9
1.5 Mikroplasty a nanoplasty uvolňované z textilií	10
1.6 Prevence kontaminování vod mikroplasty a nanoplasty	11
1.7 Současné metody separace mikroplastů a nanoplastů z vod vs. navrhované metody	11
1.8 Shrnutí metod pro odstraňování plastů z vod	12
1.9 Textilní odpadní vody	13
1.10 Plasty v historickém a globálním pohledu	15
2. State-of-the-art úpravy vod	17
2.1 Úprava vody obecně	17
2.2 Charakteristika vod v textilních závodech	17
2.3 Důvod úpravy vody	18
2.4 Klasické technologie úpravy vod	19
2.5 Membránové technologie úpravy vod	19
2.6 Technické a ekonomické benefity membránových technologií	19
2.7 Příložený článek	20
2.8 Populárně vědecký článek	20



3. Využití tlakových membránových procesů pro záchyt nanoplastů a mikroplastů.....	21
3.1 Teorie tlakových membránových procesů vs. reálný provoz	21
3.2 Provozní problémy způsobované mikroplasty a nanoplasty	22
3.3 Fouling membrán mikroplasty a správné nastavení crossflow	23
3.4 Posouzení vhodnosti mikrofiltrace pro separaci mikroplastů	25
3.5 Reálný provoz mikrofiltračních a ultrafiltračních jednotek	26
3.6 Záchyt mikroplastů a nanoplastů na reverzní osmóze	27
3.7 Nanofiltrace	27
3.8 Příložený článek	27
4. Optimalizace procesů separace	29
4.1 Zvýšení konverze vody při separaci nanoplastů a mikroplastů	29
4.2 Zpětné získávání minerálů při separaci mikroplastů a nanoplastů	29
4.3 Příložené články	32
5. Inovativní procesy pro úpravy vod při odstraňování mikroplastů a nanoplastů	33
5.1 Inovativní procesy úpravy vod	33
5.2 Šoková elektrodialýza	34
5.3 Příložené články	34
6. Nové výzkumné směry autora v úpravě vod a jejich vztah k separaci mikroplastů a nanoplastů	36
6.1 Iontovýmienná vlákna	36
6.2 Příložené články	36
6.3 Vývoj filtru pro separaci mikroplastů v domácnosti	38
6.4 Textilní materiály se speciální izolační příměsí	39



6.5 Přiložené články	40
6.6 Membrány vytvořené electrospayingem	40
6.7 Přiložený článek	41
7. Shrnutí.....	42
8. Seznam přiložených publikací.....	43
9. Literatura	46
10. Přiložené články v plném znění.....	50



1. Úvod – současný stav

1.1 Rozlišení nanoplastů a mikroplastů a jejich kvantifikace

Jedním z největších současných ekologických problémů, který se týká celé planety, je přítomnost plastů ve všech vodách po celém světě. Plasty se působením prostředí rozpadají na menší a menší částice až vznikají mikroplasty a nanoplasty. Termín mikroplasty byl poprvé použit mořským biologem prof. Thompsonem z University of Plymouth (UK) v roce 2004. Mikroplasty jsou částice o velikosti 1 μm – 5 mm a pro nanoplasty nebyla doposud definovaná velikost (<100 nm nebo < 1000 nm nebo 1 – 1000 nm) [1].

V roce 2014 odhadla OSN množství mikroplastů na 15 – 51.10¹² částic v oceánech (počítáno na plochu celosvětového oceánu, tj. 361 132.10³ km²), což činí 93.000 – 260.000 tun [2]. Podle posledních studií z roku 2020 se však ukazuje, že množství těchto částic je značně podhodnocené, neboť už byly nalezeny i 60 cm pod povrchem mořského dna - tedy ve vrstvách, které se tvořily v dobách, kdy ještě plasty nebyly vyráběny [3]. Další potvrzení špatného odhadu přinesla studie, která ukazuje, že z jednoho plastového čajového sáčku se do vody vylouhuje 11,6.10⁹ mikroplastů a 3,1.10⁹ nanoplastů [4]. Z tohoto zjištění je evidentní, že současné odhady množství mikroplastů v životním prostředí jsou i řádově dosti podhodnocené. Odhady uveřejněné ECHA (European Chemical Agency) v roce 2020 vycházejí ze vzorků odebraných ponorkou ze dna oceánu 380 km od australského pobřeží a odhadují, že podhodnocení je cca 35 násobné, což by znamenalo množství cca 8 – 14.10⁶ tun mikroplastů na dně oceánů a cca 4 – 8.10⁶ tun mikroplastů vypouštěných ročně do oceánů [5].

V současné době (2021-2) probíhají diskuze Evropské Unie s ECHA, z kterých vyplynou restrikce a limity pro množství mikroplastů v pitných vodách a odpadních vodách vypouštěných do oceánů. Náklady s tím spojené se v současnosti odhadují na 10,8 – 19,1.10⁹ EUR [5].



Obrázek 1: Ilustrativní obrázek reálných mikroplastů [6].

1.2 Původ nanoplastů a mikroplastů

Některé z těchto částic vznikly i jako cílený produkt a nazýváme je jako primární (tvoří 15 – 31% koncentrace mikroplastů v oceánech) a jedná se například o produkty v kosmetice (ty tvoří 2% mikroplastů v oceánech, např. peeling k čištění pleti) nebo abraziva v čisticích prostředcích nebo mikrovlákně výplně z textilního průmyslu [7].

Většinu těchto částic však v životním prostředí tvoří sekundární mikroplasty a nanoplasty, které vznikly rozpadem jiných produktů. Zdrojem jsou především textilní materiály, které tvoří 35% veškerých mikroplastů v oceánech a představují tudíž nejvyšší podíl zdroje mikroplastů. V tomto případě jsou mikroplasty a nanoplasty zastoupeny úlomky vláken. Tyto úlomky vznikají jak při výrobě textilních materiálů, tak při jejich aplikaci a především při jejich udržování (praní, sušení) a v neposlední řadě jejich opotřebením, recyklací a deponováním. Pro zajímavost i kvalitní čajové sáčky (jak bylo uvedeno v kapitole 1.1) představují tkané a netkané textilie.



Druhý největší podíl sekundárních mikroplastů představuje abraze pneumatik, která činí 28% celkového příspěvku mikroplastů v oceánech. Třetí největší podíl tvoří městský prach, který je tvořen materiály využívanými ve stavebnictví (izolační materiály, odpad vznikající při demolicích, odstraňování starých nátěrů), ale i v domácnostech (čistící prostředky, prostředky s abrazivy) a otěrem podrážek či z umělých trávníků. Nemalý podíl mají ve zdrojích mikroplastů dopravní značky (7%) a nátěry dopravních prostředků (s největším podílem nárěrů lodí).

35%	Textilní průmysl
28%	Pneumatiky
24%	Městský prach*
7%	Dopravní značení
4%	Nátěry lodí
2%	Kosmetika
0.3%	Plastové peletky

Tabulka 1: Poměrové zastoupení zdrojů mikroplastů v oceánech. *Městský prach zahrnuje materiály vzniklé otěrem podrážek obuvi, domácích kuchyňských a čistících prostředků, umělých trávníků, výstavby a demolice a nátěrů budov, částice z tryskání abraziv pro odstranění starých nátěrů. Ze vzduchu dopadá minimálně 365 částic/m² (měřeno v horách 60 km od města). Plastové peletky představují surovinu pro výrobu plastů před jejich transportem do místa dalšího zpracování [8, 9].

Nutno dodat, že velký podíl na úniku plastů do životního prostředí má vývoz plastového odpadu do jiných zemí. Velká část odpadu resp. kontaminovaných makroplastů je vyvážena mimo země EU, kde byl plast vyprodukován, a je často zpracovávána v ilegálních továrnách, odkud se dostává do životního prostředí [10].

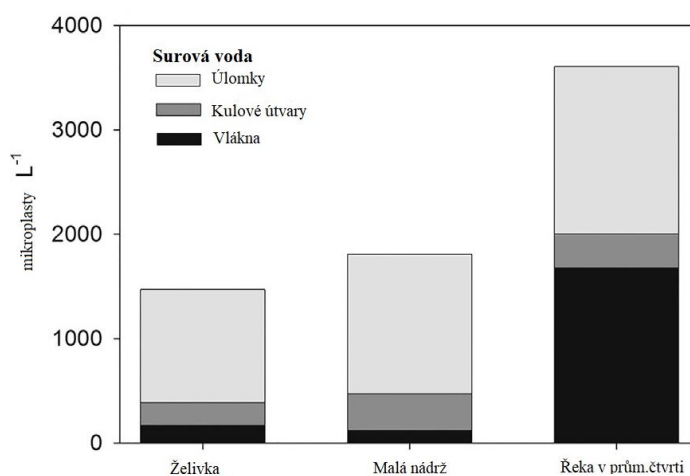
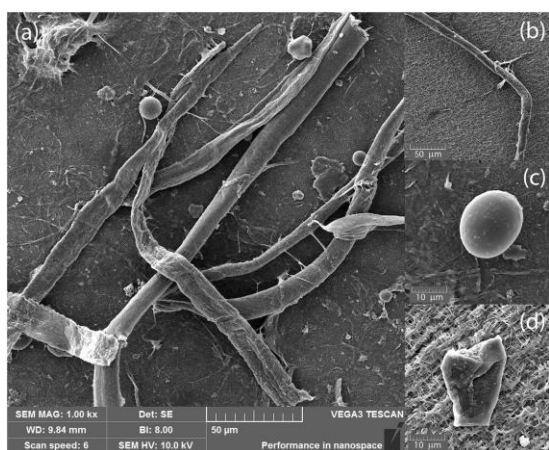
1.3 Mikroplasty a nanoplasty v českých vodách a zastoupení textilních zdrojů

Tyto částice se vyskytují již po celé planetě v povrchových i podzemních vodách, sladkých i slaných a jejich přítomnost byla prokázána i v arktickém sněhu [11]. Díky tomu se vyskytují i v půdách, ve vzduchu a potažmo tedy v potravním řetězci. Je velmi komplikované provádět analýzy těchto částic, neboť se ve vzorcích vod mísí se zbytky živočišných a rostlinných schránek a tento organický materiál resp. přírodní polymery se těžce rozlišují od polymerních částic uměle připravených. Velmi efektivní metodiku analýzy mikroplastů ve vodách vyvinula česká skupina z AVČR a VŠCHT [12]. Jejich metoda využívá filtraci na hliníkovém filtru, aby nedocházelo k interferenci plastového filtru se zachycenými mikroplasty. Druhý krok analytické metody představuje využití oxidace organických částic (tj. zbytků schránek rostlin a živočichů) pomocí peroxidu vodíku [13] a dále je to vysušení filtru při 30°C, aby nedocházelo k rušení signálu infračervené spektroskopie vodou. Díky této metodě už dnes víme, že mikroplasty jsou přítomny ve všech vodách včetně upravených pitných vod, které jsou rozváděny do městského řádu a tedy každý z nás konzumuje částice mikroplastů obsažené ve vodě nebo potravinách.



Tabulka 2: Kvantifikace mikroplastů [L^{-1}] ve 3 náhodných českých vodních zdrojích. První z nich je Želivka (zásobující cca 1,2 mil. obyvatel ČR pitnou vodou), druhým zdrojem je nejmenovaná úpravna vody u malého vodního zdroje (s krátkou dobou zádrže) poblíž oblasti s větší průmyslovou aktivitou a třetím zdrojem je řeka protékající průmyslovou oblastí [12].

Úpravna 1		Úpravna 2		Úpravna 3		
Surová voda	Po úpravě	Surová voda	Po úpravě	Surová voda	Po úpravě	
Den 1	1436 ± 60	434 ± 56	1830 ± 195	418 ± 44	3305 ± 111	605 ± 35
Den 2	1478 ± 87	442 ± 57	1835 ± 110	266 ± 21	4179 ± 470	659 ± 23
Den 3	1504 ± 14	453 ± 43	1772 ± 112	330 ± 13	3331 ± 171	622 ± 41
Průměr	1473 ± 34	443 ± 10	1812 ± 35	338 ± 76	3605 ± 497	628 ± 28
Minimum	1383	369	1648	243	3123	562
Maximum	1575	485	2040	466	4464	684



Obrázek 2: Vlevo - SEM fotka mikroplastů odebraných ve vodní nádrži Želivka, Vpravo - Statistické zastoupení různých tvarů mikroplastů [12].

1.4 Chemické složení a zdravotní závadnost nanoplastů a mikroplastů

Ze studie [12] je patrné, že mikroplasty obsažené v současných českých vodách pocházejí především z obalových materiálů a z plastů využívaných např. ve stavebnictví o několik desítek let zpět (z polystyrenu apod.). Vzhledem k tendenci využívání plastů vzrůstající od 70.let 20.století geometrickou řadou, lze očekávat značné zvyšování koncentrace mikroplastů ve všech vodách. Protože není prokázán dlouhodobý vliv na zdraví člověka, ale protože je evidentní, že se nejedná o přírodní složku vod, je přinejmenším vhodné začít s prevencí a odstraňováním mikroplastů z vod směřujících ke koncovému uživateli.

Státní Zdravotní Ústav vydal 5.9.2018 prohlášení o nezávadnosti mikroplastů [14]. Dosud však není klinicky prokázán dlouhodobý vliv konzumování mikroplastů na zdraví člověka. Toto prohlášení bylo vydáno 14 dní po publikaci výše uvedeného článku o obsahu mikroplastů v českých vodách, takže není podloženo žádnou konkrétní studií.

Stejně tak se o nezávadnosti mikroplastů a nanoplastů vyjádřila Světová Zdravotnická Organizace (WHO) a to 22.8.2019 [6], taktéž bez jakéhokoliv podkladu klinickou studií.

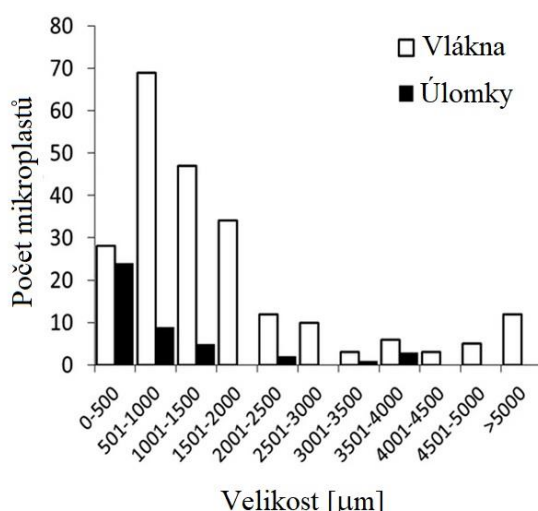
Jeden z možných dopadů na organismus při konzumaci mikroplastů, který je dnes popisován v četných publikacích (viz dále), je odvozen od jejich schopnosti sorbovat další chemické látky vyskytující se ve vodách jako jsou „perzistentní organické polutanty“ (POPs – tedy pesticidy, zbytky

barev, laků, teplonosných médií, vedlejší produkty chemických výroby), zbytky hormonů (antikoncepce, antihistaminika, antidepresiva) a další zdraví závadné látky (těžké kovy, patogeny adal.). Tyto látky se s konzumací mikroplastů (v pitných vodách) dostávají do lidského těla a je potvrzena jejich kumulace v lidském organismu. Problém je, že i pokud bychom vyčistili pitné vody od mikroplastů, stejně se mikroplasty do lidského těla dostanou skrze konzumaci živočišných produktů. To je způsobeno konzumací mikroplastů rybami a dalšími nejen vodními živočichy a tedy přecházením mikroplastů do potravinového řetězce.

Jedním z nejznámějších příkladů nejnebezpečnějších kontaminantů jsou polychlorované bifenyly (dibenzodioxiny, dibenzofurany), které se v Čechách nepoužívají ani nevyrábí od roku 1984, a přesto jsou dodnes (2021) detekovány v mateřském mléce českých rodiček [15].

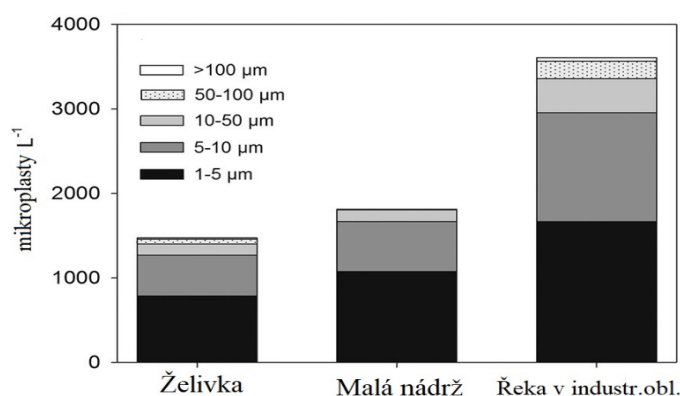
Co se týče mikroplastů, tak se ukazuje, že jsou z větší části zase vylučovány trávicím traktem [6].

61,2%	polyamid 6
10,2%	polyethylentereftalát
10,2%	polyester
4,1%	fenolové pryskyřice
4,1%	polyethylen
4,1%	polypropylen
4,1%	viskóza
2,0%	polyamidové pryskyřice
2,0%	polyethylen (LDPE)



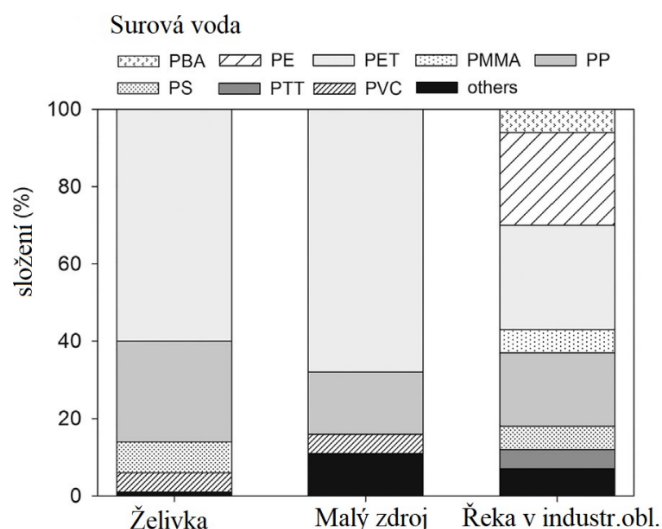
Tabulka 3, Obrázek 3: Složení, velikost, počet a tvar mikroplastů a nanoplastů odebraných z žaludku 10 různých mořských savců (včetně velryb) žijících na v okolí britského pobřeží. Z obr. je evidentní, že vlákna tvoří většinu složení mikroplastů a to jsou přítomny částečně i ve fragmentech [16].

Naproti tomu nanoplasty přinášejí zdravotní rizika mnohem závažnější, neboť v jejich případě je prokázána penetrace mezibuněčnými prostory a jejich schopnost zařadit se do stavby buněčné membrány [17]. Tyto částice (konkrétně polystyrenové nanoplasty) již byly prokázány např. ve slezině, žlučníku i v mozku kaprovitých ryb (Dánio pruhované) [18] a jsou schopné ovlivnit reprodukční cyklus u malých korýšů (perlooček, pozorováno u Dafnie). Jedná se o jednu z nejvýznamnějších skupin planktonních živočichů. Plankton je začátkem potravního řetězce vodních tvorů a především produkuje 50% veškerého kyslíku na Zemi [19].



Obrázek 4: Poměr velikostí mikroplastů v českých vodních zdrojích [12].





Obrázek 5 Složení mikroplastů v surové vodě v náhodně vybraných zdrojích v ČR. Legenda: PBA – polybutylakrylát, PE – polyetylen, PET – polyethyltereftalát, PMMA – polymethylmetakrylát, PP – polypropylen, PS – polystyren, PTT – polytrimethyltereftalát, PVC – polyvinylchlorid, others – ostatní materiály (<5%, PAM - polyakrylamid) [12].

polyetylen	polyester	polyamid
oxidovaný polyetylen	akryláty/polyuretany/glazura	polyvinylchlorid
chlorovaný polyetylen	polychloropren	chem.modifikovaná celulóza
polypropylen	kyselina polymléčná	polyimid
polystyren	polykaprolakton	guma 3 (ethylen-propylen-dien)
polykarbonát	ethylvinylacetát	guma 1
		nitrilová guma

Tabulka 4 Složení mikroplastů v arktickém a alpském sněhu (ve švýcarských alpách a v okolí průmyslových měst jako jsou Brémy). Koncentrace mikroplastů v arktickém sněhu je podstatně menší, nicméně složení je podobné. „Guma 1“ představuje gumu užívanou pro izolaci střech, „guma 3“ zase těsnící gumu [11].

1.5 Mikroplasty a nanoplasty uvolňované z textílií

Jak již bylo uvedeno výše (kap. 1.2), textilní materiály tvoří 35% veškerých mikroplastů v oceánech a představují tudíž nejvyšší podíl zdroje mikroplastů. V tomto případě jsou mikroplasty a nanoplasty zastoupeny úlomky vláken. Tyto úlomky vznikají jak při výrobě textilních materiálů, tak při jejich aplikaci a především při jejich udržování (praní, sušení) a v neposlední řadě jejich opotřebením, recyklací a deponováním. Mikroplasty jsou při analýzách tvarově rozlišovány na vlákna, kulovité částice a fragmenty. Ve skutečnosti jsou textilní zdroje mikroplastů zastoupeny i v těchto fragmentech.

Jak je uvedeno výše, bohužel se ukazuje, že např. i recyklace PET lahví na výrobu fleecových materiálů (svetry, mikiny), produkuje při výrobě jediného kusu desítky tisíc mikroplastů – tedy mikrovláken a jiných fragmentů [20].

Ve stejné studii [20] bylo ukázáno, že při praní textilních materiálů v domácnosti se těchto částic uvolní přibližně 50,6 – 1180 kg/100.000 obyvatel/rok. To znamená, že pokud počítáme účinnost



odstranění mikroplastů (resp. mikrovláken) čističkou odpadních vod (ČOV) 95%, pak se do životního prostředí uvolní těchto částic každoročně 2,53 – 59 kg/100.000 obyvatele/rok. Ve skutečnosti však dle studie provedené na českých úpravárnách vody se ukazuje, že účinnost odstranění mikroplastů na ČOV se pohybuje maximálně do 70% [12] – to tedy představuje únik mikroplastů do životního prostředí v množství 3,43 – 80 kg/100.000 obyvatel/rok.

Na základě 10 letého screeningu čističek odpadních vod a úpraven vody bylo statisticky zjištěno, že odstranění mikroplastů u standardních úpraven využívajících sedimentaci a koagulaci se pohybuje mezi 1,8 a 54,5%. Při zvýšeném množství flokulantu až 62%. Pokud jsou zapojeny další sekundární technologie (membránové bioreaktory), a terciární (reverzní osmóza), pak je to až 100% [21].

1.6 Prevence kontaminování vod mikroplasty a nanoplasty

Ideální metodu pro zabránění dalšímu narůstání koncentrace mikroplastů a nanoplastů v životním prostředí by představovalo maximálně omezit používání plastových materiálů. K tomu bohužel ještě ani ve vyspělých státech stále nedochází. Jak je ale uvedeno v kapitole 1.5, bohužel i při recyklaci plastů dochází k produkci mikroplastů. Takže i recyklace má svá úskalí.

Druhým velmi účinným krokem by bylo zabránit uvolňování mikroplastů do životního prostředí. K tomu patří především zabránit skládkování plastových materiálů, k čemuž již vyspělé státy aktivně přistoupily tříděním odpadu, ovšem v rozvojových zemích k tomu bohužel ještě nedochází a stále tak pokračuje nová kontaminace vod.

K dalšímu ideálnímu kroku patří zachytávání plastových materiálů, které již v současnosti tvoří v oceánech ostrovy plastů. Největší z nich, známý jako „Great Pacific Garbage Patch“ (GPGP) má rozlohu 1,6 milionů km² a je tedy větší než rozloha Francie, Španělska a Německa dohromady a nachází se v Tichém oceánu mezi Kalifornií (západním pobřežím USA) a Havajskými ostrovy. K jeho likvidaci již přistoupila dobrovolnická organizace Ocean Cleanup a s podporou řady investorů sestavila plavidla a zařízení pro záchyt plastů (makroplastů a megaplastů) z hladiny oceánů (cca do 3 m hloubky) a cca 1000 řek po celém světě [22].

Jak již bylo zmíněno v kapitole 1.2, jedním z důležitých kroků je zabránit vývozu plastového odpadu z EU do rozvojových zemí, kde je zpracováván v ilegálních továrnách. Většinu těchto doporučení již vydala EASAC (Expertní Rada Evropských Akademií) [10].

1.7 Současné metody separace mikroplastů a nanoplastů z vod vs. navrhované metody

Dalším ideálním krokem by bylo zabránit uvolňování mikroplastů např. z domácností a to např. vestavěným filtrem na výstupu odpadní vody - nejen z praček. K tomu přispěla a přispívá autorova výzkumná skupina vývojem nanovlákného filtru, jednorázově použitelným pro dlouhodobý záchyt na výstupu z pračky a odpadní vody. Stejně tak autorova výzkumná skupina vyvíjí nanovlákný filtr pro záchyt mikroplastů z pitné vody a to na principu konvice Brita.

V neposlední řadě je v současné době více než vhodná metoda záchytu mikroplastů a nanoplastů průmyslovými membránovými jednotkami využitými při úpravě pitných a odpadních a průmyslových vod. Metoda záchytu mikroplastů, dále již úlomků vláken, v membránových procesech určených pro úpravu vod, je obecně známa. Obecně se za ní považuje využití mikrofiltračních a ultrafiltračních jednotek a sorpčních materiálů typu aktivního uhlí. To, že tyto uvedené metody nemají při záchytu mikroplastů a nanoplastů 100% účinnost je ukázáno v příložených člancích dále a na základě těchto zkušeností byla navržena jiná a to 100% účinná metoda s minimálním odpadem a maximálním koncentrováním odpadních proudů a to kombinací tlakových a elektromembránových procesů.



Nedílnou součástí textilních odpadních vod jsou i textilní barviva. Jak bude vidět v příložených člancích dále, tak i tato barviva, u který je molekulová váha vyšší než 100 (Daltonů), lze 100% odstranit z odpadních vod.

1.8 Shrnutí metod pro odstraňování plastů z vod

Review [23] z března 2022 shrnuje standardní i inovativní techniky pro odstraňování mikroplastů a nanoplastů. Všechny můžeme uspořádat do níže uvedené tabulky 8.

Technologie v publikacích	Patenty a publikace	Patenty
Adsorpční	Filtrace/separace	Termální degradace
Mikrozařízení*	Fotokatalytická degradace	
Elektrokoagulace	Koagulace, flokulace, sedimentace	
Degradace pomocí mikroorganismů	Agregace mikroorganismů	
Nanovláknenné membrány	Magnetizace	
Superhydrofobní materiály**		
Umělé mokřady		

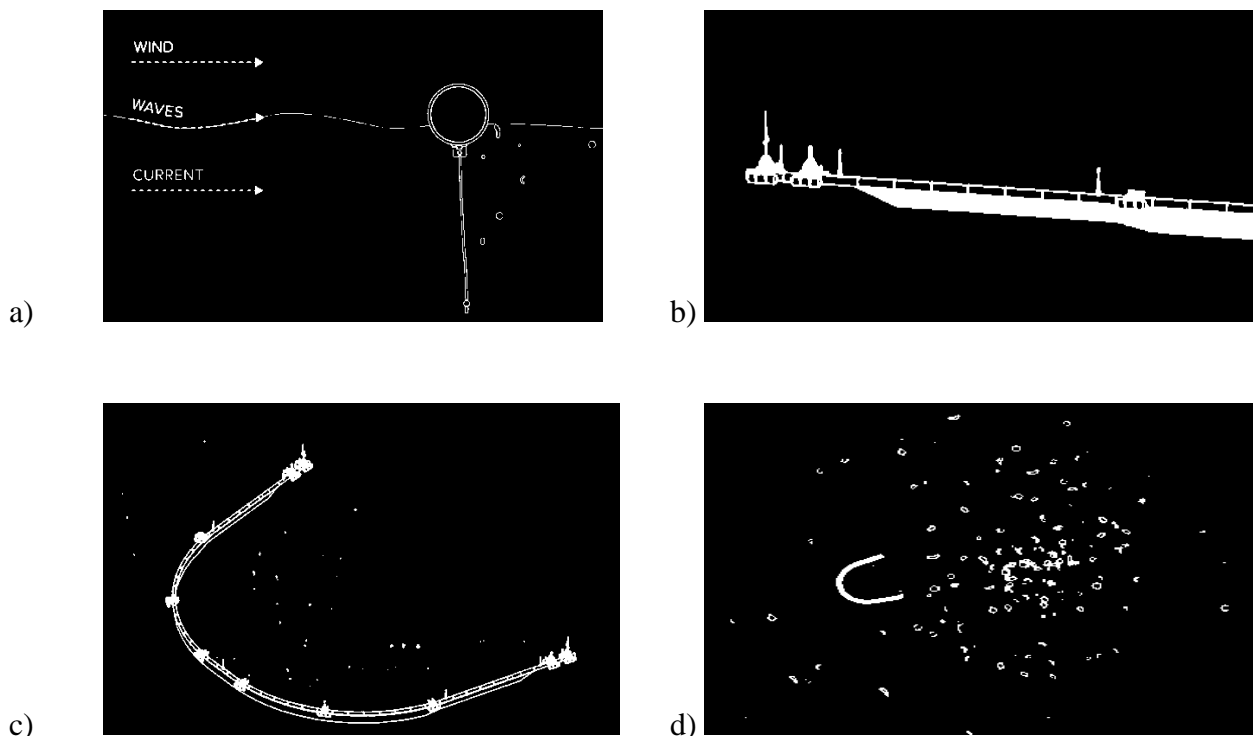
Tabulka 5 Technologie pro separaci a degradaci mikroplastů a nanoplastů rozdělená podle výskytu v publikacích, patentech.

*Mikrozařízení představuje např. magnetické částice, schopné transportovat mikroplasty na základě vloženého magnetického pole, UV záření nebo rozpadu hydroxidu vodíku. Efektivita se pohybuje mezi 10 a 77% záchytu mikroplastů.

** Superhydrofobní materiály představují například oleje (či cyklohexan), které jsou přidány do suspenze s mikroplasty a tím jsou mikroplasty (díky své přirozené hydrofobicitě) přitahovány do tohoto rozpouštědla a následně je do směsi přidán železný prášek nebo hliník funkcionalizovaný kyselinou laurovou, směs je následně zamíchána a částice odstraněny permanentním magnetem – záchyt mikroplastů se pohybuje mezi 90-100%.

Nutno ještě v tomto odstavci zmínit, že nejdůležitější je prevence kontaminace životního prostředí mikroplasty. Jednotlivé preventivní kroky se dají lehce odvodit od zdrojů mikroplastů potažmo nanoplastů, uvedených v úvodu této práce (kapitola 1.2 resp. 1.6). Další důležitý krok je ale i odstraňování do přírody již vypuštěných makroplastů. Jejich největší koncentrace je, jak již bylo taktéž uvedeno v kapitole 1.6, v Tichém oceánu (coby GPGP). Na jeho likvidaci pracuje dobrovolnická firma Ocean Cleanup, založená mladým Holanďanem Damir Slat Boyanem (16), která odstraňuje cca 50 tun plastů/den a to nejen z oceánů, ale i z řek a dalších povrchových vod. Ze sebraných plastů firma vyrábí recyklované plastové sportovní a jiné výrobky. V současnosti je tato firma sponzorována dary od amerických i dalších firem (Maersk, Coca-Cola, Microsoft, Globus a dal.) a spolupracuje s akademickou sférou [22]. Princip záchytu makroplastů je jednoduchý. Vysvětlení funkce viz obr. 16.





Obrázek 6: Systém „Ocean cleanup“ pro záchyt makroplastů z povrchové vody, především z oceánů, dle patentu NL2018882B1 [24].

a) 600 metrů dlouhý plovák se „sukénkou“ ponořenou 3 metry hluboko zajišťuje, aby neunikly větší plasty z hladiny a sukénka zachytává menší částice pod hladinou. Díky nepříliš hluboké sukénce a jemnému tlaku, který vytváří, se tak mohou systému vyhnout vodní živočichové.

b) Systém využívá 3 přirozené mořské síly: vítr, vlny a proudy. Plasty jsou unášeny především oceánskými proudy.

c) Ovšem systém je poháněn pouze větrem a vlnami. Pohybuje se tak rychleji než plasty, protože vyčnívá nad hladinu. Mořské proudy vytváří tlak na sukénku a ta přirozeně zaujímá tvar písmene U. Tím se koncentruje plast v centru jako v nálevce. „Valník“ generovaný sukénkou tak představuje stabilizační systém, který umožňuje, aby došlo k přesměrování, když se změní vítr.

d) A protože systém, stejně jako plasty, plave volně, tak je hnán směrem do míst s největší koncentrací plastů.

1.9 Textilní odpadní vody

Typický příklad složení odpadní vody velkého textilního závodu je uveden v tab. 5 a 6 níže.

V tabulce 5 je uvedena chemická analýza vod z textilní barvírny Whitelotus Textile v Nágpuru Jižním Gujaratu, v Indii. Surový materiál je v tomto případě tvořen bavlnou, vlnou a syntetickými vlákny. Voda se ve velkých textilních provozech využívá k přípravě páry a k chlazení, tedy stejným procesům jako v energetických závodech. Spotřeba surové vody v případě uvedeného reprezentativního velkého textilního závodu činí 61 – 646 L/kg textilií. Spotřeba vody se pohybuje mezi 86 – 247 L/kg (s průměrem 172 L/kg) zpracovaných textilií, tedy zhruba 17 – 50 L/m s průměrem 35 L/m textilií. Celková odpadní voda tvoří 58-81% vody surové, a to s průměrem 73% surové vody.



		červenec	září	listopad	leden	březen	květen	červenec	
		2009	2009	2009	2010	2010	2010	2010	Průměr
pH		8,00	7,84	8,21	7,65	8,21	9,24	8,25	8,20
CHSK	mg/L	1452,00	1478,00	1542,00	1620,20	1620,20	1642,80	1541,20	1556,60
BSK	mg/L	784,00	821,00	854,00	952,50	954,80	1002,40	1100,20	924,10
Barva	(Hazen)	241,00	233,00	251,00	321,20	341,20	350,20	301,20	291,30
RL	mg/L	6554,00	6454,00	6888,00	6575,00	6758,00	7414,00	7274,00	6845,30
Konduktivita	(μ S/cm)	9874,00	9784,00	10,25	9998,00	1020,00	1124,00	9874,00	7417,00
Oleje a maz	mg/L	12,50	14,50	8,25	14,50	15,45	12,50	14,50	13,20
Fluoridy	mg/L	845,00	835,00	874,00	884,00	900,00	895,00	887,00	874,30
Sírany	mg/L	821,00	811,00	898,00	900,00	941,00	915,00	854,00	877,10
Alkalinita	mg/L	658,00	644,00	724,00	828,00	500,00	671,00	670,00	670,70
Chloridy	mg/L	445,00	411,00	458,00	487,00	514,00	500,00	512,00	475,30
Tvrdość	mg/L	987,00	1000,00	1020,00	1102,00	1151,00	1202,00	1145,00	1086,70
Vápník	mg/L	543,00	556,00	580,00	712,00	721,00	765,00	743,00	660,00
Hořčík	mg/L	444,00	444,00	440,00	390,00	430,00	437,00	402,00	426,70
Fenoly	mg/L	20,50	14,60	23,50	20,60	23,40	19,90	20,50	35,80
Fosforečnany	mg/L	20,40	25,40	33,40	35,30	25,50	27,10	33,30	50,10
Křemík	mg/L	14,40	16,50	17,50	20,50	17,80	19,70	20,50	31,70
Sodík	mg/L	543,60	657,90	486,20	438,70	546,90	549,80	456,80	920,00
Měď	mg/L	2,30	1,40	3,20	1,90	2,50	2,10	2,30	2,24
Olovo	mg/L	0,40	0,50	0,80	0,40	0,80	0,70	0,80	0,63
Mangan	mg/L	2,20	1,10	2,20	2,60	3,60	1,30	2,40	2,20
Chrom	mg/L	3,40	3,70	1,50	3,70	4,60	4,80	4,80	3,79

Tabulka 6: Chemická analýza vody v případě velkého textilního závodu Whitelotus Textile v Nágpuru v Jižním Gujaratu, Indii a to konkrétně analýza vod z barvírny. CHSK – chemická spotřeba kyslíku, BSK – biologická spotřeba kyslíku (5 dní), barva – kobalto-platinová hazenova stupnice pro odpadní vody, RL – rozpuštěné látky (adekvátní TDS – total dissolved solids) [25].

Výše uvedené souhlasí s množstvím vody využitě v mokřých procesech. Z těchto mokřých procesů je barvení vhodným reprezentativním vzorkem, protože barvení záleží na použitých vláknech a potažmo chemikáliích. K tomu se využívají enzymy, kyseliny, alkálie, chloridy, peroxidy a konečně samotná barviva (kypová barviva, sirná, kovové komplexy apod.) [25].

V následující tab.6 je uvedeno složení vody produkované malým textilním závodem (Altaf Textiles, Nágpur, Indie). Ve srovnání s velkým textilním závodem, který obsahuje i barvírnu a je uvedený v tab.5, je zřejmé, že např. koncentrace těžkých kovů je v malém závodě několikanásobně nižší. Stejně tak co se týče CHSK, které je v případě barvírny dvakrát nižší. Hodnota CHSK zahrnuje právě i mikroplasty a nanoplasty. Z těchto analýz, které ukazují, že jak malé, tak velké textilní závody produkují vody s velmi vysokým CHSK a koncentrací těžkých kovů, je tedy evidentní, že čištění vod membránovými technologiemi je nevyhnutelné a pro dosažení uspokojivé kvality vody je vysoce žádoucí. V případě využití jiných technologií by jejich portfolio muselo být tak široké, že by se ani v investičních nákladech nevyplatilo, natož tedy v provozních nákladech.



		I.směna	II.směna	III.směna	24h směs
Teplota	(°C)	20±2	25±3	26±4	25±4
Barva	Hazen	830±110	790±130	840±170	820±180
Konduktivita	(µS/cm)	3.96±0.24	4.08±0.34	3.99±0.38	4.01±0.32
pH		9.5±0.6	9.4±0.7	9.6±0.5	9.5±0.6
Celková alkalinita	(mg/L)	1430±50	1420±40	1440±60	1430±60
RL	(mg/L)	5070±268	5182±476	5098±362	5116±358
NL	(mg/L)	460±114	520±156	438±178	472±148
Amonikální dusík	(mg/L)	5.0±0.2	6.1±0.3	7.3±0.4	6.1±0.2
Celk. dusík (Kjehldahl)	(mg/L)	13.9±0.3	18.0±0.6	18.9±0.4	16.7±0.5
Dusík dusičnanový	(mg/L)	4.8±0.2	5.0±0.2	5.8±0.3	5.1±0.2
Chloridy	(mg/L)	586±92	660±134	838±126	690±116
Siřičitany	(mg/L)	136±44	158±48	202±22	166±38
Fosforečnany	(mg/L)	10.4±0.8	10.1±0.7	10.9±0.9	10.5±0.8
CHSK	(mg/L)	714±98	770±112	798±104	760±102
BSK _{5d}	(mg/L)	198±42	225±45	220±65	215±50
Sodík	(mg/L)	718±32	774±24	848±22	778±24
Draslík	(mg/L)	6.8±0.2	7.6±0.2	8.1±0.3	7.3
Procenta sodíku	(mg/L)	56.6±2.8	64.2±3.1	66.1±2.6	62.1±2.7
Těžké kovy					
Železo	(mg/L)	3.57±0.07	4.74±0.10	4.91±0.12	4.3
Olovo	(mg/L)	0.04±0.01	0.02±0.01	0.05±0.01	0.03
Měď	(mg/L)	0.34±0.02	0.29±0.03	0.38±0.02	0.34
Nikl	(mg/L)	0.13±0.01	0.10±0.01	0.15±0.01	0.13
Mangan	(mg/L)	0.10±0.01	0.09±0.01	0.13±0.01	0.11
Chrom	(mg/L)	0.07±0.01	0.04±0.01	0.08±0.01	0.05

Tabulka 7: Chemické složení odpadní vody z malého textilního provozu Altaf Textiles v Nágpuru v Indii. RL – rozpuštěné látky (adekvátní TDS – total dissolved salts), NL – nerozpuštěné látky (adekvátní TSS – total suspended solids), CHSK – chemická spotřeba kyslíku, BSK – biologická spotřeba kyslíku (5 dní) [26].

Z klasických technologií by bylo nutné využít klasické čiření, hrubou i jemnou filtraci a několik typů ionexových kolon (pro separaci specifických těžkých kovů), a dále kalolis pro zpracování odpadní vody a pevného odpadu. Naproti tomu membránové technologie by vyžadovaly jednoduchou sestavu (ultrafiltrace + reverzní osmóza + elektrodeionizace), která je výhodná jak z ekonomického, tak ekologického hlediska přináší nižší provozní náklady a v tomto případě i investiční náklady, její provoz je automatický a zabírá několikabésobně menší zastavěný prostor. Tento případ bude podrobněji rozebrán v následující kapitole a prvním priloženém článku.

1.10 Plasty v historickém a globálním pohledu

Pro kompletnost informací nutno ještě dodat k současnému stavu, že produkce plastů se každoročně zvyšuje. Od roku 1950 do roku 2015 se zvýšila z 2 mil.tun(Mt)/rok na 380 Mt/rok. To představuje nárůst o 18950%. Celosvětově se do roku 2015 vyprodukovalo 6300 Mt plastů (v 7/2017



to bylo 8300 Mt), z toho bylo 9 % recyklováno, 12% spáleno a 79% naakumulováno ve skládkách a v životním prostředí. Průměrný pracovní život jednoho plastového sáčku je 15 minut [27].

Co se týče špatného nakládání s plastovými odpady, které bylo zmíněno v kap. 1.6 o prevenci, pak značně vyčnívá (ve špatném slova smyslu) Východní Asie a Tichomoří (60%). Po nich je velký skok - Východní Asie (11%), Subsaharská Afrika (8,9%), Střední Východ a Severní Afrika (8,3%), Latinská Amerika a Karibik (7,2%). Evropa a Centrální Asie jsou na tom opět podstatně lépe ve srovnání s předchozími zeměmi (3,6%), ale nejlépe si vede Severní Amerika (0,9%) [28].

Co se týče recyklace plastů v Evropě, pak celkový odhadnutý průměr (v posledním statisticky zpracovaném roce 2019) činí 41% a nejlépe na tom bylo Litva (70%) a hned za ní Česká Republika (61%), Bulharsko (59%), Nizozemí (57%), Švédsko a Slovensko (53%), Španělsko (52%), Kypr (51%) a Slovinsko (50%). Nejhůře na tom naopak byla Malta (11%), Francie (27%), Irsko (28%), Rakousko (31%), Polsko (32%) a Maďarsko (33%) [29]. Je ale zřejmé, že množství produkováných plastů se v uvedených zemích značně různí.

Závěrem je nutno dodat, že i přes špatné postavení Afriky v nakládání s plasty, se najdou státy jako je Rwanda, kde je již od roku 2008 uzákoněn zákaz výroby polyethylenových obalů, které se vládě podařilo prosadit i přes stávky průmyslového sektoru. Rwanda tak patří mezi více než 40 zemí s tímto zákazem [30].

Roční produkce odpadu panenských plastů	Mt/rok
Všechny průmyslové sektory	302
Obaly	141
LD, LDPE	57
PP	55
Textil	42
PP&A vlákna	42
HDPE	40
Ostatní sektory	38
Konzumní a základní produkty	37
PET	32
Doprava	17
Aditiva	17
PS	17
PUT	16
PVC	15
Elektrina/elektronika	13
Stavebnictví	13
Další polymery	11
Strojírenství	1

Tabulka 8 Roční produkce odpadu panenských plastů celosvětově (pozn.: PP&A = polyester, polyamid a polyakryl), Z 407 Mt vyrobených panenských plastů v r. 2015 bylo 302 Mt odpadu [31].



2. State-of-the-art úpravy vod

2.1. Úprava vody obecně

Pro úpravu vody, její čištění a separace některých jejích složek se využívají fyzikálně chemické a biochemické metody. Můžeme je shrnout do metod destilace, srážení a extrakce, elektrochemických metod, metod tvorby kalů, metod sedimentačních a filtračních a metod iontovýměnných. Většina z nich dnes již byla nahrazena metodami membránovými, případně kombinovanými. Membránové technologie tedy představují state-of-the-art v úpravě průmyslové, ale i pitné a odpadní vody. Jen výjimečně se využívají jiné metody, a to většinou za účelem specifické separace (např. sorpce těžkých kovů pomocí ionexů), či pokud periferie poskytuje možnost využití odpadního tepla (destilace) nebo v případě, že provozující subjekt (nejčastěji ČOV) postrádá investiční prostředky pro membránové technologie. Provozní náklady jsou až na výjimky u membránových technologií nižší.

Pokud budeme brát Českou republiku jako vzorek východní Evropy, pak na ní lze velmi dobře demonstrovat přechod od klasických technologií pro úpravu vod na membránové technologie. O tento přechod se v české energetice zasloužil v řadě elektráren a tepláren i autor této práce. Pole úpravy vod je velmi široké a odborná veřejnost se dělí do tří základních skupin – první skupinu tvoří úprava vod pro průmyslové účely, druhou skupinu tvoří úprava pitných vod a třetí skupinu úprava odpadních vod. Do úpravy vody pro průmyslové účely spadají i energetické závody, tedy elektrárny a teplárny. K energetickým účelům je voda upravována i dalších menších závodech, kde je připravována přídavná voda pro kotle („makeup water“) a chladicí voda do chladicích věží nebo pro technologické účely. Do menších závodů patří např. pekárny (vývoj páry pro ohřátí pecí), pivovary (vaření chmele a chlazení mladiny) a právě textilní závody (ohřívání a chlazení vody do tepelných výměníků coby součásti barvicích strojů) a dalších malé závody (automotive, výroba elektroniky, atp.). Nehledě na to, jaký je zdroj vody, tyto závody vždy potřebují finální produkt té nejvyšší kvality, aby nedocházelo ke korozi a úsadám v kotlích, kondenzátorech, na turbínách, v chladicích věžích a aby byl chráněn celý energetický systém včetně uzavřených smyček. Lze jinými slovy říci, že toto pole úpravy vod zahrnuje i další dvě uvedené skupiny (vodu pitnou i vodu odpadní). Proto dále již bude pracováno právě s vodou pro energetické účely a na něm budou ilustrovány jak technické, tak ekonomické, tak ekologické a další aspekty membránových technologií.

2.2. Charakteristika vod v textilních závodech

Jak bylo ukázáno výše (kapitola 1.8) a v předchozím odstavci (2.1), textilní závody vyžadují jednak vodu technologickou, a jednak vodu pro energetické účely. Technologická voda činí 13% celkové spotřeby vody v pletárnách, 9% celkové spotřeby vody v tkalcovnách, 6% spotřeby vody v přádelnách, 16% v barvárnách, 38% v bělárnách a 8% na potisk. Voda pro energetické účely činí 14% pro provoz parních kotlů a 9% na chlazení a další operace (sušení apod.). Celková denní spotřeba vody ve středně velkém až velkém textilním závodu se pohybuje kolem 50 m³. Voda se v moderních textilních provozech recykluje – např. chladicí voda z tryskových barvicích strojů se dá využít jako procesní horká oplachová voda pro jemné barvení nebo přípravných barvicích zařízeních (jako příklad posloužila tato technologie v textilním závodu Komal Textfab) [32].

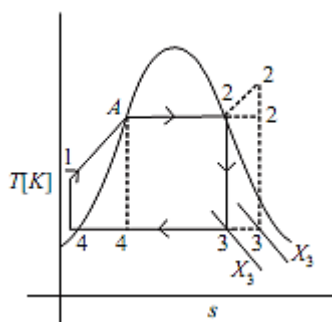


Spotřeba vody	minimum [L/kg]	medián [L/kg]	maximum [L/kg]
Vlna	111	285	658
Tkaniny	5	113	508
Pleteniny	20	83	377
Koberce	8	47	163
Nitě	3	100	558
Netkanky	3	40	83
Plsti	33	213	933

Obrázek 7: Průměrná, minimální a maximální spotřeba surové vody na zpracování 1 kg textilního materiálu [32].

2.3. Důvod úpravy vody

Vodou pro energetické účely je především tzv. přídavná voda pro kotle (v angl. „make-up water“). Každá elektrárna (tepelná, jaderná, plynová či paroplynová) pracuje na principu parního stroje a pro produkci elektřiny potřebujeme produkovat z kapalné vody páru. Práci ideálního média popisuje Carnotův cyklus a v případě reálného média a dalšího tzv. „přihřívání páry“ před konáním práce ještě lépe aproximuje Clausius-Rankinův cyklus [33]. Stejně tak každý provoz (včetně textilního), využívající ohřev některého z výrobních procesů, vyžaduje produkci páry v parních kotlích. Na základě českých standardů je hlavním požadavkem pro kvalitu přídavné vody pro kotle norma ČSN 07-7401 a to pro středotlaké a nízkotlaké kotle a ČSN 07-7403 pro vysokotlaké kotle (nad 8 MPa). Stěžejní hodnotou v těchto normách je konduktivita přídavné vody pro kotle. Tato hodnota totiž nepřímo určuje obsah rozpuštěných látek (solí i plynů). Odfiltrování nerozpuštěných látek je samozřejmostí ještě před odsolením a odplyněním. Voda přídavná představuje doplnění vodní hladiny kotle, což znamená, že v elektrárenských provozech je cca 97% vody a v teplárenských provozech cca 50% vody recyklováno (úniky jsou větší vzhledem k rozvodu vody ke koncovým uživatelům) [34]. A protože se tedy voda v kotli odpařuje a po vykonání práce kondenzuje – ovšem nikoli kvantitativně, pak dochází k jejímu zahušťování. To způsobuje nárůst úsad v kotli a vyšší procento koroze.



Obrázek 8: Carnotův a Clausius-Rankinův pracovní cyklus vody v T-s diagramu („s“ - entropie). S přihříváním páry je Carnotův cyk. A - 2'' - 3' - 4'' - A (čtverec) a Rankinův 1 - A - 2 - 2' - 3' - 4 - 1. Je evidentní, že Carnotův cyklus vyžaduje kompresor, kdežto Rankinův pouze čerpadlo napájecí vody [33].

Úsady a koroze při vysokých tlacích a teplotách progradují velice rychle a snižují výkon kotle a jsou nebezpečné pro provoz celého soustrojí - např. při špatné úpravě vody může dojít k tzv. „přestřiku“ kotelní vody na turbínu a jediná kapka vody vynesena na povrch turbíny může způsobit



její vychýlení a kolaps celého soustrojí (pozn. turbína je usazována s přesností na tisícinu milimetru). Cena turbíny o výkonu 12 MWe se pohybuje kolem 1 milionu Euro. Je tedy nutné, aby přídavná voda byla téměř „teoretickou vodou,“ tedy absolutně čistou H₂O, která má konduktivitu 0,056 μS/cm resp. rezistivitu 18 MΩ/cm (při 25°C) [35].

Z předchozích odstavců je jasné, že voda upravovaná v energetice představuje nejvyšší dosažitelnou kvalitu čištění, a proto bude nadále pracováno už pouze s úpravou vody pro energetické účely. Již zmíněné české normy stanovují konduktivitu přídavné vody pro kotle nad 8 MPa v hodnotě 0,2 μS/cm (běžná hodnota destilované vody je 4 μS/cm a např. kvalita permeátu z reverzní osmózy je 2 μS/cm) [36] a evropská norma VGB – R- 450 Le stanovuje dokonce 0,1 μS/cm (což už je krůček od absolutně čisté vody). Naproti tomu konduktivita pitné vody se pohybuje okolo cca 300 μS/cm a co se týče čištění odpadních vod, zde se jedná spíše o procesy biochemické a procesy s tvorbou aktivovaného kalu.

V energetice se pracuje i s jinými okruhy vod – je to například chladicí okruh, který zvyšuje účinnost celého systému (viz obr. 7 – Carnotův cyklus). Co se týče chladicí vody, pak se jedná o vodu odebíranou z vodoteče (řeky, studny, nádrže), která se však víceméně neupravuje (pouze v případě recyklace v oblastech s nedostatkem vody), a co do objemu představuje cca 60 násobek objemu kondenzované páry z turbíny (na základě entalpické bilance, která je popsána v příloženém článku). Tímto typem vody se také nadále zabývat nebudeme.

Další typy vod představují tzv. „odluhy“ z kotlů (v angličtině resp. příloženém článku označen jako „continuous blowdown,“ tj. kontinuální odpouštění koncentrovaných disociovaných látek ventilem z hladiny kotle v objemu 4-8% přídavné vody; tj. jednotky t/h) a tzv. „odkaly“ z kotlů („bottom blowdown,“ tj. pravidelné odpouštění rzi, pevných nečistot přinesených z potrubí v systému a dalších kalů a to ventilem ze dna kotle, na cca 4 vteřiny 1x za směnu, pro 10 bar a 40 mm krk s rychlostí cca 6,2 kg/s; tzn. max. jednotky t/týden) [33,34]. Dále to jsou směsné odpadní vody z různých vypírek nebo číření, ale toto jsou vše velmi specifické vody, jejichž množství je ve srovnání s technologickou vodou a vodou pro ohřev či chlazení zanedbatelné a většinou jsou tyto vody smíseny, neutralizovány a odváděny do kanalizace, případně jsou zpracovány reverzní osmózou. Studie zpracování těchto vod elektrodialýzou představuje výstup mé práce a je podrobně rozebrána a popsána na pilotních testech provedených v českých elektrárnách (Elektrárna Hodonín, ČEZ a.s.).

2.4. Klasické technologie úpravy vod

Jako klasické technologie jsou odbornou veřejností chápány ionexové kolony, které navazují na jemnou filtraci pomocí pískových filtrů a aktivního uhlí, ta na číření pomocí flokulantů a koagulantů ve spirátoru, a ta na hrubou filtraci pomocí sít a česlí. Filtraci a číření nelze nahradit ani technicky, ani ekonomicky [34], ale ionexové technologie, které slouží k hluboké demineralizaci vody, lze kompletně nahradit membránovými technologiemi.

2.5. Membránové technologie úpravy vod

Membránové technologie – tlakové (mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace a reverzní osmóza či přímá osmóza) a elektromembránové (elektrodialýza, elektrodeionizace, kapacitní deionizace) lze s velkou výhodou tzv. stavebnicově sestavovat tak jak je pro daný závod potřeba. Podrobná schémata několika základních variant jsou popsána v příloženém článku (kap. 2.7).

2.6. Technické a ekonomické benefity membránových technologií

Srovnání membránových procesů s klasickými technologiemi je hrubě nastíněno v níže příložené publikaci z recenzovaného českého žurnálu All for power (kap. 2.7). Detailně a se všemi parametry a kalkulacemi, o kterých se dosud pouze mluvilo, ale neexistovala konkrétní literatura, zabývá právě



přiložená publikace autora (viz kap. 2.6), kde jsou provedeny investiční a provozní kalkulace a jsou prezentována data naměřená na membránových technologiích vs. klasických technologiích v reálném provozu, tedy při dlouhodobých testech proveditelnosti na pilotních membránových jednotkách.

2.7. Příložený článek

[1]Marek, J., State-of-the-Art Water Treatment in Czech Power Sector: Industry-Proven Case Studies Showing Economic and Technical Benefits of Membrane and Other Novel Technologies for Each Particular Water Cycle. J. Membr. 2021, vol. 11, p.98. <https://doi.org/10.3390/membranes11020098>

Přínosem tohoto článku jsou všechny uvedené metody, navržené pilotní jednotky, získané provozní hodnoty, ekonomické porovnání se stávajícími technologiemi - představující jasně dané hodnoty a technologie a článek shrnuje několik let práce, neboť každý pilotní test představoval několik měsíců až let příprav, spolupráce s personálem v elektrárnách, přesvědčení technických, manažerských i ekonomických pracovníků elektráren, že technologie je bezpečná, a že pilotní test je ukázkou ekonomického, ekologického, automatického fungování v průmyslovém měřítku. Žádné z hodnot provozních a investičních nákladů a porovnání nákladů různých dodavatelů, které bylo dodatečně na vyžádání revize článku, nebylo dosud nikde takto otevřeně publikováno a pouze se soudilo na základě pracovních tlaků a spotřeby elektřiny, že membránové technologie jsou výhodné, ale nevědělo se přesně o kolik a zde jsou konkrétní hodnoty do nejmenších detailů (včetně retenčních nádob, konkrétního MaR – tj. měření a regulace, SW, HW, se vzdáleným přístupem, předřazených filtrů, konkrétních membránových modulů, housingů, protrubkování, CIP („cleaning in place“ – tj. pravidelné odstávky), člověkohodin obsluhy a administrativy s provozem jednotek, administrací odpadů atd. atd.) s reálnými jednotkami, nikoli pouze odhadnuté na základě pracovního tlaku a ceny elektřiny, ale skutečně kompletní, s několikaměsíčním provozním ověřením v daném závodu a úspornými opatřeními, které nejsou ani v praxi běžné (např. možnost úplného uzavření odluhu kotlů při využití EDI na úpravu přídavné vody pro kotle).

A jedním ze stěžejních výsledků je právě odstranění nanoplastů pomocí reverzní osmózy. To bylo ověřeno při pilotním testu v Temelíně, kde nanoplasty přinášely problém zanášení ventilů v sekundárním okruhu na druhém bloku. Pomocí jejich vlastních ionexových technologií k této separaci nedocházelo. Zároveň je zde ukázáno, že ultrafiltrační jednotky odstraňují spolehlivě pouze mikroplasty a na záchyt nanoplastů nemají v podstatě žádný efekt, i když byly použity moduly s garantovaným průměrem pórů 50 nm.

Role autora byla výzkumný inženýr a projektový manažer – částečně pro firmu MemBrain s.r.o. a částečně na vlastní IČO pro firmu ČEZ a.s. Příložený článek detailně mapuje reál české energetiky z hlediska stávajících technologií a jeho hlavním přínosem je shrnutí autorem provedených pilotních testů membránových technologií s konkrétními hodnotami finančními i technickými a benefitů těchto technologií v ekologické sféře. Takovéto hodnoty doposud v jiném článku nebyly publikovány a nejsou dohledatelné ani na webových stránkách firem zabývajících se úpravou vody. Autor je jediným autorem, poděkování na konci článku však patří mnoha kolegům z technického úseku, kteří zajišťovali spojení pilotní jednotky s provozovaným systémem dané elektrárny či teplárny, elektroinstalaci všech jednotek, pravidelný odběr vzorků či protrubkování nebo instalaci systému.

2.8. Populárně-vědecký článek

Jedná se o publikaci výše uvedených výsledků ve vědecko-populární formě v recenzovaném energetickém periodiku All for Power.

[2]Marek, J. Ve Světě běžně používané membránové procesy úpravy vod v České energetice místo zatím nenašly; All for Power: Karlín, Czech Republic, 2012; Vol. 1, pp. 122–124. <http://old.allforpower.cz/UserFiles/files/2011/membrain.pdf>



3. Využití tlakových membránových procesů pro záchyt nanoplastů a mikroplastů

3.8 Teorie tlakových membránových procesů vs. reálný provoz

Název mikroplasty a nanoplasty často mylně vyvolává dojem, že je možné tyto částice filtrovat tlakovými membránovými jednotkami s adekvátním názvem – tedy mikroplasty mikrofiltrací, a nanoplasty nanofiltrací resp. ultrafiltrací. Ve skutečnosti tomu tak není, ač na webových stránkách dnes již nesčetného množství firem po celém světě, můžeme nalézt, že mají nástroje pro separaci mikroplastů – a míní tím mikrofiltraci [37], v lepším případě ultrafiltraci. Ani ultrafiltrace však není schopná odstranit mikroplasty kompletně [38].

Jak vyplynulo z testu ultrafiltračních jednotek a reverzní osmózy v Jaderné Elektrárně Temelín v prvním příloženém článku (kap. 2.7 resp. [1]), realita separace konkrétních částic je však jiná a tedy tato reklama většiny firem zabývajících se úpravou vody, je klamavá.

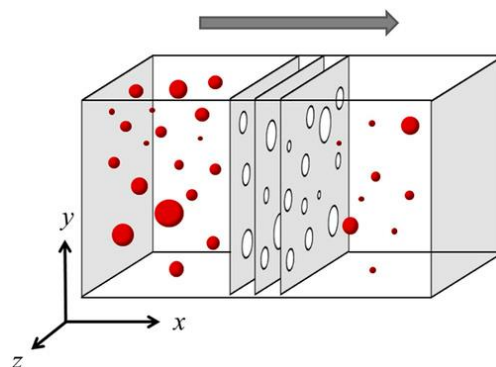
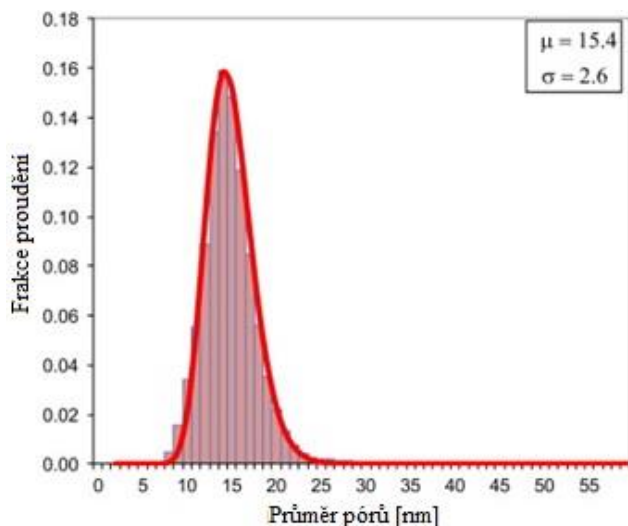
Stejně tak co se týče o nanoplastů, nelze se spolehnout na ultrafiltraci, ač má deklarovaný průměr pórů od 2 nanometrů. To bylo prokázáno při uvedeném pilotním testu v JETE s ultrafiltrační jednotkou o kapacitě 2 m³/hod na reálné provozní vodě (napájecí voda pro sekundární okruh druhého bloku).

Je třeba si uvědomit, že distribuce průměrů pórů však nikdy nemá ostrý profil. To znamená, že pro membrány, které mají garantovaný průměr pórů x nm, platí, že číslo x představuje ze statistického hlediska modus. V membráně lze tedy očekávat rozptyl průměru pórů o jednotky nanometrů co se týče mediánu a o desítky nanometrů co se týče dalších kvantilů, které však v malém procentu mohou sahat až do stovek nanometrů. To už samozřejmě umožňuje filtrovaným částicím proniknout do permeátu. Takže v případě modulů s deklarovaným průměrem pórů např. 50 nm může permeát obsahovat i částice podstatně větší. Procento těchto částic je sice mizivé, nicméně jsou aplikace, včetně výše zmíněného pilotního testu v JETE, kde je i malý průnik těchto částic nežádoucí. V případě JETE docházelo k dlouhodobému malému průniku těchto částic, které se následně zachytávaly ve ventilech sekundárního okruhu a během několika let je zcela vyřadili z provozu. Stejně tak v případě záchytu mikroplastů a nanoplastů je kýmženo zachytit pokud možno 100%, neboť takové technologie jsou na trhu již k dispozici a tuto efektivitu poskytují. Kontaminace naší planety se děje právě těmito malými frakcemi.

Řešením jsou tedy neporézní membrány, které poskytují permeát skrze hydrofilní membránu, v jejímž případě však již nelze mluvit o porézní struktuře.

Výše zmíněná nanofiltrace je kromě nerozpuštěných částic sice schopná zachytávat i vícevalentní ionty, ale proto, že využívá nabitě membrány (většinou se záporným nábojem, tj. např. se sulfoskupinami). Jinak se ale stále jedná o porézní membránu.





Obrázek 9: Vpravo grafická ilustrace použitého modelu pro predikci velikosti částic v permeátu [39]. Vlevo příklad ultrafiltračního membránového modulu s deklarovaným průměrem pórů 15 nm [40]. Modus (s průtokovým podílem 0,16) je v tomto případě 15 nm, zatímco medián (s průtokovým podílem) se pohybuje od 10 do 20 nm a malý kvantil dosahuje až 25 nm.

Mezi tlakové procesy patří ale i reverzní osmóza, kde již nemůžeme hovořit o porézních membránách, neboť průměr jejich pórů je cca 0,5 nm, což však představuje velikost některých větších molekul (skrze reverzně-osmotické membrány projdou molekuly s molekulovou vahou do cca 100 Daltonů, větší už nikoli) [36]. A právě reverzně-osmotická membrána byla s úspěchem otestována na kvantitativní záchyt veškerých nerozpuštěných částí v JETE. Její kapacita byla 2 m³/h a instalována byla celkem po dobu 6 měsíců, čímž se prokázala její provozuschopnost a dlouhodobá spolehlivost.

3.9 Provozní problémy způsobované mikroplasty a nanoplasty

Jak již bylo zmíněno výše (v prvním příloženém článku [1] a v desetiletém screeningu odstraňování mikroplastů z vod klasickými technologiemi [21]), tak technické problémy způsobované mikroplasty a nanoplasty se vyskytovaly již o mnoho let dříve, než začal být problém mikroplastů ve vodě řešen WHO a vědeckou veřejností.

Na základě případu prof. Matějky z VŠCHT Praha, který jako první otestoval elektrodeionizace pro průmyslovou přípravu ultračisté vody, a to v roce 1971 [41], bylo po cca 30 letech vysvětleno, že hlavním problémem této technologie je předúprava vody. Při jeho průkopnických pokusech došlo totiž k zanešení elektrodeionizačních modulů a podle toho také dopadla charakterizace celé technologie. Ač tedy v aplikaci elektrodeionizace předběhl svou dobu, bohužel v tu dobu nebylo počítáno s koloidními látkami a nebyla ještě k dispozici reverzní osmóza či jiné tlakové membránové procesy, které by ochránily ionexové komory elektrodeionizace před jejich zanesením a kompletním ucpáním. Dnes se již běžně používá ochrany elektrodeionizační jednotky dokonce pomocí dvoustupňové reverzní osmózy. Tak je zajištěn několikaletý bezpečný provoz jednotky, neboť se zamezí průniku mikroplastů a nanoplastů do ionexů v elektrodeionizace a stejně tak se zabrání vápenatým, hořečnatým a železitým úsadám, které spouští proces shlukování (tzv. „clumping“) ionexů, který má za následek kolaps elektrodeionizační technologie.

Dále budou uvedeny 4 případy z průmyslového provozu membrán, kde fouling mikročásticemi a nanočásticemi odstavil z provozu celou technologii resp. celý závod.

První zmíněný případ se týká JSC Minudobrenija Rossosh, závodu pro výrobu hnojiv ve Voroněžské oblasti, v Ruské Federaci. Závod produkuje dusičnan amonný, dusíkatá hnojiva (NPK),



kyselinu dusičnou a amoniak. Zde měla být instalována elektrodeionizace pro přípravu ultračisté vody firmou Mega a.s. Ovšem jediná předúprava této technologie byly pískové filtry s hrubým a jemným pískem. Technologie elektrodeionizace byla navržena a instalována v kapacitě 96 m³/h. Instalace probíhala v roce 2010 a autor coby výzkumník MemBrain varoval před zanesením elektrodeionizačních modul. Po spuštění technologie došlo během 37 hodin provozu ke kompletnímu zanesení elektrodeionizačních modulů a k okamžitému odstavení technologie, resp. k jejímu kolapsu. Došlo totiž k zanesení elektrodeionizačních modulů mikročásticemi a nanočásticemi, které pískové filtry nebyly schopné zachytit a technologie v hodnotě 100 mil. CZK byla během 37 hodin znehodnocena. Autor této práce byl po tomto incidentu v průběhu několika hodin zvolen principiálním inženýrem pro nápravu technologie a odeslán do JSC Minudobrenija Rossosh.

Inženýři největšího světového producenta membránových technologií, společnost GE Water, konkrétně Dr. Robert Gerard a Dr. David Florian Tessier (manažer ve firmě NX Filtration), přinesli do firmy Mega a.s. následující zkušenost s provozem EDI: Jako hlavní limit této technologie uvedli zamezení vstupu částic o velikosti nad 30 nm, které po průchodem elektrodeionizačními komorami plněnými ionexem nastartují efekt shlukování ionexů („clumping“). Tato hodnota pak již byla při návrhu technologie vždy zohledňována, ale jak autor později prokázal v dalším příloženém článku, je to hodnota zavádějící a není nikterak podložena vědeckými experimenty. Ve skutečnosti se totiž jednalo o zkušenost z provozu elektrodeionizace, kde byla nástřikem destilovaná voda, která však byla kontaminována vápenatými koloidy (z výroby vápenatých hnojiv) a částicemi železa, pocházejícími z potrubí. To mělo za následek tvorbu vápenatých a železitých úsad, nevratnou vazbu na ionexy a následně jejich shlukování. V příloženém článku [3] je prokázáno, že ani 120 nm koloidní částice oxidu křemičitého, tj. *inertní* koloidní částice, nezpůsobují ani při dlouhodobém provozu zanesení elektrodeionizačních komor.

Pokud se tedy vrátíme k předchozímu případu – JSC Minudobrenija Rossosh - pak se ukázalo, že hlavním problémem byly taktéž vápenaté, hořčnaté a železité ionty a následná tvorba úsad, umocněná vysokým CHSK a SDI₁₅ >> 5, což by byly fatální hodnoty i pro reverzní osmózu.

Další technický případ, který autor řešil v rámci vedení smluvního výzkumu (mezi ČEZ a.s. a MemBrain s.r.o.), se týká sekundárního okruhu v druhém bloku Jaderné Elektrárny Temelín a o 5 let později, tj. v roce 2016 v Jaderné Elektrárně Dukovany (smluvní výzkum mezi ČEZ a.s. a autorem na vlastní IČO). V obou případech docházelo k zanášení ventilů v sekundárním okruhu, kde byly vyřazeny z provozu a nebylo možné je ovládat. Po provedení množství analýz technickým úsekem JETE se ukázalo, že se jednalo o zanesení ventilů organickými částicemi, které prošly jak pískovými filtry, tak aktivním uhlím, tak ionexovými kolonami a byly identifikovány podle zvýšených hodnot TOC (> 0,2 mg/l a často > 1 mg/l). Celý problém je podrobně uveden v prvním příloženém článku. A z něho vyplývá, že po instalaci pilotních jednotek reverzní osmózy a ultrafiltrace (v kapacitě 2 m³/h a dobou pilotního testu cca 2 měsíce a to s kontinuálním provozem), došlo k téměř úplnému odstranění těchto mikročástic a nanočástic (<<0.1 mg/l) a to až do velikost částic s molekulovou vahou do 100 (Daltonů). Z tohoto testu zároveň vyplynul velice velice důležitý fakt, a to že ultrafiltrace prakticky nebyla schopna tyto částice zachytit (moduly z dutých triacetátových vláken Microdyn-Nadir Aquadyn FT-50-AC s garantovaným průměrem pórů <15 nm). Naproti tomu veškerý záchyt mikročástic a nanočástic proběhl na modulech reverzní osmózy (Hydranautics ESPA-2-LD-4040 od firmy Nitto Denko – membrány vysoce odolné proti foulingu organickými látkami) – to vše viz obr.9 v prvním příloženém článku.

3.10 Fouling membrán mikroplasty a správné nastavení crossflow

Z této práce vyplývá, že je možné řešit problém mikroplastů membránovými procesy. Ukazuje se však, že i membrány je možné zanést mikroplasty a nanoplasty a tak je znehodnotit, jak již bylo prokázáno v mnoha pracích, které shrnuje review [42].



Z praktických zkušeností s membránovými procesy v průmyslovém provozu však je jasné, že fouling membrán souvisí s návrhem celé technologie a pokud je správně navrženo crossflow – resp. zohledněna koncentrační polarizace, pak ke kontaminaci membrán nedochází. Jednoznačný praktický příklad, který potvrzuje teorii koncentrační polarizace, uvedené níže, je instalace reverzní osmózy v Plzeňském Prazdroji. Zakázku a servis řešila firma Mega a.s., autor práce byl zodpovědný za servis technologie, která byla navržena a instalována Ing. Pavlem Čudou v letech 1999 - 2004. Její kapacita je 120 m³/h a většina membrán byla instalována nejpozději v roce 2004 a dodnes není vyměněna resp. není třeba membrány měnit, i přesto, že garantovaná životnost membrány při správně nastavených provozních podmínkách udávaných výrobcem je maximálně 4 roky. Většina reverzně-osmotických modulů je dodnes v provozu při stejných podmínkách, při kterých byla instalována, neboť stav a provozní kondice těchto membránových modulů je stále nezměněná. I o této technologii je zmínka v dalším příloženém článku [3]. V následujícím odstavci jsou uvedeny základní postuláty teorie koncentrační polarizace, neboť je důležitá nejen pro správné pochopení zanášení membrán mikroplasty a nanoplasty, a pro správné nastavení membránových jednotek, ale je na ní založená i šoková elektrodiálýza, popsána v dalších příložených člancích [5, 6, 7].

V roce 1995 byla postulována teorie pro koncentrační polarizaci neinteragujících částic v systémech s křížovým tokem [43]. Tato teorie ukazuje, že rozsah koncentrační polarizace, stejně jako chování toku permeátu, jsou charakterizovány důležitým bezrozměrným filtračním číslem N_F .

$$N_F = 4\pi a^3 p \Delta P / 3kT \quad (1),$$

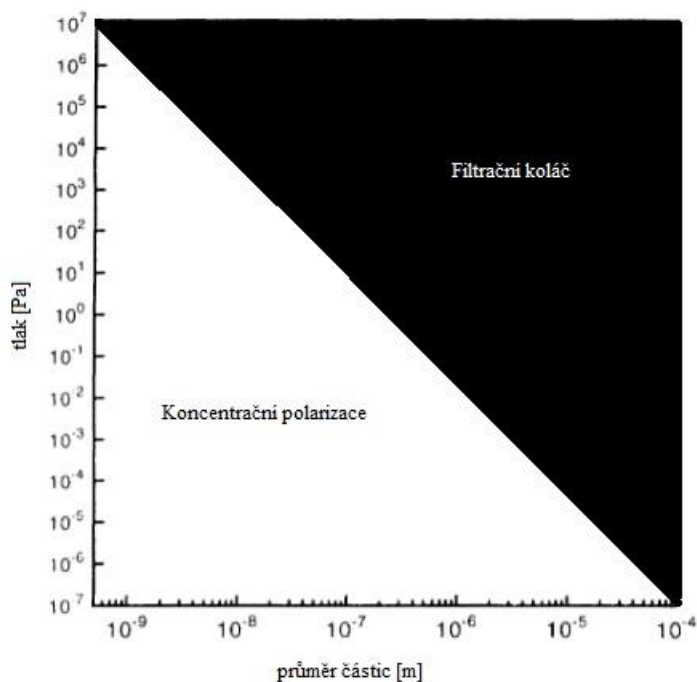
kde a je poloměr částice, p je tlak, ΔP je skutečný tlakový spád (vložený hydraulický tlak minus celkový osmotický tlak), k je Boltzmanova konstanta ($1,3803 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), T je termodynamická teplota.

filtrační systém	pracovní tlak [Pa]	velikost částic [m]	filtrační číslo
reverzní osmóza	$10^6 - 4 \times 10^6$	$3,60 \times 10^{-10}$	0,049 - 0,20
ultrafiltrace	$10^5 - 10^6$	$10^{-9} - 10^{-7}$	0,1 - 10^6
mikrofiltrace	$< 3 \times 10^4$	$5 \times 10^{-8} - 10^{-5}$	$5 \times 10^3 - 5 \times 10^{10}$

Tabulka 9 Kritické hodnoty filtračního čísla pro tlakové membránové procesy

Pro danou suspenzi a provozní podmínky existuje kritická hodnota filtračního čísla. Když je číslo filtrace menší než kritická hodnota, existuje polarizační vrstva přímo nad povrchem membrány a koncentrace částic ve stěně je určena tlakem a teplotou. Při vyšších hodnotách filtračního čísla se mezi polarizační vrstvou a povrchem membrány vytvoří koláčová vrstva zadržovaných částic. Pro oba případy jsou konstruovány matematické modely a jsou odvozena analytická řešení pro tok permeátu a jsou zobrazena na Obrázek 10. Zvýšení toku permeátu se zvyšujícím se tlakem lze předpovídat pro všechny provozní podmínky.





Obrázek 10: Graf znázorňující regiony, v kterých podle teorie crossflow převažuje koncentrační polarizace a filtrační koláč coby funkce průměru částic a aplikovaného pracovního tlaku membránové technologie [43].

3.4. Posouzení vhodnosti mikrofiltrace pro separaci mikroplastů

Po výše uvedených tlakových membránových procesech nelze pominout jednu z nejdéle užívaných technologií v oboru filtrace – poskytuje téměř 100% zisk vody (tj. konverzi) a jedná se o nejlevnější membránovou technologii známou už od dynastie Shang (17.st. př.n.l.), a v Anglii uvedenou do průmyslového provozu roku 1853. A přesně tak tuto mikrofiltrační technologii známe dnes, s komorami pro lepší odvod vlhkosti, v průmyslu provozovanou od roku 1959 [44]. Jedná se o kalolis. Ač jde o technologii, která vznikla dávno před membránovými procesy, nelze ji pominout, protože cílem této práce není pouze vědecké řešení problému separace mikroplastů, ale její reálné využití.

Mohlo by se zdát, že tato technologie je již překonaná, faktem ale je, že spojení tohoto prvku např. s technologií elektrodialýzy, která poskytuje konverzi vody až 98%, vede jejich kombinace k bezodpadové a tzv. ZLD technologii („Zero Liquid Discharge“) – technologii s nulovým kapalným odpadem, kterou nelze z jiných membránových jednotek ničím nahradit. To je popsáno v prvním příloženém článku – test reverzní elektrodialýzy ve spojení s kalolisem na koncentrování směsných vod z tepelné elektrárny Hodonín (ČEZ, a.s.), kde bylo dosaženo konverze odpadu na 2,5 – 4,6% původního objemu [1].

Kalolis využívá textilní tkané plachetky, které jsou povětšinou z 100% polypropylenu a v gramáži 450 až 500 g/m². Průměr pórů v uvedených plachetkách se pohybuje od 25 do 500 μm, takže by měly být schopny zadržet hrubší frakce mikroplastů.

Pojmem mikrofiltrace je v oboru úpravy vody míněna mikrofiltrační jednotka, která kontinuálně pracuje v režimu crossflow a její kapacita se pohybuje od stovek litrů za hodinu po desítky kubiků za hodinu. Jedná se převážně o keramické membrány. Rozdíl mezi ultrafiltrací a mikrofiltrací se stírá, neboť výše uvedené rozmezí pórů udává každý výrobce trochu jinak a u obou technologií se překrývá.

Z hlediska definice tak jak je uvedena výše, však vyplývá, že se do mikrofiltračních prvků řadí i ochranné tj. pojistné předfiltry – někdy označované jako tzv. cartridge filtry, které vždy najdeme u

větších membránových jednotek a slouží jako jejich ochrana před průnikem nebezpečných částic, které by mohly porušit membrány. Dají se velice jednoduše vyměnit a pracují v režimu dead-end, tj. kolmo k nástřiku. Výrobci u nich často rozlišují tlakový spád, ale ten je samozřejmě závislý na kvalitě nástřiku.

Rozlišujeme základní dva cartridge filtry – svíčkové a rukávové. Svíčkové jsou tvořeny návinem nití z 100% polypropylenu, s jemností cca 3,3 dtex, šířkou 40 mm a poskytují jemnost filtrace od cca 0,5 μm do 500 μm (výjimečně i 5 mm). Jejich hlavním dodavatelem v ČR je opět firma Mitop z Mimoně (pod obchodní značkou FTV) či Sintex z České Třebové (pod obchodní značkou Ekofil).

Druhým typem pojistných filtrů jsou filtry rukávové, někdy nazývané jako „filtrační hadice,“ či „technická síta“. Jak napovídá jejich název, jsou ve formě sáčku či rukávu a nejčastěji jsou vyráběny z polyamidu (méně častěji z polypropylenu a polyesteru) s průměry pórů 25 μm až 500 μm (mohou být od 1 do 1250 μm , firma Vlies ze Suchého Lozu). Jedná se o tkané materiály, opět s gramáží cca 150 – 200 g/m^2 a jejich nejběžnějším výrobcem v ČR je opět firma Mitop.

Na základě předchozí kapitoly, kde bylo ukázáno, že ani samotné mikrofiltrační a ultrafiltrační membránové jednotky nejsou schopné kvantitativně zachytit mikroplasty, natož nanoplasty, lze tedy říci, že tyto cartridge filtry budou schopné zachytit pouze nejhrubší frakce mikroplastů.

Výjimkou by byly svíčkové filtry z nanovlákněné příze, vyvíjené na TUL [45, 46]. Jemnost těchto filtrů je sice vyšší (20 – 1600 dtex), čímž by umožnila efektivnější zachycení mikroplastů a možná částečně i nanoplastů, nicméně pro využití coby náhrady svíčkového filtru postrádají smysl, neboť svíčkové filtry jsou určeny jako bezpečnostní pojistka a nikoli pro jemnější filtrace. Svíčkové a rukávové filtry mají zachytit nebezpečné částice ohrožující membránovou technologii, a tudíž i cena tomu odpovídá (cca 100 Kč/filtr). Svíčkový filtr s nanovlákněnou přízí se mnohem rychleji zanesou (řádově během několika hodin) a jeho cena je vyšší o několik řádů.

3.5. Reálný provoz mikrofiltračních a ultrafiltračních jednotek

Donedávna (do konce 20.let 21. století) dutá vlákna neměla na trhu s ultrafiltrací konkurenci. Poslední vývoj ale ukázal, že lze připravit deskové moduly s velmi úzkou distribucí velikosti pórů a např. firma Synder filtration (viz obr. 11) začala vyrábět plošné moduly s větší permeabilitou než mají dutá vlákna, s nižším pracovním tlakem (který je už tak dost nízký – cca 1,5 bar pro povrchovou vodu) a s velmi úzkou distribucí pórů, která je v některých odvětvích žádaná (např. pro úpravu potravinářských roztoků jako je syrovátka, víno nebo nealkoholické nápoje či sider).

Samotnou kapitolou jsou ultrafiltrační elementy připravované na TUL z nanovlákněných textilií [47] – jediný důvod využití deskových modulů by byl užší profil průměru pórů, to však nanovláknem nemohou nabídnout – distribuce průměrů jejich pórů je velmi široká [48]. Jediným důvodem by byla lepší permeabilita a případné jednorázové použití např. v domácnostech či v malých vinařstvích. Tomuto tématu se bude věnovat více kapitola 5 – Inovativní procesy.

Co se týče vztahu těchto technologií k textilnímu průmyslu, dutá vlákna jsou filamenty nebo syntetická staplová vlákna vyráběná mokřím způsobem, a dále suchým nebo tavným zvlákněním, po kterém následuje prodloužení a případně stříhání nebo sekání (chopping). A deskové moduly, které nyní vyrábí firma Syntron, vyžadují silnou armující textilií.

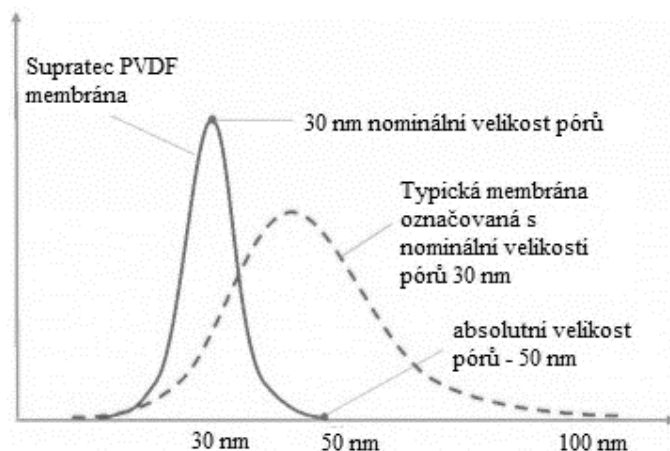
Co se týče filtrace mikroplastů a nanoplastů, nelze předpokládat, že by jejich koncentrace ve vodách, včetně těch odpadních, byla vysoká, a tedy lze očekávat, že nástřik bude možné vést z vnějšku vláken a odebírat permeát zevnitř.

Záchyt koloidních látek na ultrafiltrační jednotce byl minimální (viz příložený článek 1), ovšem lze očekávat, že záchyt suspendovaných látek bude 100%, neboť i to bylo prokázáno v uvedeném článku (na Liberecké Teplárně, kde ultrafiltrace simulovala nedokonalé čiření)-

Lze tedy shrnout, že pro záchyt hrubších frakcí mikroplastů budou vhodné mikrofiltrační (keramické jednotky), pro záchyt jemnějších frakcí mikroplastů ultrafiltrační jednotky a pro záchyt



nanoplastů ani jedna z uvedených technologií. Využití v současnosti (2022) populárních plochých ultrafiltračních modulů s úzkým profilem průměrů filtrovaných částic však pro záchyt mikroplastů postrádá smysl (cílem je odstranit z vod kompletní škálu mikroplastů a nanoplastů).



Obrázek 11 Zúžení distribuce průměru pórů v deskovém ultrafiltračním modulu Supratec (plná čára) oproti modulu z dutých vláken (čerchovaná čára). Obrázek převzat z webových stránek firmy Synder filtration.

3.6. Záchyt mikroplastů a nanoplastů na reverzní osmóze

Z celého uvedeného odstavce (3.6) tedy vyplývá, že reverzně-osmotické membrány jsou membrány hydrofilní a nikoli porézní. Membrána tedy propustí pouze ty složky, které jsou rozpustné ve vodě. K nim mikroplasty, ale ani nanoplasty nepatří. Rejekce mikroplastů a nanoplastů by tedy měla být 100% a to se potvrdilo v případě pilotního testu v JETE, uvedeného v prvním příloženém článku [1], popsáném podrobněji i v posledním odstavci kapitoly 3.2.

3.7. Nanofiltrace

Nanofiltrační jednotky jsou stavěny stejně jako reverzně-osmotické jednotky a stejně tak i membrány mají analogickou stavbu, včetně výše zmíněné nosné textilie (kap. 4.5) pouze s výjimkou, že aktivní vrstva membrány je tvořena funkcionalizovaným porézním materiálem se záporným nábojem (sulfonových skupin).

Na rozdíl od reverzně-osmotické membrány se v tomto případě tedy opět jedná o porézní membránu a to s póry kolem 3 nm a lze tedy očekávat, že rejekce mikroplastů bude 100%, ovšem v případě nanoplastů bude 95% a víceprocentní rejekce pouze pro částice o velikosti nad cca 10 nm (viz teorie na začátku kapitoly 3.1, obr.8, popisující distribuci pórů v tlakových membránových procesech).

3.8. Příložený článek

[3]Marek, J., Šimůnkova, M., Parschová, H. (2015) Clogging of the electrodeionization chamber, *Desalination and Water Treatment*, (56) 12, p. 3259-3263.

<http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2014.980973>

Tato publikace poprvé po 44 letech od vydání velmi významného a hojně citovaného článku [41] dokumentuje, co bylo příčinou neúspěšné aplikace a zanesení elektrodeionizačních komor v uvedeném článku prof. Matějky z VŠCHT. Jedná se o průkopníka membránových procesů v úpravě vody. Byla to absence tlakových membránových procesů před vstupem nástřiku na elektrodeionizační jednotku určenou k hlubokému odsolení vody. Tyto tlakové membránové procesy jsou schopné odstranit jak suspendované látky (ultrafiltrace a mikrofiltrace), tak koloidní látky (tj. částice pod 450 nm) – reverzní osmóza a nanofiltrace.

Experimenty uvedené v článku nepotvrdily zanášení elektrodeionizace koloidními inertními částicemi (oxidu křemičitého). Pro modelové suspenze byly použity částice oxidu křemičitého o velikostech 20 nm a 120 nm a test tak vyvrátil teorii o shlukování ionexů díky koloidním látkám. Nepřímo tak potvrzuje postulovanou skutečnost z kapitoly 3,2, že hlavním problémem kolapsu elektrodeionizačních jednotek (v JSC Minudobrenija Rossosh a dalších provozech) jsou neinertní koloidní částice vápenaté a železité, které se pevně váží na ionexy v elektrodeionizačních komorách. Nepřímo je tak potvrzen celosvětově uznávaný předpoklad o ochraně elektrodeionizačních jednotek reverzní osmózou. Ta totiž kromě koloidních látek nepropustí ani žádné ionty. Zároveň je jediným tlakovým membránovým procesem, který kvantitativně separuje i koloidní látky. A tím je potvrzena vhodnost reverzní osmózy pro 100% rejekci nanoplastů i mikroplastů.

Přínos a postavení autora v tomto článku: Markéta Šimůnková byla stážistka pod supervizí autora, a Dr. Helena Parschová byla její vedoucí diplomové práce. Experimenty byly navrženy a vyhodnoceny autorem, stážistka byla zaučena v základním pracovním postupu a prováděla opakované laboratorní práce, které sloužily k ověření reprodukovatelnosti experimentu.

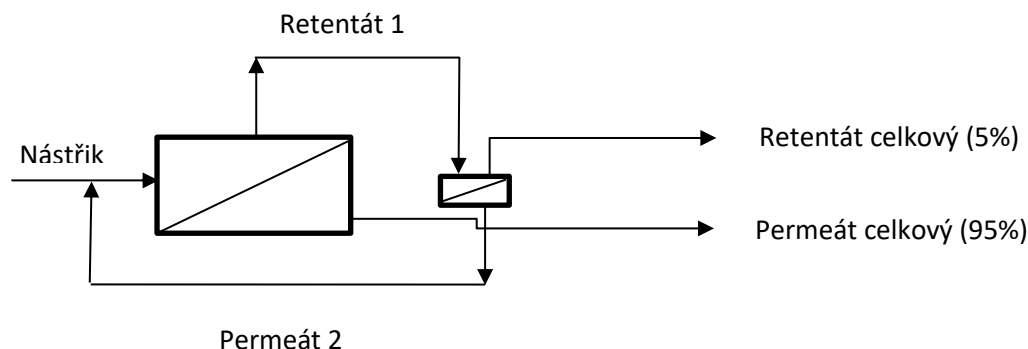


4. Optimalizace procesů separace mikroplastů a nanoplastů

4.1. Zvýšení konverze vody při separaci nanoplastů a mikroplastů

Jedním z nejdůležitějších přínosů této práce je zapojení elektromembránových procesů do technologie separace mikro a nanoplastů. V předchozích kapitolách bylo potvrzeno efektivní využití tlakových membránových procesů a pro záchyt mikroplastů i nanoplastů. Stručně shrnuto jako hlavní tlakový membránový proces pro 100% záchyt mikroplastů a nanoplastů je reverzní osmóza (viz odstavec 3.8). Jak ale bylo uvedeno v kapitole o reverzní osmóze (odstavec 3.6), tak její hydrofilní membrány sice zachytí 100% koloidních látek (tzn. jak mikroplasty tak nanoplasty), ale zároveň zachytí i disociované ionty. Cílem kompletní technologie úpravy vod je vždy co nejvyšší zisk vody. V případě využití reverzní osmózy se však konverze pohybuje kolem 75%, max. 80% vody. Znamená to, že retentát obsahující mikroplasty a nanoplasty bude činit 20 – 25% objemu vstupní vody (resp. odpadní textilní vody, která vstupuje do technologie).

Pokud tedy chceme zvýšit zisk vody z výše uvedené technologie, ideální řešení by představovalo zapojení druhého stupně reverzní osmózy. Za předpokladu, že by koncentrace ostatních koloidů (kromě nanoplastů) a suspendovaných látek (kromě mikroplastů) byla stále pod úrovní $SDI_{15} < 5$, a zároveň za předpokladu, že by koncentrace solí v prvním retentátu byla v rozumné vzdálenosti od rovnovážné konstanty nejméně rozpustných složek roztoku, pak by kapacita druhé reverzní osmózy mohla být cca $\frac{1}{4}$ kapacity prvního stupně a zisk vody by byl v ideálním případě o 15% vyšší. Finální konverze vody by tedy byla 90 – 95% nástřiku do prvního stupně, resp. 90 – 95% vstupní odpadní vody z textilní technologie.



Obrázek 12: PFD schéma („process flow diagram“) dvoustupňové RO pro větší zisk vody při separaci nanoplastů a mikroplastů z textilních odpadních vod (tzn. nástřik = textilní odpadní vody). Navrženo autorem.

4.2. Zpětné získávání minerálů při separaci mikroplastů a nanoplastů

Vzhledem k nedostatku vody, který se v posledních letech již projevuje i v České Republice, je v mnoha zemích (především asijských – na Blízkém východě, ale i v Africe) zájem zpracovat vodu s co možná nejmenším kapalným odpadem. Proto pokud bychom chtěli zpracovanou vodu z textilní technologie použít jako užitkovou (např. pro zalévání) a nebo jako vodu pitnou (např. odpadní voda z Plzeňské Teplárny je zpracovávána pomocí RO v Plzeňském pivovaru a následně tvoří 95% vody

plzeňského piva – viz kap. 3.3), pak je náš zájem jistě jak v konverzi vody (uvedeném v předchozím odstavci 4.1), ale důležitou roli hraje i obsah minerálů. Jak bylo uvedeno v kapitole o RO (3.6), nelze permeát z RO použít jako vodu pitnou, ani jako vodu pro zalévání, neboť obsahuje příliš malé procento solí, které by na základě osmózy vytahovalo z rostrlinných i živočišných organismů potřebné minerály. Pokud bychom tedy měli zájem o zpětné získávání minerálů z retentátu obsahujícího koncentrované mikroplasty a nanoplasty, pak lze s výhodou využít elektromembránové procesy – konkrétně elektrodialýzu a elektrodeionizaci. Pro lepší pochopení je nutné znát základní principy těchto procesů.

Elektromembránové procesy jsou membránové procesy, které k urychlení a usměrnění transportu iontů skrze membránu využívají gradient elektrického pole. Jedná se především o elektrodialýzu a elektrodeionizaci. Mezi elektromembránové procesy se řadí i různě modifikovaná elektrolyza – např. tzv. kapacitní deionizace, nebo modifikovaná elektrodialýza – tzv. šoková elektrodilýza a pulzní elektrodialýza – těm bude věnována pozornost v kapitole „inovativní metody“ (kap. 6).

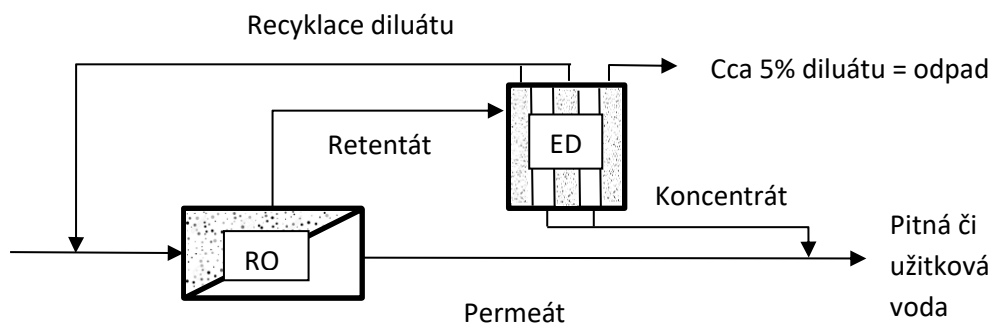
Elektrodialýza (ED – Electrodialysis) je v principu založena na elektrolyze, tedy vložení elektrického pole do roztoku, čímž dojde k usměrnění toku iontů – kationty ke katodě a anionty k anodě. Iontům ale postavíme do cesty selektivní membrány – katexové, kterými prochází pouze kationty a anexové, kterými prochází pouze anionty. Tyto membrány vložíme střídavě mezi elektrody do roztoku v množství 1 a více párů a tím vzniknou mezi nimi kanály, z kterých se bude napřeskáčku odvádět koncentrovaný (tzv. koncentrát) a zředěný roztok (tzv. diluát). Tyto membrány jsou neporézní a tedy nepropustné jak pro suspendované tak pro koloidní látky potažmo tedy nepropustné pro mikroplasty a nanoplasty. A právě této skutečnosti lze s výhodou využít při zpětném získávání minerálu z retentátu obsahujícího kromě minerálů i mikroplasty a nanoplasty.

Jak bylo uvedeno výše v textu (kap. 3.6), elektrodialýza má své omezení – dolní limit je dán odporem vody, a neefektivní plochou membrán – tedy pokud dosáhneme odsolení cca 100 – 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$, pak se odpor vody zvedne tak, že zvyšování napětí už vede pouze k zvyšování teploty roztoku a další rejekce solí z roztoku se blíží limitně nule. Pro úpravy vody na pitnou a případně užitkovou toto však je naprosto dostatečná hodnota. Důvodem tohoto dolního limitu odsolení je příliš velká šířka elektrodialyzní komory, která činí až několik jednotek milimetrů (podle tloušťky rozdělovače resp. spaceru vloženého mezi membrány pro zvýšení efektivity kontaktu roztoku s membránou). Design elektrodialyzní komory tak nedokáže elektrické pole efektivně rozšířit do roztoku. Nicméně tento design ovšem poskytuje jinou výhodu – elektrodialýza je na rozdíl od výše uvedených tlakových membránových procesů méně náchylná na kvalitu nástříku, snese až několikanásobně vyšší hodnotu CHSK a SDI. Pracovní tlak resp. tlak vstupního roztoku obsahujícího kontaminanty (způsobující vysoké CHSK a SDI) nehraje v procesu roli a je tedy z technických i ekonomických důvodů podstatně nižší ve srovnání s tlakovými membránovými procesy a tak je nižší fouling membrán resp. koncentrační polarizace (viz obr. 9).

Shrnuto to tedy znamená, že zpracovat koncentrovaný roztok solí z RO obsahujícího mikroplasty a nanoplasty není problém. Retentát z RO by tedy byl nástříkem do diluátu ED, přičemž by z něho byly do koncentrátu odtaženy soli, které by bylo možno vrátit do permeátu z RO a tím získat produkt s nulovým obsahem nanoplastů a mikroplastů a přitom vhodný coby pitná či užitková voda.

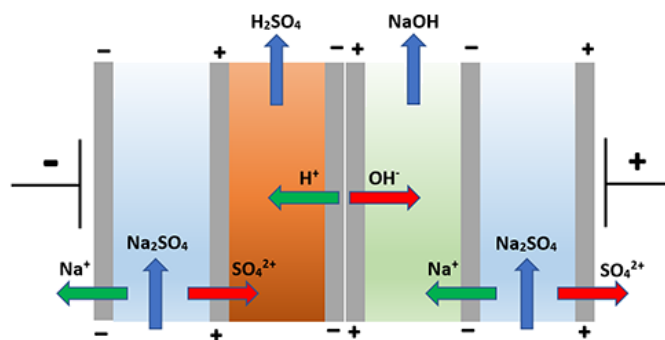
Lze očekávat, že při takovémto zapojení, kdy je na elektrodialýzu veden retentát z RO, který obsahuje několikanásobně vyšší koncentraci rozpuštěných solí než např. voda povrchová, bude finální produkt obsahovat především jednomocné a dvoumocné ionty, neboť ty procházejí ionexovými membránami nejrychleji. Naproti tomu vícemocné ionty a ionty těžkých kovů mají tendenci se navázat v membráně trvale (tzv. „membránové jedy“) [49], a proto bude nutné u tohoto procesu častěji provádět reverzaci elektrod a tím membrány zase regenerovat. Při reverzaci elektrod bude nutné proplachovat komoru a dostatečně efektivně se tak zbavovat vícemocných iontů a iontů těžkých kovů, které však budou z ekologického hlediska tvořit dostatečně koncentrovaný odpad. Pokud bychom tento odpad chtěli zpracovat, je možné jej využít např. jako rozpouštědlo pro stavební materiály analogicky jako například při výrobě energosádrovce.





Obrázek 13: PFD schéma zpětného získávání minerálů pomocí elektrodialyzní jednotky při separaci mikroplastů a nanoplastů reverzní osmózou. Produktem je směs permeátu z RO a koncentráту z ED, tedy voda zbavená mikroplastů a nanoplastů, ovšem s dostatečným obsahem minerálů nezbytných pro využívání vody coby užitkové nebo pitné. Navrženo autorem.

Jednou z možností jak zvýšit efektivitu elektrodialyzní jednotky, je využití bipolárních membrán. Ty se běžně využívají pro tvorbu slabých kyselin a zásad ze solného roztoku, ale také značně zvyšují efektivitu a ekonomičnost procesu, neboť zajišťují štěpení vody. Pokud bychom je tedy využili, je možné se dostat na hodnoty konduktivity diluátu nižší než u běžné elektrodialýzy se standardními katexovými a anexovými membránami, nicméně museli bychom výstupní proudy slabých kyselin a slabých louhů míchat.



Obrázek 14: Princip získávání roztoků slabých kyselin a zásad pomocí elektrodialýzy s bipolárními membránami [50].

K získání diluátu, který se blíží „teoretické vodě“ (tj. vodě s téměř nulovým obsahem jakýchkoli jiných látek včetně plynů), je však výhodnější využít elektrodeionizaci. Zvýšení efektivního rozšíření vloženo elektrického pole totiž lze dosáhnout vyplnění komory vodivým hydrofilním materiálem – tedy např. ionexem. To je technologie elektrodeionizace (EDI – electrodeionization), která je již schopna dosáhnout absolutního odsolení vody až na tzv. „teoretickou vodu“ (s resistivitou 18 MΩ/cm). V nákrese elektrodeionizace oproti elektrodialýze je tedy jediný rozdíl – vyplnění komor ionexem. Ten může být uspořádán buď jako mixedbed (směs katex a anex), nebo jako packed-bed (v každé komoře anex nebo katex) nebo jako layered bed (na sobě sypané vrstvy katexu a anexu). Pokud ale chceme zpracovávat roztok resp. suspenzi obsahující velmi koncentrované soli a k tomu koloidní a suspendované látky (tj. mikroplasty a nanoplasty), pak nehledě na uspořádání ionexů

v elektrodeionizačních komorách lze po mnohých zkušenostech s touto technologií s jistotou říci, že by došlo k jejímu kolapsu (viz kap. 3.2 a 3.8).

4.3. Přiložené články

[4]Neděla, D., Křivčík, J., Válek, R., Stránská, E., Marek, J. (2015) Influence of water content on properties of a heterogeneous bipolar membrane, *Desalination and Water Treatment*, Vol.56: Is.12, 3269-3272.

<https://doi.org/10.1080/19443994.2014.981412>

Myšlenka přípravy bipolárních membrán vznikla právě na základě autorovy myšlenky o spojení funkcionalizovaných nanovláken s klasickými heterogenními membránami (v rámci projektu „Iontovyměnné materiály na bázi nanovláken“ 2A-3TP1/140, jehož byl autor hlavním řešitelem za firmu Elmarco a od roku 2009 za firmu MemBrain, a z něhož vzešly i další výstupy, viz kap. 6.1 „Iontovyměnná nanovlákná“). Tento experiment spojení funkcionalizovaných nanovláken a heterogenních membrán ukázal i možnost jednoduché průmyslové přípravy heterogenních bipolárních membrán, prostým spojením katexové a anexové membrány, připravených výrobním inženýrem D.Nedělou a jeho trainee kolegy.

Tento článek popisuje první průmyslovou přípravu bipolárních heterogenních membrán armovaných textilií. Do té doby byly bipolární membrány připravovány pouze v laboratorním měřítku a od vydání této šarže membrán a tohoto článku se bipolární membrány postupně objevily v portfoliu dalších světových firem zabývajících se výrobou membrán (např. Fujifilm, Fumatech). Bipolární membrána je spojení katexové a anexové membrány a její význam tkví v tom, že na rozhraní těchto membrán dochází k jevu tzv. štěpení vody, který významně přispívá k efektivitě odsolení a produkci ultračisté vody. Štěpení vody probíhá i na rozhraní perliček klasických ionexů, kde se stýkají katexy s anexy, je tedy žádoucí např. v technologii elektrodeionizace. Převedení tohoto jevu do membránových technologií otevřelo další široké portfolio aplikace membránových procesů. V elektrodialýze tato technologie poskytuje možnost recyklace kyselin a louhů – bipolární membrány umožňují protonizaci resp. deprotonizaci rozpouštědel. Štěpení vody není totéž co disociace vody. Koncentrace H^+ a OH^- iontů vznikajících při štěpení vody je řádově vyšší než u prosté disociace vody [51].

Využití této technologie představuje nejefektivnější způsob zpětného získávání minerálů z retentátu RO obsahujícího mikroplasty a nanoplasty z textilních odpadních vod, neboť z výše uvedených důvodů (kap. 3.2 a 3.8) nelze k tomuto účelu využít (mnohem efektivnější) elektrodeionizaci. Klasická elektrodialýza s katexovými a ionexovými membránami nedovoluje štěpení vody při běžně užívaném napětí (1-2 V/membránový pár).



5. Inovativní procesy pro úpravy vod při odstraňování mikroplastů a nanoplastů

5.1 Inovativní procesy úpravy vod

Mezi nejčastěji publikované inovativní procesy úpravy vod v současnosti patří membránová destilace, přímá osmóza, kapacitní deionizace a různé modifikace elektrodialýzy včetně pulzní a šokové elektrodialýzy. Vhodnost těchto metod pro odstraňování mikroplastů a nanoplastů z vod bude posouzena jednotlivě.

Odloučení mikroplastů a nanoplastů z nástřiku by mělo být u membránové destilace 100%. Problémem ovšem zůstává vysoká teplota vody v nástřiku, která může u některých polymerů vést ke spojování nanoplastů a mikroplastů v makroplasty, neboť bude překročena teplota měknutí polymeru (např. pro polystyren je to 80°C, pro vysokohustotní polyethylen 75°C, pro neměkčené PVC je to 60°C a pro polyvinylacetát 35°C), a pokud by bylo využito spirálně vinutých modulů nebo modulů s dutými vlákny, lze opět očekávat provozní problémy a zanášení těchto membránových materiálů a to nevratně, bez možnosti odstranit kontaminanty modulu pomocí režimu zpětného proplachu či CIP (viz kap. 2.6 o reverzní osmóze).

Reálné využití přímé osmózy je stále daleko na rozdíl od množství článků publikovaných na FO (od roku 2000 do roku 2020 narostlo z 50 článků/rok na cca 950 článků ročně) [52]. Ekonomická náročnost FO byla taktéž detailně simulována skupinou Mazlana et al. z Imperial College of London (2016) [53] a ukázala, že v ní není žádná energetická výhoda a spotřeba je stejná jako v případě klasické RO. Jediná výhoda podle nich spočívá ve větší odolnosti membrán FO proti foulingu a potenciální teoretické možnosti vyhnout se tak složitější předúpravě vody zahrnující i ultrafiltraci. K tomu by ale bylo třeba dotáhnout optimalizaci v současnosti připravovaných membrán, která však ještě stále dokončená není (t.č.).

Z výše uvedeného je evidentní, že nemá smysl rozebírat reálné použití FO pro separaci nanoplastů a mikroplastů, protože její využití s největší pravděpodobností nikdy nebude realizováno, a právě na reálném použití je tato práce založená.

Z teoretického hlediska lze však říci, že by FO měla být schopna uvedené částice separovat, a její instalace na mořském dně by k tomu byla vhodná – a to pro kontinuální čištění oceánských vod od mikroplastů a nanoplastů. Reálně by však musel být řešen problém s likvidací a vyzdvižením retentátu obsahujícího mikroplasty a nanoplasty. Retentát by však byl odváděn i se solemi, které separoval ze vstupního roztoku. Jak je vidět, řešení by bylo více než komplikované, nepraktické, ekonomicky i technicky velmi náročné.

Zdokonalováním prochází i metoda kapacitní deionizace (CDI – capacitive deionization). Efektivní optimalizace tohoto procesu spočívá ve využití technologie ACC („activated carbon cloth“). Jedná se o tkané nebo pletené textilie dopované aktivním uhlím (s dalšími příměsmi jako je práškový titan, grafen nebo nanovlákná apod.). Tento prvek je určen pro urychlení kinetiky procesu resp. urychlení adsorpce. Elektrody kapacitní deionizace s ACC tak mají podstatně vyšší výkon díky zvýšenému specifickému povrchu (100 – 2000 m²/g) a vyšší sorpční kapacitě [54].

I přes uvedené zdokonalování CDI, s využitím vodivých plenenin, reálné využití pro odstraňování mikroplastů a nanoplastů z vod by v tomto případě znamenalo získávání deionizované



vody, která bude stále obsahovat uvedené částice. Tato voda by tedy musela být stejně dále zpracována tlakovými membránovými procesy s hydrofilní membránou. Kvalita a kapacita produktu z CDI, popsaná v tomto odstavci výše, ji však nepředurčuje za náhradu ED tak jak bylo navrženo v kapitole 4.2 při spojení ED a RO. Jedním z hlavních provozních důvodů je fakt, že ED pracuje kontinuálně a bez rizika zanášení modulu, neboť neobsahuje porézní membrány (na rozdíl od porézních a pletených elektrod CDI) a její komory jsou dostatečně široké (viz kap. 4.2).

5.2 Šoková elektrodialýza

V současnosti se metodou šokové elektrodialýzy zabývá celosvětově pouze několik – skupina prof. Nikoněnka na Kubánské univerzitě v Krásnodaru (Ruská Federace), skupina prof. Bazanta na M.I.T. v Cambridge, Massachusetts (USA), autorova skupina na TUL a firma Fujifilm. Skupina prof. Nikoněnka se zabývá především teoretickými základy procesu, skupina prof. Bazanta tyto teoretické základy dokazuje experimentálně a autorova skupina testuje membrány a porézní materiály se záměrem docílit průmyslově využitelný scale-up (transfer) celé technologie do čtvrtprovozního až poloprovozního měřítka. V současnosti disponuje autorova skupina největším modulem SED na světě – jeho kapacita se pohybuje v desítkách ml/min. Zároveň se vyhnula použití velmi nákladné skleněné frity, která tvoří jádro celé technologie a pomáhá k tvorbě rázové vlny. Cena skleněné frity se pohybovala v řádech tisíců \$/cm². Naše skupina optimalizovala i jiná porézní média, a to na bázi keramiky (porotherm, Weinerberger) v řádech halířů/cm³ což je první krok k technicky i ekonomicky úspěšnému transferu do průmyslového měřítka.

Mikroplasty a nanoplasty by se při separaci pomocí SED zachytily na porézním médiu a zároveň bychom v jednom kroku získali diluát i koncentrát. Musel by se však používat pravidelný zpětný proplach pro výplach porézního média, ale ani ten by pravděpodobně nebyl dostatečný pro 100% odstranění zachycených mikroplastů a nanoplastů a navíc jeho objem by byl značně větší než při zakoncentrování retentátu pomocí navrhované kombinace RO+ED (kap. 4.2). Také není uvažována tato technologie s provozem v režimu zpětného proplachu, protože ustálení stabilní rázové vlny je otázkou hodin až dní. Zároveň vzhledem k provozu jednotky SED, která nepracuje v režimu crossflow, ale v režimu klasického kolmého nátoku zpracovávaného roztoku na filtr (porézní médium), tedy v režimu tzv. dead-end filtru, by docházelo velice rychle k tvorbě filtračního koláče a nutnost proplachu by byla podstatně častější než v případě tlakových membránových procesů (MF či UF), zároveň se by se výkon jednotky rapidně rychle snižoval díky poklesu pracovního tlaku a zároveň lze očekávat, že by tento pokles tlaku měl nepříznivý vliv na formování rázové vlny. Technologie SED je tedy pro separaci mikroplastů a nanoplastů nanejvýše nevhodná.

5.3. Příložené články

[5]Marek, J., Čížek, J., Cvejn, P. a Tvrzník, D. Desalination performance assessment of scalable, multi-stack ready shock electro dialysis unit utilizing anion-exchange membranes Membranes, 2020, roč. 10, č. 11. S. 1 – 15. ISSN: 20770375.

<https://doi.org/10.3390/membranes10110347>

[6]Marek, J., Čížek, J. a Tvrzník, D. Optimizing porous material in shock electro dialysis unit Desalination and Water Treatment, 2019, roč. 170, č. 12. S. 38 – 45. ISSN: 1944-3994.

<http://dx.doi.org/10.5004/dwt.2019.24504>

Hlavním přínosem obou článků je, jak již bylo uvedeno výše, transfer technologie SED do čtvrtprovozního resp. poloprovozního měřítka. V práci byly použity moduly SED, které jsou doposud



největšími moduly tohoto typu na světě, jejich kapacita je v desítkách ml/min (pro srovnání kapacita největšího modulu na M.I.T. je několik jednotek ml/hod). Tento scale-up tedy vyžadoval plné pochopení procesu a funkce jednotlivých komponent. Spolupráce s firmou MemBrain s.r.o. a Mega a.s. přinesla mnoho stěžejních zkušeností s provozem a návrhem modulu SED na základě jejich provozních zkušeností z průmyslových aplikací. Zároveň Dr. Tvrzník vytvořil a nafiťoval matematické modely, které předpověděly limity celé technologie SED. Tyto limity však paradoxně byly překročeny experimentálně, jak je uvedeno v druhém článku.

Největším přínosem je, jak již bylo uvedeno výše, nahrazení skleněné frity, bez které modul nemůže fungovat, velmi levným materiálem, jehož cena je až o 7 řádů nižší (oproti skleněné fritě). Právě toto byl nutný krok pro realizaci transferu do průmyslového měřítko. A ten se podařil. O tom pojednává článek první.

O kvalitě odvedené práce vypovídá jak hodnocení celého dotačního projektu FV10062 („Elektromembránové moduly nové generace“, MPO) jako výjimečné, tak citace našich článků od největších osobností daného oboru. Jimi jsou prof. V.I.Nikoněnko (Kolumbijská Univerzita v Krásnodaru, Ruská Federace), který je v podstatě tvůrcem celé myšlenky SED, a který byl zaujat našimi výsledky na mezinárodní membránové konferenci Melpro 2018. Druhým jmenovaným profesorem, který citoval náš článek je prof. M. Wesling (Univerzita Cáchy, Německo, Chem.Ing.), jedna z největších světových osobností membránových procesů. Stejně tak náš článek dále citovala skupina prof. Bazanta na M.I.T.

Pozice autora v obou uvedených publikacích je jednak „hlavní řešitel“ grantového projektu ve spolupráci s firmou MemBrain s.r.o. (v zastoupení Dr. Tvrzníka) a J.Čížek a P.Cvejn byli jeho bakaláři resp. diplomanti. Firma MemBrain přispěla především matematickým modelování procesu po dodání experimentálních dat ze strany TUL a dále návrhem modulu SED na základě požadavků TUL, laboratorních zkušeností ve spojení se zkušenostmi firmy Mega a.s. z průmyslového provozu klasické elektrodialýzy a elektrodeionizace.



6 Nové výzkumné směry autora v oboru úpravy vod a jejich vztah k separaci mikroplastů a nanoplastů

6.1. Ionovýmienná vlákna

Ionexy a ionovýmienné materiály byly již popsány v mnoha předchozích kapitolách. Jedná se o materiály se schopností sorbovat ionty. Jsou odvozeny z přírodních materiálů, které jsou známy jako zeolity. Zeolity jsou hlinítokřemičité materiály s mikroporézní strukturou, v které se zachytí ionty na základě svého náboje a poloměru. Přírodní zeolity mají schopnost zachytit především vápenné, hořečnaté a základní jednomocné ionty (sodík, draslík) a jsou tedy často i příměsí resp. výplní pracích prášků, neboť zachytávají vodní kámen (tj. vápenaté a hořečnaté ionty, resp. hydrogenuhličitan). Organicky syntetizované ionexy naproti tomu mohou být velice variabilně modifikovány, a mohou zachytávat ionty, které jsou pro danou aplikaci žádané. Jedná se o ionexy se schopností zachytávat anionty, tedy anexy a kationty, tedy katexy. Jejich selektivita vůči iontům je dána funkční skupinou (sulfonovou, aminovou apod.) a délkou řetězce, na kterém je funkční skupina vázána (a tedy sterickým efektem dané molekuly). Polymerní matricí, na které jsou funkční skupiny vázány jsou nejčastěji polystyren a akryláty.

Forma ionovýmienných materiálů je nejčastěji tzv. perlička (ion exchange bead), což je kulovitý mikroporézní útvar s velikostí 0,7 – 1 mm. Protože jsou ionexy silně hydrofilní, dochází při jejich kontaktu s roztokem k botnání a právě na základě tohoto chování rozlišujeme ionexy gelové (které botnají více) a makroporézní (jejichž polymerní matrice je více síťovaná a nevykazují tak velké procento botnání). Botnání ionexů je samozřejmě provozní problém, je nutno při projektování kolon počítat s tímto botnáním, ale zároveň je to kýžená vlastnost, protože má vliv na kinetiku celého procesu, na specifickou plochu ionexu a tedy kontakt iontů s materiálem ionexu a efektivitě jejich sorpce (migraci, difúzi a konvekci iontů). A právě pro dosažení co nejlepší kinetiky celého procesu (který je řízen dějem nejpomalejším), byla vynaložená nemalá snaha na optimalizaci a tedy i přípravu ionexů v jiné formě než jsou perličky.

Posledních cca 10 let získaly na popularitě vlákenné ionexy – např. ve formě mikrovláken (britská firma Johnson Matthey). Tyto materiály mají kinetiku sorpce až řádově rychlejší oproti klasickým perličkovým ionexům. A právě tato myšlenka mě přivedla k syntéze nanovláknenných ionexů, na kterém autor v rámci svého působení ve firmě Elmarco spolupracoval s Ústavem Makromolekulární Chemie AVČR a Ústavem Energetiky VŠCHT Praha. Výsledky jsou v příložených člancích.

6.2. Příložené články

[7]Marek J., Způsob výroby nanovláken elektrostatickým zvlákněním polymerních matic obsahujících polystyren, [patent udělen 7.12.2011], reg.č. 2010-430].

https://isdv.upv.cz/doc/FullFiles/Applications/2010/PPVCZ2010_0430A3.pdf

Pozice autora při vytvoření výše uvedeného patentu byla výzkumník ve firmě Elmarco s.r.o. a způsob výroby polystyrenových nanovláken byl jím parametrizovaný roztok a přesné nastavení stroje Nanospider pro získání maximální výtěžnosti a zároveň jemnosti resp. minimálního průměru vláken polystyrenu.



Při tvorbě níže uvedené publikace byl autor takéž výzkumník ve firmě Elmarco s.r.o. a spolupracoval s Dr. Benešem z ÚMCH AVČR a Doc. Jelínkem z VŠCHT Praha, kteří figurovali v daném výzkumu jako konzultanti. Článek přináší zcela výjimečně modifikovaná nanovláknna a to ve formě katexů (inspirované prof. G.Chasem z Newyorské Univerzity v Akronu) a zcela nový způsob přípravy anexů a to navíc velmi elegantní cestou funkcionalizací sulfochloridu polystyrenu různými aminy.

[8]Marek, J., Beneš, M.J., Jelínek, L., Cation and anion exchangers from nanofibrous polystyrene for fast water treatment, Proceedings of Nanocon 2012, Roznov pod Radhostem, ISSN: 2694-930X, ISBN:978-80-87294-32-1.

http://nanocon2012.tanger.cz/files/proceedings/nanocon_09/Lists/Papers/001.pdf

Baktericidní a fungicidní vlastnosti katexových a anexových membrán byly autorem zkoumány dalším uvedeném článku. Anexové membrány jsou charakteristické silně bazickými (kvarterně amoniiovými) skupinami, které mají obecně baktericidní resp. desinfekční vlastnosti. V tomto článku však bylo potvrzeno, že právě tyto membrány resp. jejich polymerní matrice „chutná“ bakteriím více než u katexových membrán a tím se prokázal zcela nečekaný fakt, že nárůst bakterií byl zastaven a potlačen právě u katexových membrán, jejichž skelet je buď polystyrenový nebo akrylátový a funkční skupina sulfonová. Biofouling membrán v elektrodialýze se vyskytuje poměrně často při zpracování obzvláště potravinářských roztoků. Mělo se ale za to, že právě anexové membrány mu brání. Tento fakt samozřejmě hraje velkou roli i při úpravě pitné vody resp. při případné zpětné recyklaci minerálů při separaci mikroplastů a nanoplastů pomocí tlakových membránových procesů s hydrofilní membránou (viz kap. 4.2). Zároveň se tím prokázalo, že pokud by k odsolování byla použita SED, která by byla poskládána pouze z katexových membrán, pak není třeba se obávat biofoulingu.

[9]Marek, J. Ion exchange materials with antimicrobial properties, 10th Textile Bioengineering and Informatics Symposium Proceedings, 5/2017, Wuhan, China, Textile bioengineering & informatics society Ltd, p. 66-69, 4 pages, ISSN: 1942-3438, 2017.

<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85034449762&origin=inward&txGid=227b5b9d4782f79806cb6f3cd1ed57aa>

Následující článek ukazuje výzkum využití autorem vyvinutých ionexových nanovláknenných membrán v modulu SED. Výzkum probíhal v laboratořích M.I.T. na Katedře Chemického inženýrství ve skupině prof. Bazanta. Jak laboratorní práce, tak sepsání publikace jsou dílem autora. Vyzkoušeny byly jak katexové, tak anexové membrány a tyto výsledky srovnány pomocí EIS (elektroimpedanční spektroskopie) s experimenty, kdy byly v modulu SED použity membrány Nafion. Účinnost modulu s katexovými i anexovými nanovláknennými membránami byla nižší než v případě nafionu. Důvod není špatná mechanická stabilita nanovláknenných membrán a horší manipulovatelnost, protože těsnost modulu s těmito membránami byla ověřena běžným testem se slepým roztokem a byla dostatečná. Pravděpodobnou příčinou je horší rovnoměrnost rozmístění funkčních skupin.

[10]Marek, J. Shock electrodialysis using nanofibrous membranes Nanofibers, Applications and Related Technologies - NART 2017 Conference Proceedings, TU Liberec, 2017. ISBN: 978-80-7494-393-5. <https://nart.tul.cz/old17/home>

Následuje několik užitných vzorů, kde byl autor vedoucím výzkumné práce v rámci společného projektu MemBrain s.r.o. a Elmarco s.r.o. a Jakub Mališ byl stážista v MemBrain a pod vedením autora vykonával laboratorní práce, které jsou součástí všech užitných vzorů. Jedná se o další aplikaci katexových a anexových nanovláknenných membrán, tentokrát v modulu elektrodeionizace, model



EDI-Z od firmy Mega a.s. Snahou bylo nahradit perličky ionexů v elektrodeionizačních komorách nanovláknennou funkcionalizovanou membránou (katexovou a anexovou). Ukázalo se, že nanovláknenné materiály vykazují rychlejší kinetiku iontovýměnné reakce. A to je největší přínos uvedených užitných vzorů. Jak je známo (a uvedeno v kapitole o elektrodeionizaci – na konci kap. 4.2), uspořádání perličkových ionexů v elektrodeionizačním modulu může mít několik variant (layered bed, packed bed, mixed bed) a právě toto je důvod rozdělení užitných vzorů do několika dokumentů. Zároveň bylo vyzkoušeno i využití komerčně dostupných funkcionalizovaných mikrovláken (Fiban, Mion, Johnsson Metthey), opět ve formě katexů i anexů a i zde se potvrdila rychlejší kinetika iontovýměnné reakce oproti klasickým perličkovým ionexům. Stejně tak i zde se jedná o několik různých uspořádání funkcionalizované vrstvy. Další dokument popisuje technologii co využívá mřížku ke zlepšení mechanických vlastností vláknenných materiálů. Zároveň byla využita i směs nanovláknenných a mikrovláknenných materiálů.

[11]Marek, J., Mališ, J. PUV 2012-25815 (č.dok. 24357) Iontovýměnné lože tvořené boxy z funkcionalizovaného mikrovlákna se směsnou ionexovou výplní.

<https://isdv.upv.cz/doc/FullFiles/UtilityModels/FullDocuments/FDUM0024/uv024357.pdf>

[12]Marek, J., Mališ J. PUV 2012-25816 (č.dok. 24358) Iontovýměnné lože tvořené boxy z funkcionalizovaného mikrovlákna se směsnou ionexovou výplní a předřazeným funkcionalizovaným nanovláknem fixovaným na nosné mřížce.

<https://isdv.upv.cz/doc/FullFiles/UtilityModels/FullDocuments/FDUM0024/uv024358.pdf>

[13]Marek, J., Mališ, J. PUV 2012-25817 (č.dok. 24359) Iontovýměnné lože tvořené boxy z funkcionalizovaného mikrovlákna s ionexovou výplní s opačným nábojem.

<https://isdv.upv.cz/doc/FullFiles/UtilityModels/FullDocuments/FDUM0024/uv024359.pdf>

[14]Marek, J., Mališ, J. PUV 2012-25818 (č.dok. 24360) Iontovýměnné lože tvořené boxy z funkcionalizovaného mikrovlákna s ionexovou výplní se shodným nábojem.

<https://isdv.upv.cz/doc/FullFiles/UtilityModels/FullDocuments/FDUM0024/uv024360.pdf>

[15]Marek, J., Mališ, J., PUV 2012-25819 (č.dok. 24361) Fázové iontovýměnné lože tvořené funkcionalizovaným mikrovláknem.

<https://isdv.upv.cz/doc/FullFiles/UtilityModels/FullDocuments/FDUM0024/uv024362.pdf>

[16]Marek, J., Mališ, J. PUV 2012-25820 (č.dok. 24362) Iontovýměnné lože tvořené funkcionalizovaným nanovláknem fixovaným na nosné mřížce.

<https://isdv.upv.cz/doc/FullFiles/UtilityModels/FullDocuments/FDUM0024/uv024362.pdf>

[17]Marek, J., Mališ, J. PUV 2012-25821 (č.dok. 24363) Iontovýměnné lože tvořené funkcionalizovaným nanovláknem fixovaným na funkcionalizovaném mikrovláknem.

<https://isdv.upv.cz/doc/FullFiles/UtilityModels/FullDocuments/FDUM0024/uv024363.pdf>

6.3. Vývoj filtru pro separaci mikroplastů v domácnosti

Pro pochopení dalšího odstavce a vztahu přiložených publikací k separaci nanoplastů a mikroplastů je nutné nejprve vysvětlit další výzkumný směr autora. Jedná se o vývoj technologie pro ekologickou a především finální separaci mikroplastů z vod. Jedním z hlavních zdrojů mikroplastů a nanoplastů jsou textilie. Co se týče textilií, pak velká část je uvolňována z oděvů při jejich praní. Elegentním řešením by byla instalace adekvátního filtru za domácí pračku. K tomu jsou s výhodou



využití nanovláknenné membrány, které ovšem mohou uvolňovat další mikro a nanočástice. A právě z tohoto důvodu a dále z důvodu nesnadného opakovaného použití nanovláken a z důvodu nesnadné analytické metodologie pro identifikaci mikroplastů na filtru, nyní můj tým využívá technologii patentovanou Ing. Večerníkem a aplikovanou firmou Bochemie a to pokovování mikrovláken (Milife). Autorův tým využívá pokovování nanovláken (připravených metodou Nanospider). Autor vedl diplomovou práci týkající se pokovení nanovláknenných filtrů chromem a mědí. Jedním z důvodů je, že tyto dva kovy nejsou viditelné v infračerveném spektru a zjednodušují tak identifikaci mikroplastů od ostatních nečistot a od filtru samého. Druhým důvodem je zpevnění nanovláknenného filtru a zabránění uvolňování nanovláknenných a mikrovláknenných fragmentů. To se podařilo a DP V.Hýbla byla úspěšně dokončena a obhájena [55]. Tím by tedy byla vyřešena jedna z možných prevencí uvolňování mikroplastů z textilií do životního prostředí.

Druhá aplikace pokoveného nanovláknenného filtru by byla až na konci celého řetězce uvolňování a separace mikroplastů a nanoplastů – a to jako konvice s nanovláknenným filtrem mikroplastů. Tento prototyp je vyvíjen v rámci disertační práce Ing. Jakuba Kosiny, jejímž je autor vedoucím (v.z. prof. Sedlbauera, s názvem “Applications for disposal of microplastics”) a inspirací pro něj byla Britta, konvice s obsahem aktivního uhlí, běžně užívaná v domácnostech, a s vyměnitelným filtrem. Námi vyvíjená konvice s nanovláknenným filtrem je schopna odstranit hrubé frakce mikroplastů, s velikostí částic >500 nm s účinností 95% [48], tak jak bylo naměřeno v rámci diplomové práce vedené taktéž autorem.

6.4. Textilní materiály se speciální izolační příměsí

Další výzkumy směr představují 2 typy materiálů: Jsou to materiály s fázovou přeměnou (PCM – phase change materials) a extrémně nízkohustotní materiály (jako je aerogel) kombinované s nanovláknem.

Fenomén PCM již začal před cca 10 lety. Jedná se o materiály, které s výhodou používáme na rozhraní jejich kapalně a pevné fáze, neboť právě tento fázový přechod je energeticky velmi náročný. Každá látka přijme velké množství tepla k tomu, aby došlo k jejímu fázovému přechodu. Není to stejné množství tepla, které je vynaloženo k jejímu ohřátí o stupeň bez fázového přechodu. Toto je velmi dobře známo např. o vodě, jejíž výparné teplo je jedním z největších tepel mezi ostatními látkami (2257 kJ/kg) a stejně tak i její měrné skupenské teplo tání (334 kJ/kg), díky kterýmžto hodnotám si nezadá ani s kovy. Protože ale využití PCM materiálů se týká především oděvních aplikací, potřebujeme tedy látky s teplotou tání blízko teplotě lidského těla – tzn. ideálně mezi 35°C a 40°C. V úvahu tedy přicházejí organické materiály, které jsou zároveň inertní resp. netoxické. Ideálně se tedy dají použít např. alkany s delším řetězcem tedy vosky. Je také důležité mít tyto materiály v něčem sorbované, aby se s nimi po zkapalnění dalo dále manipulovat. K tomu se s výhodou využívají textilní materiály. Důvod, proč tyto materiály dosud nebyly transferovány ze základního výzkumu do aplikační oblasti je skutečnost, že fázový přechod je příliš rychlý (v rámci jednotek vteřin, samozřejmě v závislosti na hodnotě absorbovaného tepla). Dají se tak využít pouze pro zachycení tepelné rázové vlny. To je ale činí vhodnými např. pro aplikace v elektronice, kterou mohou ochránit proti tepelnému rázu. Tímto směrem se tedy dále odvíjel výzkum PCM materiálů. V rámci našeho projektu se nám podařilo získat funkční vzorky s nejvyšším plněním pomocí PCM, které doposud byly v celosvětovém měřítku laboratorně připraveny. Více v příloženém patentu i článku.

Druhým typem materiálů s výjimečnými tepelně izolačními vlastnostmi je aerogel. Jeho hustota je téměř stejná jako hustota vzduchu. Aerogel se dnes vyrábí ve formě granulátu a cílem našeho výzkumu opět bylo jej inkorporovat do textilního materiálu. K tomu jsme s výhodou využili technologii Nanospider a přimíchání aerogelu do zvláknovacího roztoku, aby došlo k přirozené inkorporaci částic do této netkané struktury. Více taktéž v příložených člancích.



Spojení nanovláken s PCM a nízkohustotními materiály se separací mikroplastů a nanoplastů navazuje na předchozí odstavec (6.3) – pokud bychom využili nanovlákněné filtry pro dead-end filtraci hrubých frakcí mikroplastů v domácnostech (coby primárních zdrojích mikroplastů a nanoplastů), pak by se nanovlákněný filtr po vytvoření filtračního koláče dal využít stejně jako materiál s inkorporovaným aerogelem nebo PCM, případně by se dal využít pro přípravu těchto materiálů, protože bude větší i jeho specifická plocha, případně by zvýšil mechanickou soudržnost a sorpci PCM a jiných částic. Tím by byl dokonale uzavřen kruh prevence uvolňování mikroplastů, jejich zachytu a recyklace plastů a použitého filtru pro další použití (viz následující 2 patenty v příložených člancích – kap. 6.5).

6.5. Příložené články

[18] Militký, J., Marek, J., Guan, Y., Abdalkarim, S., Wang, C., Tang, F., Chen, W., Yao, J., Yu, H. Green one-step synthesis of ZnO/cellulose nanocrystal hybrids with modulated morphologies and superfast absorption of cationic dyes, *International Journal of Biological Macromolecules*, 1, p. 51-62, 12 pages, ISSN: 1879-0003, 2019.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813018372878>

[19] Venkataraman, M., Mishra, R., Militký, J., Xiong, X., Marek, J., Yao, J., Zhu, G. Electrospun nanofibrous membranes embedded with aerogel for advanced thermal and transport properties, *Polymers for Advanced Technologies*, New Jersey, Wiley-Blackwell, 1, p. 2583-2592, 10 pages, ISSN: 1042-7147, n. 10. 2018

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pat.4369>

[20] Wiener, J., Marek, J., Militký J.: Absorbér tepla pro textilní, zejména oděvní aplikace [patent udělen 29.10. 2020], reg.č. 308570

<https://isdv.upv.cz/doc/FullFiles/Patents/FullDocuments/308/308570.pdf>

[21] Wiener, J., Marek, J., Militký, J.: Kompozit pro teplotní ochranu, zejména pro chlazení elektronických součástek [patent udělen 29.10. 2020], reg. č. 308571

<https://isdv.upv.cz/doc/FullFiles/Patents/FullDocuments/308/308571.pdf>

Autor byl ve výše uvedených člancích hlavním řešitelem projektu vývoje PCM ve spolupráci s čínskou stranou (Projekt MŠMT, LTACH-17014). Hlavní přínos je uveden v kapitole 6.4.

6.6. Membrány vytvořené electrospayingem a polymerací z tenké vrstvy

Vzhledem k autorově několikaleté zkušenosti s přípravou nanovlákněných vrstev v Elmarcu, kde bylo snahou dosáhnout co nejdokonalější vlákněné vrstvy s minimem defektů (perliček a čepiček), které i přes případnou dokonalost nemají úzký profil a rovnoměrnou distribuci pórů, a vzhledem k autorově dlouholeté zkušenosti s membránami pro úpravu vod, které mají k optické dokonalosti velmi daleko, ovšem poskytují na rozdíl od nanovlákněných membrán perfektní výsledky i ohledně distribuce pórů a tedy potažmo propustnosti částic specifické velikosti, začal autor vést práce na Nanospideru v rámci TUL, kde byly membrány připravované i nedokonalým zvlákněním, tzv. electrospayingem, (tj. elektrickým rozprašováním). Tímto způsobem byly připraveny membrány s výbornými filtračními a dalšími vlastnostmi. Důkazem toho je opět další příložený článek.



Zároveň je dnes běžné, že se nanovláknenné materiály laminují k podkladu a naopak tento proces může značně eliminovat funkčnost opticky dokonalého nanovláknenného materiálu, neboť při zátěru např. ve funkčních sportovních materiálech dochází k zanesení většiny pórů v nanovláknenné struktuře.

Toto jsou tedy dva důležité přístupy, které jsou bohužel v dnešní době opomíjené a jejich neznalost vede k vývoji produktů, které neplní záměr, s kterým byly vyvíjeny a to hlavně díky neznalosti daného oboru.

Vztah k separaci mikroplastů a nanoplastů z vod je opět evidentní – jedná se o mikrofiltrační membrány, charakteristicky blízké nanovláknenným membránám, jejichž účinnost záchytu mikroplastů je >95% [48].

Druhým typem materiálu, který je vyráběn trošku odlišně od rutinní firemní výroby (tentokrát extruze a koextruze používané pro vývoj heterogenních membrán Ralex firmy Mega a.s.) jsou iontovýměnné membrány vyráběné polymerací z tenké vrstvy, tedy litím (ze stejných materiálů jako extrudované heterogenní membrány Ralex), a jejich využití je taktéž evidentní (neprostupnost pro nanoplasty a mikroplasty, tzn. využití při zpětném získávání minerálů z retentátu se separovanými mikroplasty a nanoplasty, viz kap.4.2).

6.7. Příložený článek

[22]Venkataraman, M., Mishra, R., Militký, J., Wiener, J., Kučerová, K., Marek, J., Veerakumar, A. Optimization of microporous hydrophobic membranes by electrospraying, Nanocon 2017 - Conference Proceedings, 9th International Conference on Nanomaterials - Research and Application, Brno, Czech Republic, Tanger, 1, ISBN: 978-808729481-9, p. 877-885, 2018.

https://www.nanocon.eu/files/uploads/01/NANOCON2017_Proceedings_content.pdf

Autor byl ve výše uvedeném článku vedoucím disertační práce M.Venkataraman, v jejímž rámci článek vznikl. Hlavní přínos je podrobně rozepsán v kapitole 6.6.

[23]Marek, J., Sláma, J., Čížek, J. a Kosina, J. Iontovýmienná membrána [národní patent, udělen 7.10.2019] pod číslem 307917.

https://isdv.upv.cz/webapp/resdb.print_detail.det?pspis=PT/2017-768&plang=CS

Autor byl ve výše přiloženém patentu hlavním řešitelem projektu (TH02030889) s názvem „Vývoj nových materiálů a nové metodiky úpravy vod založené na ionexových membránách“ a vedoucím bakalářské práce J.Slámy, J.Čížka a J.Kosiny.



7 Shrnutí

Hlavním přínosem této práce je unikátní způsob koncentrování separovaných mikroplastů pocházejících nejen z textilního průmyslu. Tato metoda dosud nebyla publikována, ani patentována, ani se nevyužívá v průmyslu. Jedná se o spojení tlakových membránových procesů s kontinuální recyklací retentátu pomocí elektrodialýzy zapojené v reverzním módu. Tento způsob zajistí maximální koncentrování mikroplastů z retentátu v koncentrátu elektrodialyzéru a zároveň zajistí vrácení důležitých minerálů zpět do permeátu tlakového procesu. Bez tohoto kroku by nebylo možné minimalizovat kapalně odpady a zároveň provozovat tlakové procesy pro úpravu pitné vody.

Druhým přínosem je maximální konverze vody při separaci nanoplastů a mikroplastů z vod pomocí autorem navrženého speciálního zapojení dvoustupňové reverzní osmózy.

Třetím přínosem je průmyslově ověřený způsob záchytu nanoplastů pocházejících nejen z textilního průmyslu, taktéž s maximálním koncentrováním kapalného odpadu. Jedná se o využití reverzní osmózy se specifickými membránami, a následné koncentrování nanoplastů pomocí elektrodialýzy v reverzním módu s vrácením minerálů z diluátu zpět do permeátu tlakového procesu.

Čtvrtým přínosem je vývoj unikátního filtru mikroplastů, založeném na nanovlákných materiálech modifikovaných povrchovou kovovou úpravou. Tento filtr je možné s výhodou využít pro analytické stanovení zachycených mikroplastů. Zároveň tento filtr zaručuje zamezení další kontaminace upravované vody rozpadem vlákněho filtru, takže je vhodný pro opakované použití v režimu dead-end filtrace v domácnostech při přípravě pitné vody a při záchytu mikroplastů unikajících do odpadních vod, nejen z pračky.

Pátým přínosem je objasnění vztahu mezi estetickou kvalitou nanovlákněho a nanoporézního filtru. Tento bod práce ukazuje, že metoda Nanospider, která je původně určena k přípravě nanovláken, může být využita k vytvoření nanoporézního materiálu, který neobsahuje nanovlákná, ovšem je účinný pro mikrofiltraci a tudíž i pro separaci mikroplastů z vod a to s tou výhodou, že neuvolňuje další nanovlákná a fragmenty během filtrace, neboť je kompaktní.

Šestým přínosem práce je metodika recyklace nanovlákněných a dalších filtrů se zachycenými nanoplasty a mikroplasty skrze jejich využití pro přípravu materiálů s fázovou přeměnou, zabudování dalších specifických látek do nanovlákněné membrány, určené pro tepelně-izolační aplikace či sorpci dalších kontaminantů textilních odpadních vod.

Všechny tyto přínosy spojuje jeden důležitý prvek a to, že je možné je okamžitě transferovat do průmyslového měřítka a tedy měřítka, které může značně přispět k řešení tohoto globálního problému. Jak bylo ukázáno, nanoplasty mají vliv na reprodukci planktonních živočichů a tito živočichové produkují 50% veškerého kyslíku na Zemi. Pokud tedy k tomu přičteme kácení deštných pralesů, globální oteplování, vymírání včelstev (nezbytných pro produkci zemědělských plodin), těžbu ryb světlem v Atlantském a Tichém oceánu, znečištění oceánů lodní dopravou, vymírání korálů, parazitní světlo, znečištění vzduchu energetikou a leteckou dopravou, kontaminaci vod pesticidy, hormony a dalším odpadem z chemických výroby, nedostatek vody a ochuzené půdy o minerály, pak je na čase, abychom začali zachraňovat to nejdůležitější a tím je tedy část živočišné říše produkující kyslík, bez kterého se skutečně neobejdeme.

Aby závěr nebyl ale pouze negativní a pro kompletnost informací je nutno dodat, že ve zmiňovaném GPGP již byl potvrzeno, že dochází k vytváření nových ekosystémů využívajících právě dotčené plasty.



8 Seznam příložených publikací

1. Marek, J., State-of-the-Art Water Treatment in Czech Power Sector: Industry-Proven Case Studies Showing Economic and Technical Benefits of Membrane and Other Novel Technologies for Each Particular Water Cycle. J. Membr. 2021, 11, 98. <https://doi.org/10.3390/membranes11020098>
2. Marek, J., Ve Světě běžně používané membránové procesy úpravy vod v České energetice místo zatím nenašly; All for Power, 2012; Vol. 1, pp. 122–124. <http://old.allforpower.cz/UserFiles/files/2011/membrain.pdf>
3. Marek, J., Šimůnková, M., Parschová, H. (2015) Clogging of the electrodeionization chamber, Desalination and Water Treatment, (56) 12, p. 3259-3263, <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2014.980973>
4. Neděla, D., Křivčík, J., Válek, R., Stránská, E., Marek, J. (2015) Influence of water content on properties of a heterogeneous bipolar membrane, Desalination and Water Treatment, 56:12, 3269-3272. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.981412>
5. Marek, J., Čížek, J., Cvejn, P. a Tvrzník, D. Desalination performance assessment of scalable, multi-stack ready shock electro dialysis unit utilizing anion-exchange membranes. J. Membr., 2020, roč. 10, č. 11. S. 1 – 15. ISSN: 2077037 <https://doi.org/10.3390/membranes10110347>
6. Marek, J., Čížek, J. a Tvrzník, D. Optimizing porous material in shock electro dialysis unit Desalination and Water Treatment, 2019, roč. 170, č. 12. S. 38 – 45. ISSN: 1944-3994. <http://dx.doi.org/10.5004/dwt.2019.24504>
7. Marek, J. Shock electro dialysis using nanofibrous membranes Nanofibers, Applications and Related Technologies - NART 2017 Conference Proceedings, 2017. ISBN: 978-80-7494-393-5. <https://nart.tul.cz/old17/home>
8. Marek, J., Mališ, J. PUV 2012-25815 (č.dok. 24357) Iontovýmienné lože tvořené boxy z funkcionalizovaného mikrovlákna se směsnou ionexovou výplní. <https://isdv.upv.cz/doc/FullFiles/UtilityModels/FullDocuments/FDUM0024/uv024357.pdf>
9. Marek, J., Mališ J. PUV 2012-25816 (č.dok. 24358) Iontovýmienné lože tvořené boxy z funkcionalizovaného mikrovlákna se směsnou ionexovou výplní a předřazeným funkcionalizovaným nanovláknem fixovaným na nosné mřížce. <https://isdv.upv.cz/doc/FullFiles/UtilityModels/FullDocuments/FDUM0024/uv024358.pdf>
10. Marek, J., Mališ, J. PUV 2012-25817 (č.dok. 24359) Iontovýmienné lože tvořené boxy z funkcionalizovaného mikrovlákna s ionexovou výplní s opačným nábojem. <https://isdv.upv.cz/doc/FullFiles/UtilityModels/FullDocuments/FDUM0024/uv024359.pdf>
11. Marek, J., Mališ, J. PUV 2012-25818 (č.dok. 24360) Iontovýmienné lože tvořené boxy z funkcionalizovaného mikrovlákna s ionexovou výplní se shodným nábojem. <https://isdv.upv.cz/doc/FullFiles/UtilityModels/FullDocuments/FDUM0024/uv024360.pdf>



12. Marek, J., Mališ, J., PUV 2012-25819 (č.dok. 24361) Fázové iontovýměnné lože tvořené funkcionalizovaným mikrovlákmem.
<https://isdv.upv.cz/doc/FullFiles/UtilityModels/FullDocuments/FDUM0024/uv024362.pdf>
13. Marek, J., Mališ, J. PUV 2012-25820 (č.dok. 24362) Iontovýměnné lože tvořené funkcionalizovaným nanovláknem fixovaným na nosné mřížce.
<https://isdv.upv.cz/doc/FullFiles/UtilityModels/FullDocuments/FDUM0024/uv024362.pdf>
14. Marek, J., Mališ, J. PUV 2012-25821 (č.dok. 24363) Iontovýměnné lože tvořené funkcionalizovaným nanovláknem fixovaným na funkcionalizovaném mikrovlákně.
<https://isdv.upv.cz/doc/FullFiles/UtilityModels/FullDocuments/FDUM0024/uv024363.pdf>
15. Marek J., Způsob výroby nanovláken elektrostatickým zvlákňováním polymerních matic obsahujících polystyren, [patent granted 7th December 2011], reg.numb. 2010-430
https://isdv.upv.cz/doc/FullFiles/Applications/2010/PPVCZ2010_0430A3.pdf
16. Marek, J., Beneš, M.J., Jelínek, L., Cation and anion exchangers from nanofibrous polystyrene for fast water treatment, Proceedings of Nanocon 2012, ISSN: 2694-930X, ISBN:978-80-87294-32-1.
http://nanocon2012.tanger.cz/files/proceedings/nanocon_09/Lists/Papers/001.pdf
17. Marek, J. Ion exchange materials with antimicrobial properties, 10th Textile Bioengineering and Informatics Symposium Proceedings (5/2017), Wuhan, China, Textile bioengineering & informatics society, p. 66-69, ISSN: 1942-3438, 2017.
<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85034449762&origin=inward&txGid=227b5b9d4782f79806cb6f3cd1ed57aa>
18. Militký, J. Marek, J., Guan, Y., Abdalkarim, S., Wang, C., Tang, F., Chen, W., Yao, J., Yu, H. Green one-step synthesis of ZnO/cellulose nanocrystal hybrids with modulated morphologies and superfast absorption of cationic dyes, International Journal of Biological Macromolecules, Vol. 1, p. 51-62, ISSN: 1879-0003,2019.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813018372878>
19. Venkataraman, M., Mishra, R., Militký, J., Xiong, X., Marek, J., Yao, J., Zhu, G. Electrospun nanofibrous membranes embedded with aerogel for advanced thermal and transport properties, Polymers for Advanced Technologies, Vol. 1, p. 2583-2592, ISSN: 1042-7147
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pat.4369>
20. Wiener, J., Marek, J., Militký J.: Absorbér tepla pro textilní, zejména oděvní aplikace [patent udělen 29.10.2020], reg.č. 308570
<https://isdv.upv.cz/doc/FullFiles/Patents/FullDocuments/308/308570.pdf>
21. Wiener, J., Marek, J., Militký, J.: Kompozit pro teplotní ochranu, zejména pro chlazení elektronických součástí [patent udělen 29.10. 2020], reg. č. 308571
<https://isdv.upv.cz/doc/FullFiles/Patents/FullDocuments/308/308571.pdf>



22. Venkataraman, M., Mishra, R., Militký, J., Wiener, J., Kučerová, K., Marek, J., Veerakumar, A. Optimization of microporous hydrophobic membranes by electrospraying, Nanocon 2017 - Conference Proceedings, 9th International Conference on Nanomaterials - Research and Application, Brno, Czech Republic, Tanger, 1, ISBN: 978-808729481-9, p. 877-885, 2018.

https://www.nanocon.eu/files/uploads/01/NANOCON2017_Proceedings_content.pdf

23. Marek, J., Sláma, J., Čížek, J. a Kosina, J. Iontovýmienná membrána [patent udělen 7.10.2019], reg. č. 307917.

https://isdv.upv.cz/webapp/resdb.print_detail.det?pspis=PT/2017-768&plang=CS



9 Literatura

- [1] Gigault, J., Halle, A. t., Baudrimont, M., Pierre-Yves Pascal, P.Y., Gauffre, F., Phi, T.L., Hadri, H.E., Grassl, B., Reynaud, S. Current opinion: What is a nanoplastic?, *Environmental Pollution*, Vol. 235, 2018, p.1030-1034, ISSN 0269-7491, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.024>
- [2] Ioakeimidis, C., Fotopoulou, K. N., Karapanagioti, H. K., Geraga, M., Zeri, C., Papatthanassiou, E., Galgani, F., Papatheodorou, G. The degradation potential of PET bottles in the marine environment: An ATR-FTIR based approach. *Scientific Reports*. 6: 23501. (2016) <https://doi.org/10.1038%2Fsrep23501>
- [3] Xue B, Zhang L, Li R, Wang Y, Guo J, Yu K, Wang S. Underestimated Microplastic Pollution Derived from Fishery Activities and "Hidden" in Deep Sediment. *Environmental Science & Technology*. 54 (4): 2210–2217. (2020) <https://doi.org/10.1021%2Facs.est.9b04850>
- [4] Hernandez, L.M., Xu, E.G., Larsson, H.C.E., Tahara, R., Maisuria, V.B., Tufenkji, N. Plastic Teabags Release Billions of Microparticles and Nanoparticles into Tea. *Environmental Science & Technology* 53 (21), 12300-12310 (2019) <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02540>
- [5] The maritime executive 11.12.2020. <https://www.maritime-executive.com/article/eu-is-moving-towards-restrictions-to-reduce-microplastic-pollution>
- [6] Official statement from website of WHO: <https://www.who.int/news/item/20-08-2019-microplastics-in-drinking-water>
- [7] News from European Parliament (website), 22.11.2018 <https://www.europarl.europa.eu/news/en/headlines/society/20181116STO19217/microplastics-sources-effects-and-solutions>
- [8] Browne, M A , Crump, P , Niven, S J , Teuten, E , Tonkin, A , Galloway, T , and Thompson, R (2011) Accumulation of Microplastic on Shorelines Woldwide: Sources and Sinks *Environ Sci Technol* 45, 9175–9179 <https://doi.org/10.1021/es201811s>
- [9] Eerkes-Medrano, D , Thompson, R C , and Aldridge, D C Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs *Water Res* 75, 63–82 (2015) <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.012>
- [10] Oficiální web Expertní Rady Evropských Akademií (EASAC) <https://easac.eu/>
- [11] Bergmann M., Primpke M.S., Tekman M.B., Trachsel J., Gerdts G., White and wonderful? Microplastics prevail in snow from the Alps to the Arctic. *Science Advances*, Vol 5, Issue 8 (2019) <https://doi.org/10.1126/sciadv.aax1157>
- [12] Pivokonsky, M., Cermakova, L., Novotna, K., Peer, P., Cajthaml, T., Janda, V. Occurrence of microplastics in raw and treated drinking water, *Science of The Total Environment*, Vol. 643, 2018, p. 1644-1651, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.102>
- [13] Anderson, J.L., Mulligan, T.S., Shen, M.C., Wang, H., Scahill, C.M., Tan, F.J., Du, S.J., Busch-Nentwich, E.M., Farber, S.A. mRNA processing in mutant zebrafish lines generated by chemical and CRISPR-mediated mutagenesis produces unexpected transcripts that escape nonsense-mediated decay. *PLoS Genetics*. 13:e1007105 (2017) <https://doi.org/10.1371/journal.pgen.1007105>



- [14] Kožíšek F., Stanovisko Státního zdravotního ústavu – Národního referenčního centra pro pitnou vodu ke zprávě o výskytu mikroplastů v pitné vodě a jeho zdravotním riziku, 5.9.2018 http://www.szu.cz/uploads/documents/chzp/voda/pdf/Stanovisko_NRC_mikroplasty_v_pitne_vode.pdf
- [15] Chemek M. a Nevorál J.: The dark side of the breastfeeding: In the light of endocrine disruptors, *Medical Journal of Cell Biology*, 2019. <https://doi.org/10.2478/acb-2019-0005>
- [16] Nelms, S.E., Barnett, J., Brownlow, A. et al. Microplastics in marine mammals stranded around the British coast: ubiquitous but transitory?. *Sci Rep* 9, 1075 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-37428-3>
- [17] Hollóczki, O., Gehrke, S., "Can Nanoplastics Alter Cell Membranes?". *ChemPhysChem*. 21 (1): 9–12. (2020) <https://doi.org/10.1002%2Fcphc.201900481>
- [18] Skjolding, L. M., Ašmonaitė, G., Jølcck, R. I., Andresen, T. L., Selck, H., Baun, A., Sturve, J. An assessment of the importance of exposure routes to the uptake and internal localisation of fluorescent nanoparticles in zebrafish (*Danio rerio*), using light sheet microscopy. *Nanotoxicology*. 11 (3): 351–9. (2017) <https://doi.org/10.1080%2F17435390.2017.1306128>
- [19] Brun, N. R., van Hage, P., Hunting, E. R., Haramis, A.-P. G., Vink, S. C., Vijver, M. G., Schaaf, M. J. M., Tudorache, C., Polystyrene nanoplastics disrupt glucose metabolism and cortisol levels with a possible link to behavioural changes in larval zebrafish. *Communications Biology*. 2 (1): 382. (2019) <https://doi.org/10.1038%2Fs42003-019-0629-6>
- [20] Zhang, Y., Lykaki, M., Alrajoula, M.T., Markiewicz, M., Kraas, Kolbe, S., Klinkhammer, K., Rabe, M., Klauer, R. Bendt, E., Stolte, S. Microplastics from textile origin – emission and reduction measures. *Green Chemistry*. 23. (2021). <http://dx.doi.org/10.1039/D1GC01589C>
- [21] Tang, K.H.D., Hadibarata, T., Microplastics removal through water treatment plants: Its feasibility, efficiency, future prospects and enhancement by proper waste management, *J. Environm. Challenges*, Vol. 5, (2021), p. 100264, ISSN 2667-0100, <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100264>
- [22] <https://theoceancleanup.com/>
- [23] Hanif, M.A., Ibrahim, N., Dahalan, F.A., Ali, U.F.M., Hasan, M., Jalil, A.A. Microplastics and nanoplastics: Recent literature studies and patents on their removal from aqueous environment, *Science of The Total Environment*, Vol. 810, (2022), Is. 152115, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152115>
- [24] Slat B.D., Hoeken A.P., Feijter, T.S.J., Saint-Rose, B.C.V., Tjallema, A.R., Jago, R.S., Verjut, J.S., Christiaa, L., a method and a system for collecting floating objects on a surface of water, Nizozemský patent NL2018882B1 (2018) <https://patentimages.storage.googleapis.com/d6/66/82/0c25002e0581d9/NL2018882B1.pdf>
- [25] Patel, H., Vashi, R.T. Characterization and treatment of textile wastewater, Elsevier (2015), ISBN: 978-0-12-802326-6 <https://citationsy.com/archives/q?doi=10.1016/B978-0-12-802326-6.00002-2>
- [26] Pathe, P.P., Biswas, A.K., Rao, N.N., Kaul, S.N. Physicochemical treatment of wastewater from clusters of small scale cotton textile units. *J. Environ. Technol*. 26, p. 313-327 (2005) <https://doi.org/10.1080/09593332608618562>
- [27] Indian Petrochemical Industry: Country Paper from India, Asia Petrochemical Industry Conference, Seoul, South Korea, 7 to 8 May 2015 (Chemical and Petrochemicals Manufacturers' Association India, 2016)
- [28] Webová stránka „Our world in data“ <https://ourworldindata.org/faq-on-plastics>



- [29] Webové stránky Eurostatu, konkrétně
https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/env_waspac/default/table?lang=en
- [30] Webové stránky The New York Times, konkrétně
<https://www.nytimes.com/2017/10/28/world/africa/rwanda-plastic-bags-banned.html>
- [31] Geyer, R., Jambeck, J., Law, K. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.* 3, e1700782 (2017)
<https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>
- [32] Statement of North Carolina Department of Environment and Natural Resources Division of Pollution Prevention and Environmental Assistance.
- [33] Vošta J., Matějka Z., Macák J.: Energetika, skriptum VŠCHT Praha, 1999.
- [34] Hübner, P. Úprava vody v energetice, VŠCHT Praha (2. vyd.), 2015, ISBN 978-80-7080-873-3
- [35] Pitter, P. Hydrochemie, VŠCHT Praha (5.vyd.), 2015. ISBN 978-80-7080-928-0
- [36] Jelínek, L. Desalinační a separační metody v úpravě vody; VŠCHT Praha, 2009; ISBN 978-80-7080-705-7.
- [37] <https://www.sana-store.cz/mikrofiltrace-bluefilters-01-mcr>
- [38] Tadsuwan, K., Babel, S., Microplastic abundance and removal via an ultrafiltration system coupled to a conventional municipal wastewater treatment plant in Thailand, *J. of Env. Chem. Eng.*, Vol. 10, Issue 2 (2022), p. 107142, ISSN 2213-3437
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107142>
- [39] Marrufo-Hernández, N.A., Hernández-Guerrero, M., Nápoles-Duarte, J.M., Palomares-Báez1, J.P., Chávez-Rojo, M.A.. Prediction of the filtrate particle size distribution from the pore size distribution in membrane filtration: Numerical correlations from computer simulations . *AIP Advances* 8, 035308 (2018)
<https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.5009568>
- [40] Giglia, S., Bohonak, D., Greenhalgh, P., Leahy, A. Measurement of pore size distribution and prediction of membrane filter virus retention using liquid–liquid porometry, *J. of Membr. Sc.*, Vol. 476 (2015), p. 399-409, ISSN 0376-7388
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.11.053>
- [41] Matejka, Z. Continuous production of high-purity water by electrodeionization, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 21(4) (1971) 117–120.
<https://doi.org/10.1002/jctb.5020210408>
- [42] Golgoli, M. Khiadani, M., Shafieian, A., Sen, T.K., Hartanto, Y., Johns, M.L., Zargar, M. Microplastics fouling and interaction with polymeric membranes: A review, *Chemosphere*, Volume 283, (2021), p. 131185, ISSN 0045-6535,
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131185>
- [43] Song, L., Elimelech, M. Theory of concentration polarization in crossflow filtration (1995); p. 3389; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*; Vol. 91, Is. 19; The Royal Society of Chemistry; ISSN - 0956-5000;
<http://dx.doi.org/10.1039/FT9959103389>
- [44] <https://www.mclanahan.com/blog/the-history-of-filter-presses>
- [45] Mikule, J. Kompozitní nanovláknenné nitě pro lékařské použití, Diplomová práce, TUL, (2018).
- [46] Hýbl, V. Příprava a vlastnosti filtračních elementů navíjených z nanovláknenné kompozitní příze. Diplomová práce, TUL, (2019).
- [47] Bílek, P. a Hrůza, J. Influence of Structure Uniformity of Nanofibrous Filters on Their Homogeneity of Filtration Efficiency Nanocon 2014 6th International Conference Conference Proceedings 1. vyd. Ostrava: Tanger Ltd., Ostrava, 2015 S. 427 – 436. ISBN: 978-80-87294-53-6
- [48] Masná, A. Separace, zakoncentrování a zpracování mikroplastů při úpravě pitných vod, Diplomová Práce, TUL (2020).
Online dostupná na [DSpace TUL](https://dspace.tul.cz)



-
- [49] Sadrzadeh, M., Razmi, A., Mohammadi, T. Separation of monovalent, divalent and trivalent ions from wastewater at various operating conditions using electro dialysis, *Desalination*, Vol. 205, Iss. 1–3, (2007), p. 53-61, ISSN 0011-9164,
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.04.039>
- [50] Webové stránky firmy Lenntech: <https://www.lenntech.com/processes/bipolar-membrane-electrodialysis-edbm-.htm>
- [51] Simons R.: Electric field effects on proton tranfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes. *Electrochimica acta*, vol. 29, No. 2, pp. 151 – 158. (1984)
- [52] Suwaileh, W., Pathak, N., Shon, H., Hilal, N. Forward osmosis membranes and processes: A comprehensive review of research trends and future outlook, *Desalination*, Vol. 485, (2020), Is.114455, ISSN 0011-9164,
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114455>
- [53] Mazlan, N.M., Peshev, D., Livingston, A.G. Energy consumption for desalination — A comparison of forward osmosis with reverse osmosis, and the potential for perfect membranes, *Desalination*, Vol. 377, (2016), p. 138-151, ISSN 0011-9164
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.08.011>
- [54] Hisham A. Maddah and Mohammed A. Shihon (September 19th 2018). Activated Carbon Cloth for Desalination of Brackish Water Using Capacitive Deionization, *Desalination and Water Treatment*, Murat Eyvaz and Ebubekir Yüksel, IntechOpen,
<https://www.intechopen.com/chapters/61156>
- [55] Hýbl, V. Vývoj nanovlákného filtru vhodného pro základní stanovení mikroplastů a opakovanou dead-end filtraci. Diplomová práce, TUL (2022)



10. Přiložené články v plném znění





Article

State-of-the-Art Water Treatment in Czech Power Sector: Industry-Proven Case Studies Showing Economic and Technical Benefits of Membrane and Other Novel Technologies for Each Particular Water Cycle

Jaromír Marek

Department of Chemistry, Faculty of Science, Humanities and Education, Technical University of Liberec, Studentská 1402/2, 461 17 Liberec, Czech Republic; jaromir.marek@mail.com; Tel.: +420-732-277-183

Abstract: The article first summarizes case studies on the three basic types of treated water used in power plants and heating stations. Its main focus is Czechia as the representative of Eastern European countries. Water as the working medium in the power industry presents the three most common cycles—the first is make-up water for boilers, the second is cooling water and the third is represented by a specific type of water (e.g., liquid waste mixtures, primary and secondary circuits in nuclear power plants, turbine condensate, etc.). The water treatment technologies can be summarized into four main groups—(1) filtration (coagulation) and dosing chemicals, (2) ion exchange technology, (3) membrane processes and (4) a combination of the last two. The article shows the ideal industry-proven technology for each water cycle. Case studies revealed the economic, technical and environmental advantages/disadvantages of each technology. The percentage of technologies operated in energetics in Eastern Europe is briefly described. Although the work is conceived as an overview of water treatment in real operation, its novelty lies in a technological model of the treatment of turbine condensate, recycling of the cooling tower blowdown plus other liquid waste mixtures, and the rejection of colloidal substances from the secondary circuit in nuclear power plants. This is followed by an evaluation of the potential novel technologies and novel materials.

Keywords: water treatment; power generation; heating station; energy; boilers; ion exchange; membrane processes; reverse osmosis; ultrafiltration; electro dialysis; electrodeionization; shock electro dialysis; membrane distillation; capacitive deionization; forward osmosis; OpEx; CapEx; payback period; turbine condensate; SDI; colloidal particles



Citation: Marek, J. State-of-the-Art Water Treatment in Czech Power Sector: Industry-Proven Case Studies Showing Economic and Technical Benefits of Membrane and Other Novel Technologies for Each Particular Water Cycle. *Membranes* **2021**, *11*, 98. <https://doi.org/10.3390/membranes11020098>

Academic Editor: Victor V. Nikonenko

Received: 24 December 2020

Accepted: 13 January 2021

Published: 30 January 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the author. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

1.1. The Current State of Power Industry Water Treatment in Eastern Europe

According to the European Environment Agency (2020), power generation represents the second largest overall share of raw water consumption in Europe (Figure 1) in all sectors (including public consumption, agriculture and industry). The greater overall share of agriculture is due to the more agricultural nature of Southern Europe, but in Eastern Europe power generation plays the major part. Therefore, it is desirable to start in the wide field of the power and heat generation (i.e., energetic) sector in order to maximize the effectiveness of water recycling, minimize the amount of waste-water, and make its treatment ecological and economical.

The main reason for water treatment in power generation is to avoid the corrosion and scaling of the whole system (including boiler, piping and turbine). The total volume of water cycles (including boiler circuit and cooling circuit) in one power or heating station usually ranges from thousands to tens of thousands of cubic meters per hour. A very rough approximation of the total volume of water in power stations (presented in this study) can be assumed as follows: 1 kg of condensated steam requires approximately

50–60 kg of cooling water (m_{cw})—depending on the change in steam enthalpy (h) behind the turbine [1]:

$$m_{cw} = \frac{\Delta h}{c_p \Delta t} \tag{1}$$

Δt is generally 10 °C, the specific heat capacity of water (c_p) is 4.19 kJ kg⁻¹, and the rough value of the enthalpy of steam in front of the turbine is 2900 kJ kg⁻¹ and behind the turbine 750 kJ kg⁻¹, so the change in enthalpy Δh is roughly 2150 kJ kg⁻¹.

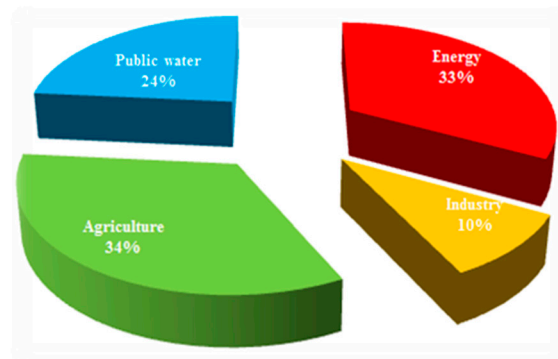


Figure 1. Water consumption in the whole of Europe, based on Eurostat data (2020). Turkey is included [2].

The water needs of power and heating stations in Czechia range from 0.372 m³ MWh⁻¹ (Heating Station Písek) to 2.622 m³ MWh⁻¹ in Třinec Heating Station [2,3].

The following diagram (Figure 1) shows the statistical data of water consumption per sector in the whole of Europe, and Table 1 shows the detailed data for each part of Europe. The data have been provided by the European Environment Agency [2].

Table 1. Millions of cubic meters of water consumption in Europe * per year [2].

Millions of m ³ y ⁻¹	Energy	Industry	Agriculture	Public Water Supply
Eastern				
Early 1990s	21,901	12,573	13,945	11,058
Latest year	18,538	4882	3545	5990
Percent.	56%	15%	11%	18%
Western				
Early 1990s	67,088	22,548	7570	33,682
Latest year	54,787	17,787	5797	29,439
Percent.	51%	16%	5%	27%
Southern				
Early 1990s	6635	2010	35,542	13,828
Latest year	7018	666	33,175	16,738
Percent.	12%	1%	58%	29%
Turkey				
Early 1990s	67	734	17,842	3235
Latest year	98	810	40,643	5792
Percent.	0%	2%	86%	12%
Europe	80,441	24,145	83,160	57,959
	33%	10%	34%	24%

: Water abstractions data are not available for all sectors and periods. Eastern Europe: Bulgaria, Czechia, Estonia, Latvia, Lithuania, Hungary, Poland, Romania, Slovenia, Slovakia. Western: Belgium, Denmark, Germany, Ireland*, France, Luxembourg, Netherlands, Austria, Finland, Sweden, England and Wales, Iceland, Norway, Switzerland*. Southern: Greece, Spain, Italy*, Cyprus*, Malta, Portugal*. Turkey is plotted on an individual column in this graph to depict the large increase in water use.

Ion exchange technology still takes the major share in water treatment in the currently operating power stations and heating plants in Eastern Europe. However, the first exceptions have appeared, namely in the newly built power plants (in Hungary, Poland, Romania or the newly built Turkish Yunus Emre), and in Czech central heating plants, where the economy and environmental protection were of the greatest interest, and therefore membrane technologies have been employed in water treatment. Membrane technologies are even more common in small plants (with low-pressure boilers or small cooling circuits) where technological steam is produced (e.g., bakeries, breweries). However, these small plants use the dosing of antiscaling and anticorrosion chemicals in the majority of cases. Furthermore, mid- and high-pressure boilers in power and heating stations use alkalization of boiler water (because demineralized water is so-called “hungry water”), to shift the value from the corrosion area of Langelier Saturation Index (LSI) to passivated region. Cooling circuits in power plants with cooling towers employ dosing of antiscaling and anticorrosion chemicals. However, this is not I the focus of this study.

The work is primarily divided into the three main areas of water treatment in power industry—the treatment of make-up water for boilers, the recycling of cooling tower blowdown, and the treatment of specific types of water (the recycling of turbine condensate, the recycling of liquid waste mixtures, the recycling of boric acid in the primary circuit in nuclear power plants, etc.).

The conception of membrane processes, which compete with the whole ion exchange technology for water treatment in power and heating stations, was first described and economically compared by Beardsley (Dow company) in 1995 [4], and later by Dardel (2005) [5], as seen in Figure 2.

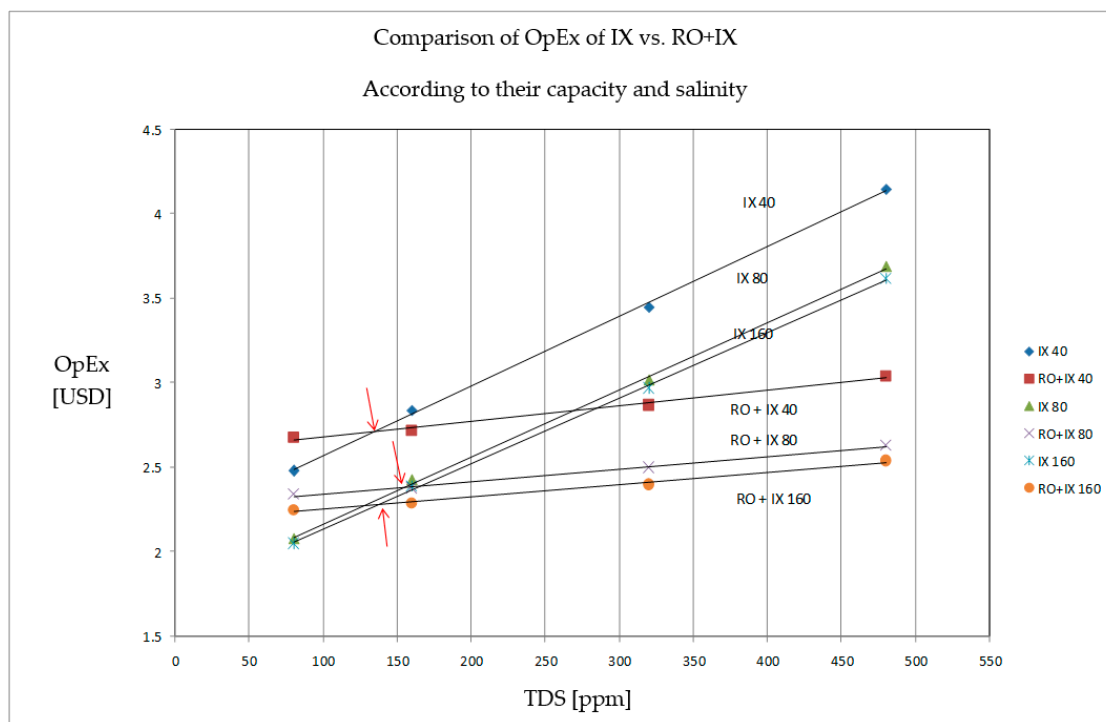


Figure 2. Comparison of OpEx of IX (ion exchange) technology and IX + RO (reverse osmosis) by Beardsley, DOW company (1994), according to TDS and capacity (40, 80 and 160 m³ h⁻¹) [4].

In the last 10–15 years there has been a huge drop in the investment costs of membrane processes due to their widespread use. Unfortunately, this does not mean that the key industries using water treatment technologies have switched to membrane technology [6–8].

The combination of reverse osmosis (RO) followed by ion exchange columns as seen in Figure 2 is not optimal anymore, simple explanation is in Section 2.3 (contamination of

RO permeate by ppb of colloidal particles from ion exchange resin). However it is still in the operation (e.g., in Supercritical unit of Power Station Ledvice, Czechia, from 2012) and still being designed for new systems [6].

1.2. The Choice of Membrane Technologies for Water Treatment in the Power Industry

The current membrane technology market provides a wide portfolio of products. The power industry demands highly reliable technologies—e.g., pressure membrane processes (ultrafiltration, reverse osmosis, nanofiltration, microfiltration) and electromembrane processes (electrodialysis and electrodeionization), which are known and have been proven by tens of years of operation [7–9]. The technologies newly developed in recent years (e.g., membrane distillation, capacitive deionization, forward osmosis, etc.) are still not reliable enough to ensure problem-free, economically effective, and environmentally friendly long-term operation (according to the statements of power stations managers) [7,10].

When choosing whether to use ion exchange technologies, membrane processes or their combination, the major aspect is economics. The capital expenditure of membrane technology has already become comparable to the ion exchange technology. Membrane technology can save from hundreds of thousands to millions of Czech crowns (tens to hundreds of thousands EUR) in operating expenses in a standard heating plant (up to $100 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) annually. This option is convenient for all the following cases: newly built power plants, existing plants (where the resin is at the end of its operating lifetime), and plants which can reduce the cost of additional water treatment by integrating membrane separation technology [8].

The main argument for the selection of ion exchange technology by technological engineers in power and heating plants is its reliability, and the time for which the technology has been in use (nearly 100 years), so the aim of this study was to demonstrate the uptime and reliability of membrane technology in pilot tests in power plants and heating plants, and make an economic comparison with ion exchange technologies.

1.3. The Novelty of the Contribution

Despite the fact that the article is conceived as an overview of water treatment technologies in real operation, its novelty lies in the few following technological models optimized within this work: (1) the treatment of turbine condensate, (2) the recycling of cooling tower blowdown, (3) the recycling of other liquid waste mixtures, and (4) the rejection of colloidal substances from secondary circuit in nuclear plants.

Last is included a brief evaluation of potential novel methods and materials.

However, the most important target of this work is complex summarization of common and novel methods of water treatment in power sector.

2. Water Cycles and Their Type of Water Treatment

2.1. Make-Up Water for Boilers

In the majority of cases, surface water—mainly from rivers or lakes—serves as the source of make-up water for boilers. This is why the ion exchange technology or membrane technology, both used for desalination, also require pretreatment. The pretreatment consists of rough filtration (racks and sieves), soft filtration (sand and activated carbon filters) and coagulation with flocculation. As the experiment has shown, these steps are unavoidable for both the ion exchange and membrane processes [1,6,11].

2.1.1. The Standard Ion Exchange Technology

The make-up water for boilers, when prepared by the ion exchange technologies, mostly uses demineralization lines. These are four, three or two-stage column lines (depending on inlet water quality). Four-stage lines are composed of a strong acid cation exchanger followed by a weak acid cation exchanger, followed by a weak base anion exchanger and a strong base anion exchanger. In case of three-stage demineralization (Figure 3), the strong acid cation exchanger is followed only by a weak and a strong base

anion exchanger, and in two-stage demineralization the strong acidic cation exchanger is followed just by the strong base anion exchanger.

Figure 3 describes ion exchange technological scheme in Heating station Liberec, Czechia (see case study in Section 2.1.3.2). Consumption of chemicals for this station (based on river Nisa) is summarized in Table 2a,b. Half year is ideal predicative time period, including winter months (when the surface water in Czechia is contaminated by NaCl and CaCl₂, technical grade, used for melting snow on the roads) and summer months (when the rivers and other surface sources are dried, i.e., concentrated by summer heat) [6,8,11].

Table 2. (a,b) Consumption of chemicals by IX (ion exchange) technology in the Liberec Heating Station (first half of 2010). RW—raw water, DEMI—outlet of IX.

(a)					
Season	Raw Water	HCl	NaOH	Consumption of Chemicals	
Jan–Jun	41 m ³ h ^{−1}	366 g m ^{−3}	293 g m ^{−3}	660 g m ^{−3} per RW	418 g m ^{−3} per DEMI
(b)					
Price 31% HCl + 50% NaOH					
0.08 EUR m ^{−3} per RW			0.05 EUR m ^{−3} per DEMI		

In the preparation of make-up water in deionization lines, two-stage lines are made of strong acid cation exchanger followed by weak alkali anion exchanger. The conductivity of water and the content of SiO₂ are the most important monitored parameters to which attention must be paid, according to the guidelines for make-up water for boilers (VGB-R 450 Le—The European Technical Committee, 2011 [12]).

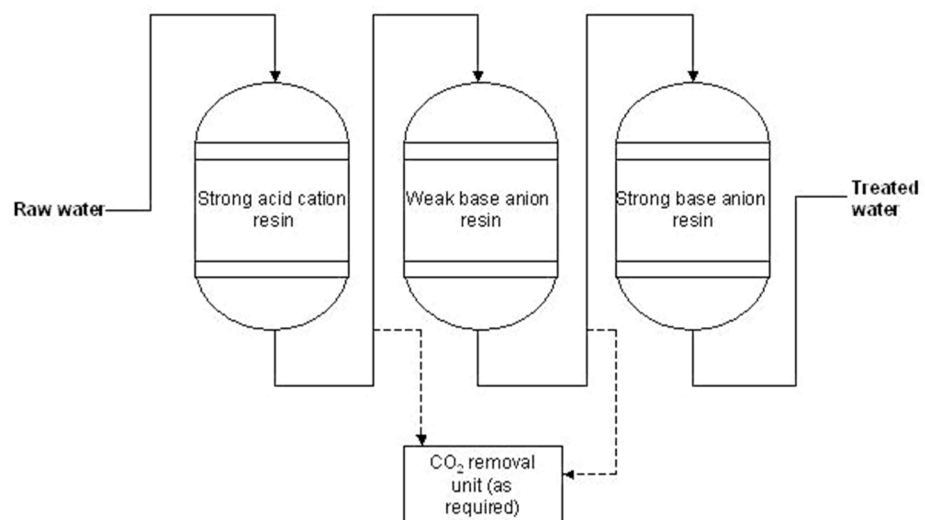


Figure 3. Demineralization technology—Ion exchange units by Lenntech company [9,13].

2.1.2. The Membrane Technology

The substitution of demineralization or deionization (ion exchange) technology for the preparation of make-up water for middle- and high-pressure boilers (≥8 MPa) always requires the combination of reverse osmosis and electrodeionization. Reverse osmosis (RO) can be applied in the desalination of water only in low-pressure boilers (≤8 MPa, operating temperature up to 115 °C, with output over 60 kW, due to Czech Standard—ČSN 07 7401) where the conductivity of make-up water is not limited. However, for middle- and high-pressure boilers, the conductivity is limited to 0.2 μS cm^{−1} by Czech Standard ČSN 07 7403,

and is recommended to be $0.1 \mu\text{S}/\text{cm}$ by European Standard VGB-R 450-Le [12] and by EPRI (Electric Power Research Institute)-Guidelines for Preservation, Layup, and Startup of Water Treatment Equipmen (ID 3002007941) and Guidelines for makeup water treatment (ID 1019635) [14,15]. That means it is essential to use at least single pass RO together with electrodeionization (EDI). In the ideal case, double-pass RO (where the permeate from first pass becomes feed to second pass, to ensure the maximum elimination of hardness and colloidal particles) followed by EDI is used. When installing reverse osmosis, it is essential to make sure the inlet stream $\text{SDI}_{15} \leq 5$ (silt density index measured using a cellulose filter with 450 nm pores, 1 bar pressure and 15 min period). If the inlet water $\text{SDI}_{15} > 5$, pre-installation of an ultrafiltration unit is required.

In the majority of cases, these are ultrafiltration units (UF) with hollow fibers, with backflush set to 30–45 min. The basic technology scheme and water capacity and water conversion are illustrated in Figure 4.

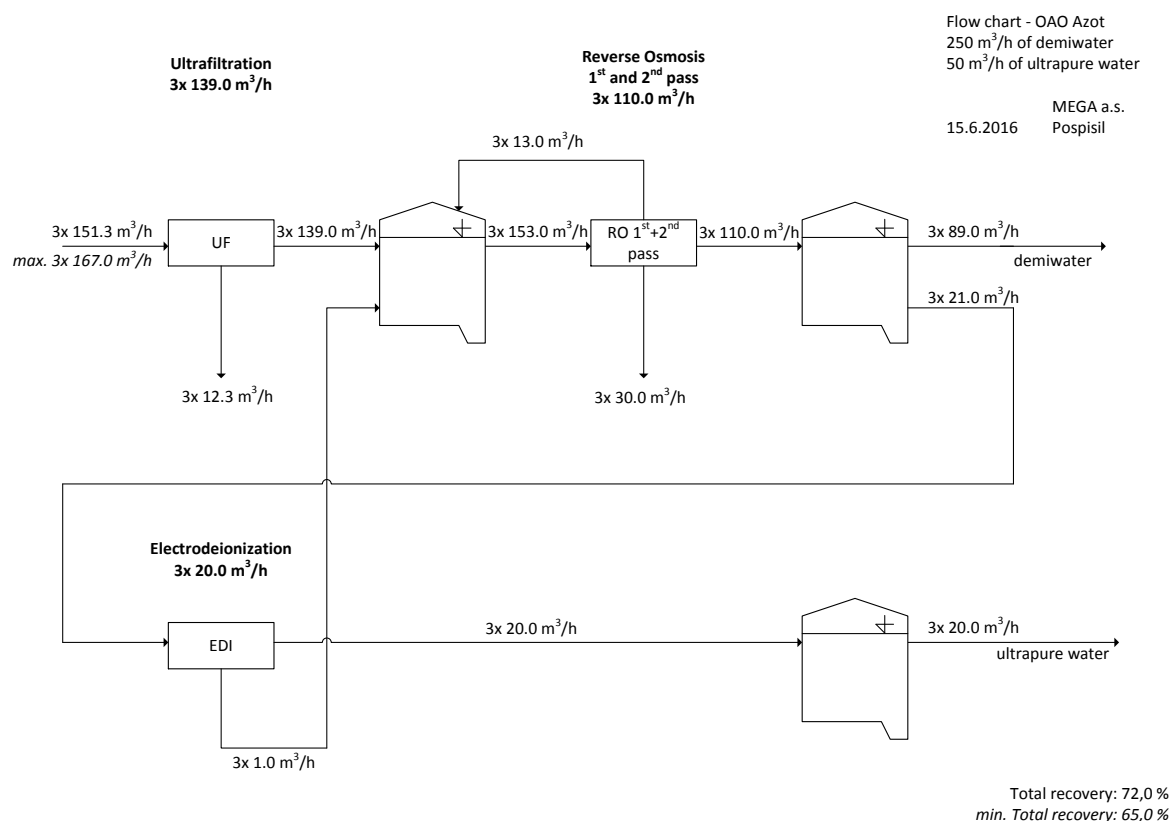


Figure 4. Example of industrial design of preparation of ultrapure make-up water for boilers using membrane technology, Mega Group (Czechia) [6,15–17]. The scheme shows water needs of membrane processes which is reflected to higher water cost compared to Ion Exchange technology. That is also the reason to recycle waste streams as much as possible as seen in this picture.

In the beginning of replacing the standard technologies (filtration, coagulation and ion exchange), there were efforts to replace coagulation and flocculation by ultrafiltration or microfiltration units. However, very soon after the first installations, the experience showed that neither microfiltration nor ultrafiltration can replace standard coagulation and flocculation. The ultrafiltration units got clogged very easily, and their performance decreased rapidly after installation when the coagulation and flocculation (i.e., clarification) were avoided. Finally, it was proven that coagulation and flocculation are very effective and low-cost operations compared to ultrafiltration/microfiltration, with very high crossflow and frequent backflushes. Regardless, ultrafiltration (more frequently than microfiltration) is a very desirable process for the protection of the downstream reverse

osmosis membranes in order to increase reverse osmotic effectivity and prolong the lifetime of the membranes [6,9,10].

2.1.3. A Comparative Pilot Test of Membranes and Ion Exchangers on Make-Up Boiler Water

The most important case study was carried out on the make-up water for boilers. This water represents the highest standards of quality and strict limits of conductivity, concentration of ions, suspended and colloidal solids and dissolved gasses, as determined by national or European standards (in the European Union) [12]. The conductivity of make-up water for high-pressure boilers should be as close as possible to theoretical water (i.e., clear water containing just H₂O) exhibiting a resistivity of more than 17 MΩ cm⁻¹. The arrangement of membrane units in the pilot test was inspired by the combination of membrane processes commonly used in western European countries. These consist of ultrafiltration, reverse osmosis and electrodeionization. The main purpose of an ultrafiltration unit is to decrease the silt density index (SDI₁₅ < 5) before feeding the reverse osmosis. The reverse osmosis substitutes classical ion exchange demineralization units. The downstream electrodeionization unit then completes the desalination process and polishes the water.

The technology of electrodeionization substitutes mixed beds, because it avoids the additional problems with the chemicals used in the regeneration of mixed beds (e.g., liquid wastes, neutralization of wastes), administration, the transportation of chemicals and wastes, large built-up area, semi-automatic operation, etc. Electrodeionization (EDI) is intended for polishing the reverse osmosis (RO) permeate. It is an essential process which cannot be simply substituted by two-pass (or more) reverse osmosis. The two-pass reverse osmosis usually serves for sequential decarbonization and desilication. The conductivity of the osmosis permeate from the second pass is approximately 1 μS cm⁻¹. The energy consumption of two-pass reverse osmosis is higher in comparison with electrodeionization, and the recovery rate is also lower. Two-pass reverse osmosis is used when the hardness of raw water is too high, or when we want to achieve a water quality after electrodeionization that is better than 16 MΩ cm⁻¹ (<0.0625 μS cm⁻¹). Therefore, the electrodeionization process is unavoidable in the preparation of the make-up water for middle- and high-pressure boilers.

2.1.3.1. Small-Capacity Heating Station Michle (35.5 MW, 6 MWe)

The first case study was only a theoretical study, represented by small-capacity heating station Michle, Pražská teplárenská company, calculated by the company Memsep [10]. The data in the tables below (Tables 3 and 4 and Figure 5) were presented in an opened tender. The winner of this selection procedure was the SES Bohemia Engineering company with Septron RO + EDI technology. The data of the winner are not published for obvious reasons. The other competitors were Mega and Culligan. The prices of the technology submitted by the Mega company included complete equipment (tanks, pumps for transportation of water from the source, piping, dosing of chemicals, cartridge filters, etc.), so the price was 1.6× higher compared to Culligan. However if we subtract this periphery, the CapEx of the membrane technology is quite similar for both companies.

Table 3. CapEx of IX vs. RO + EDI (2010) (EDI of company Mega constitutes former EDI-X modules, which have been recently substitute by MPure™ technology).

EUR	IX (Parallel Flow Regeneration)	IX (Counterflow Regeneration)	RO + EDI Culligan	RO + EDI Mega
Mechanic supply	116,259	89,333	37,815 + 55,185	70,296 + 74,444
M&R	24,407	8926	9296	13,852
Mechanic and M&R assembly	20,741	14,741	9296	15,630
Mechanic and M&R project	8185	5222	4667	17,407
Startup	7037	4630	4667	3963
Total	176,593	122,889	120,889	195,630

Table 4. OpEx of IX vs. RO + EDI (2010).

Production of Demiwater (m ³ y ⁻¹)	3000	4500	6000	7500	9000	10,500
1. IX counterflow regeneration, higher controlling system						
chemicals (EUR)	1420	2130	2840	3550	4259	4969
water expensis (EUR)	6290	9434	12,579	15,724	18,869	22,013
total (EUR)	7709	11,564	15,419	19,273	23,128	26,983
2. IX parallel flow regeneration, autonomic cooperating systems						
chemicals (EUR)	3060	4590	6120	7650	9180	10,710
water expensis (EUR)	6290	9434	12,579	15,724	18,869	22,013
total (EUR)	9349	14,024	18,699	23,374	28,048	32,723
3. RO + EDI						
chemicals (EUR)	33	50	67	83	100	117
water expensis (EUR)	6889	10,333	13,777	17,221	20,666	24,110
total (EUR)	400	600	800	1000	1200	1400

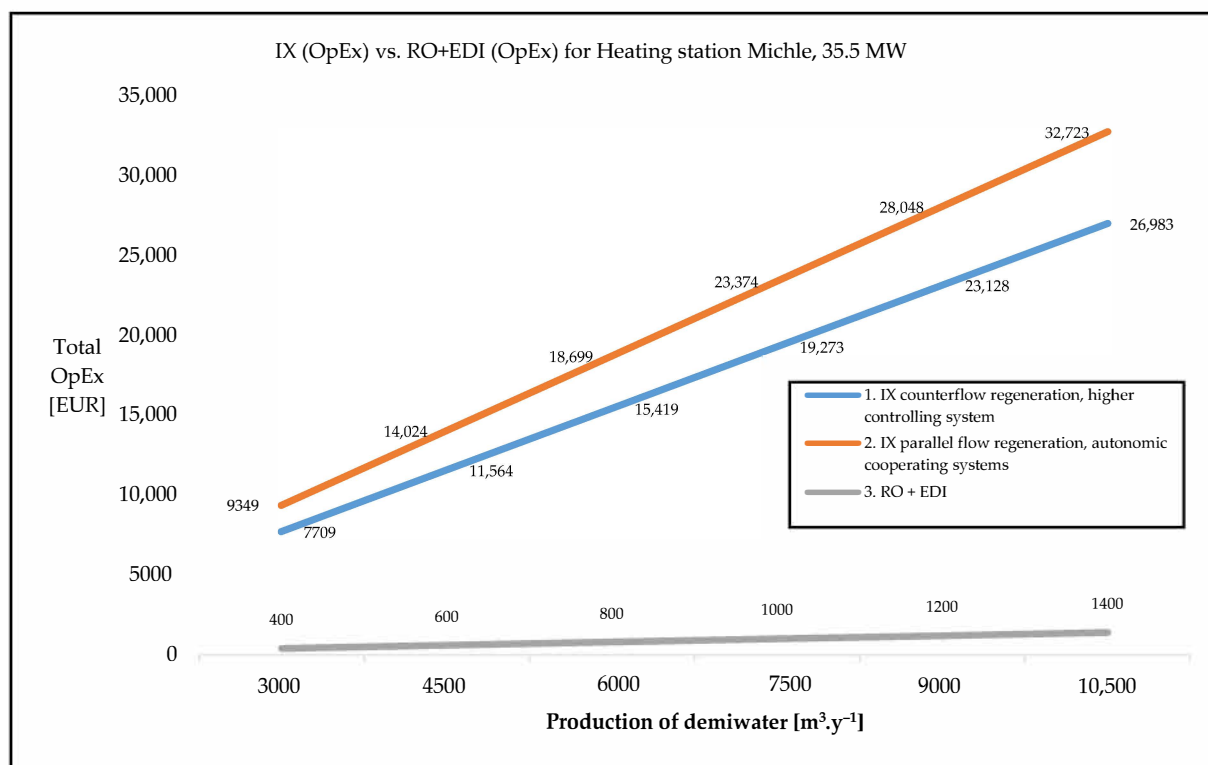


Figure 5. OpEx of IX vs. RO+EDI for small heating station Michle, Pražská teplárenská Ltd.

This case study presents A rough approximation of A comparative study of membrane technology and ion exchange technology. The data in the study were projected by an authorized appraiser [10]. Real data measured and collected in industrial operation are in the following paragraph.

2.1.3.2. Heating Station Liberec (182 MW, 7 MWe)

This study was carried out on the make-up water for boilers by the MemBrain company in Liberec Heating Station. The pilot membrane units' capacities were 2 and 8 m³ h⁻¹. The capacity of ion exchange technology (IX) was 90 m³ h⁻¹. The results for the OpEx comparative study of IX vs. membrane technology are depicted in the following Figure 6 and Table 5. The water source is river Nisa. Both cases requires sufficient pretreatment

to avoid utilization of UF (firstly racks and sieves, followed by high quality spiractor or flotation for efficient coagulation and clarification, and finally two stage sand filters—first with rough sand i.e., rapid sand filters and second with soft sand i.e., slow sand filters).

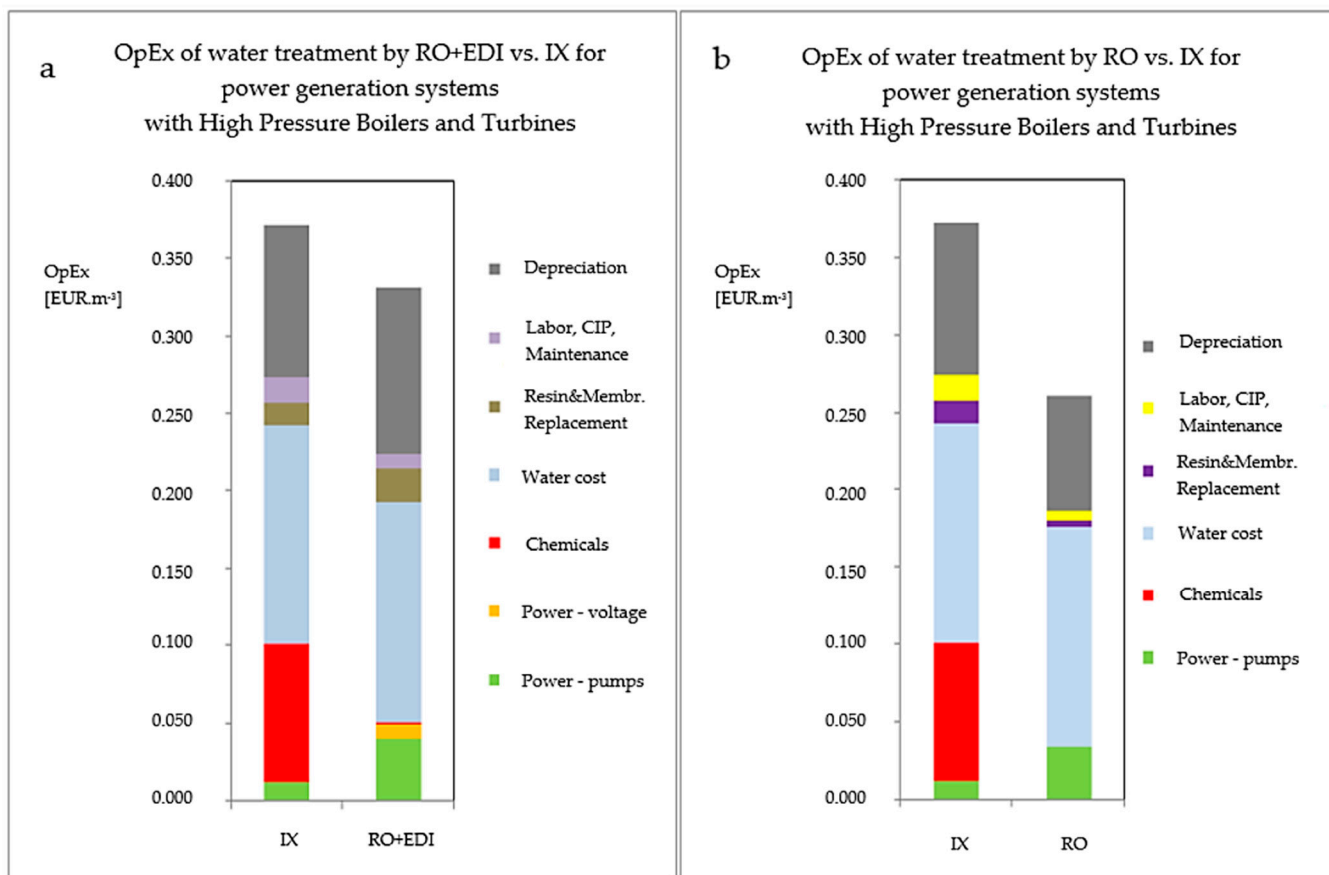


Figure 6. The total cost of 1 m³ of water treated by membrane technology compared to ion exchange technology for 90 m³ h⁻¹ in a system with (a) and without (b) a turbine. Heating station Liberec. The water source is river Nisa. Both cases requires sufficient pretreatment to avoid utilization of UF (racks and sieves, followed by high quality spiractor or flotation for efficient clarification, and finally two stage sand filters—first with rough and second with soft sand).

Although the difference between the column representing the RO + EDI and the one standing for ion exchange in Figure 6a is not significant, it constitutes accumulated operating expense savings worth tens to hundreds of thousands of Euros annually. The accumulated savings are represented by the blue column in Figure 7.

The ultrafiltration unit was originally meant to substitute the process of coagulation and flocculation (i.e., clarification). Despite its purpose, the actual industrial experience revealed the indispensability of the mentioned processes [18]. As such, nowadays, ultrafiltration is used to protect reverse osmosis membranes and to prolong the lifetime of osmosis membrane modules. However, the pilot test evaluation showed the economical pointlessness of the inserted ultrafiltration process. If the ultrafiltration was cut out and the lifetime of osmosis modules was as much as halved (2 years), then both the capital expenditure and the operating expenses still would be lower (Figure 1) in comparison to membrane technology including ultrafiltration. However, there exist cases wherein the use of ultrafiltration is inevitable, even after optimal coagulation (SDI₁₅ > 5).

Table 5. Exact entries of membrane and IX technologies from Figure 6.

EUR m ⁻³		IX	Membrane Technology		
			UF	RO	EDI *
Energy	pumps	0.0122	0.0107	0.0326	0.0093
	voltage	0	0	0	0.0137
Chemicals	HCl, NaOH	0.0837	0	0	0
	Antiscalant *	0	0	0	0
	NaClO	0	0.0019	0	0
Safety filters	bougie (5 µm)	0	0	0.0002	0
Water expenses		0.1344	0.1344	0.1344	0.1344
Subtotal **		0.2304	0.1470	0.1673	0.1574
RO + EDI				0.1903	
Exchange of membrane modul		0	0.0011	0.0041	0.0341
Exchange of resin		0.0326	0	0	0.0011
Work ***, maintainance, CIP		0.0156		0.0085	
OpEx total	IX	0.2785	0.1481	0.1800	0.1926
RO + EDI				0.2369	
UF + RO + EDI				0.2507	
Depreciation		0.0985	0.0470	0.0704	0.0333
Total expenses for	IX	0.3770	0.1952	0.2504	0.2259
water production				0.3396	
UF + RO + EDI				0.4011	

** The subtotal value is always lowered by water expenses (because of one water stream), *** work is calculated from average salary of heating station employees (550 EUR m⁻¹), * antiscalant was not needed (because of LSI of RW river Nisa) and * EDI technology composed of EDI-X modules (former technology of Mega company, which has been recently upgraded to MPure™ technology).

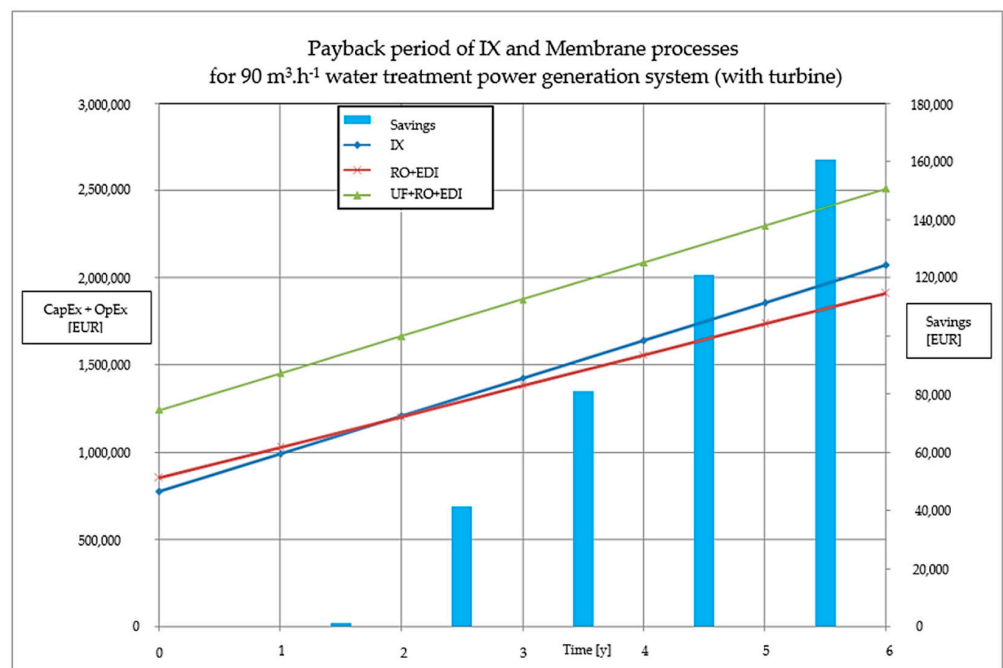


Figure 7. The payback period of water treatment in a power plant with 90 m³ h⁻¹ of make-up water. Comparison of ion exchange and membrane processes.

Figure 7 shows the well-known fact that even if the capital expenditure of membrane technology is higher in comparison to ion exchange technology, the investment returns through the lower operating expenses in 2 or 3 years. The savings in the operating expenses for the $90 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ system are well over EUR 50,000 annually. Membrane technology provides many advantages compared to ion exchange columns.

According to Figure 2, there are some limits for the utilization of membrane technologies. The area of application is determined by the salinity of raw water (i.e., the lower limit). The value of salinity in the presented case study was around 150 ppm of dissolved salts (i.e., very low concentration). The concentration of salts in common surface water is higher in the majority of cases. Considering that surface water is used in power generation, it can be assumed that the membrane processes are always more suitable than ion exchangers (when they were suitable in the presented case with such a low concentration).

The electromembrane processes are irreplaceable in water treatment in power generation. We need to apply electrodeionization for the make-up water for boilers (to meet the water quality requirements recommended by Ref. [12]).

2.2. Turbine Condensate Treatment—Heating station Chomutov (84 MW, 20 MWe)

Turbine condensate is condensed boiler steam, so theoretically it should be the same quality. However, in real-life operation, the water erodes the surface layer of piping, so it contains iron (in many forms, even suspended particles), as well as traces of ions from the alcalization of boiler water and air gases—that is why the conductivity of condensate is slightly higher (approximately $1.5 \mu\text{S cm}^{-1}$) compared to boiler make-up water ($<0.2 \mu\text{S cm}^{-1}$ for heating station). The condensate is usually recycled through sand filters and a strong acid cation exchanger, which captures solid particles and cations of iron. For this purpose, we tested EDI (replacement of a cation exchanger column) with a pretreatment with replaceable standard cartridge filters.

The result of this pilot test was quite outstanding. In the Chomutov heating station (Actherm Chomutov), such a good quality of recycled condensate was achieved that it enabled closing the continuous blowdown completely (Figure 8), and even after the closing of the continuous blowdown, the quality of boiler water (and treated condensate and other streams) still kept improving (in the range of days).

The calculation of operational expenses shows additional savings due to the heat loss of continuous blowdown in standard operation (without EDI). It amounts to EUR 3668 annually in heat, and EUR 6058 annually in water savings. Obviously, it is not an astronomical amount, but in fact it is only one of many other additional benefits of membrane treatment in the power industry.

2.3. Decreasing TOC in Piping System—Temelín Nuclear Power Plant (3000 MW, 2168 MWe)

Another pilot test of membrane technology took place in the Czech Temelín Nuclear Power Plant (ČEZ group). The aim was to avoid the clogging of the valves in the secondary circuit. It was presumed that the clogging was caused by the high content of TOC (total organic carbon), which the current ion exchange technology failed to capture. The online water analysis of TOC confirmed the higher concentration of TOC than is recommended by the Czech ČSN EN 60964 Standard (derived from European IEC 60964 Standard), namely 0.1 mg L^{-1} . The outlet from demineralization ion exchange lines (“demilines,” see Figure 3) was measured first, followed by the outlet from mixed bed lines. Obviously (as seen in Figure 9), both lines cross the limit of the Czech Standard—the concentration ranged from 0.120 to 0.260 mg L^{-1} TOC. The proposed solution was to have the demiline product treated by the ultrafiltration unit. The pilot UF unit had a module of hollow triacetate fibers (Microdyn-Nadir Aquadyn FT-50-AC) with the pore size of less than 15 nm. The results of this case study are visible in the following picture (Figure 9). Obviously, the UF effectivity was negligible, and the limits were not met again.

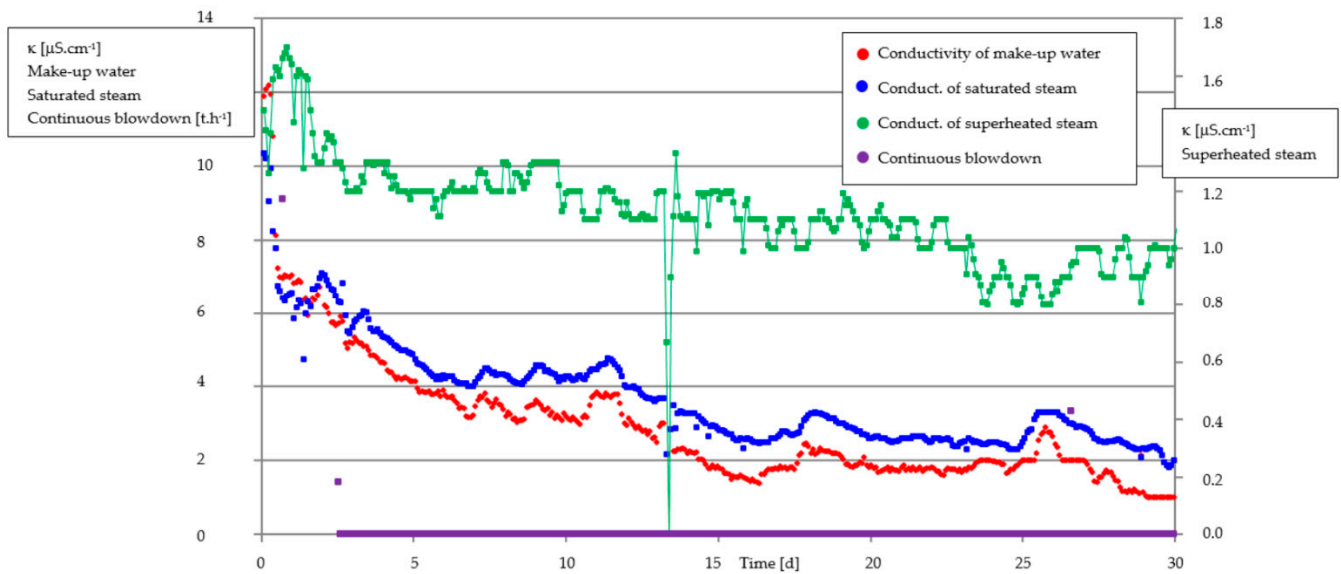


Figure 8. The recycling of turbine condensate by EDI with continual blowdown (violet line, covering x axis) closed 3 days after applying EDI.

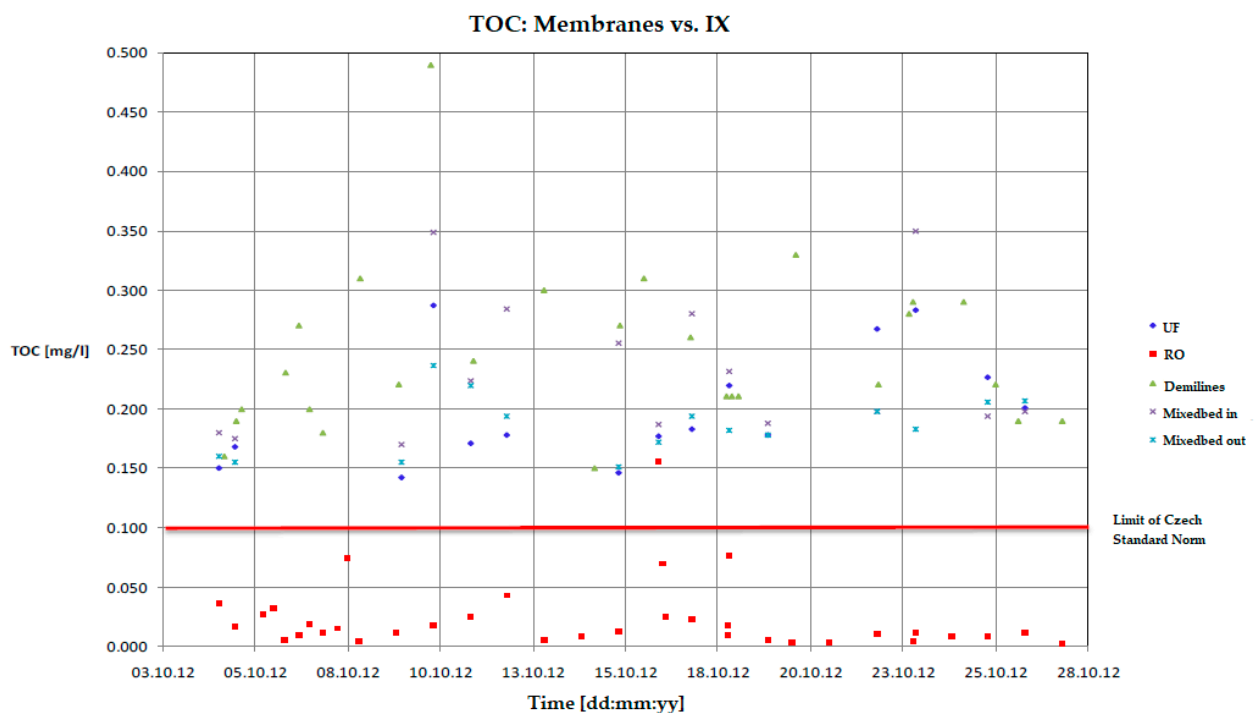


Figure 9. Decreasing TOC in demineralized water outlet from mixed bed columns in Temelín Nuclear Powerplant (CEZ group), secondary circuit. TOC online analyzer Mettler Toledo 6000TOCi.

For the next pilot test, RO with Hydranautics ESPA-2-LD-4040 modules from the Nitto Denko company (modules highly resistant to fouling by organic colloidal substances) was used. As seen in Figure 9, the achieved average concentration of TOC was well below the limit of the Czech Standard, and it was 0.022 mg L^{-1} for the treated demiline product. The RO was also tested as a method for the clarified water (i.e., after coagulation and flocculation) in combination with UF pretreatment (to keep $\text{SDI}_{15} < 5$), and the results were also outstanding— 0.033 mg L^{-1} .

It was also observed that when the RO permeate was sent to mixed beds columns, the TOC behind the mixed bed exceeded the limit again. This means that the ion exchange lines leak low molecular organic compounds and pollute the permeate. This is a very important outcome of the study, revealing that the combination of RO + EDI is more appropriate for the future production of high-quality ultrapure water, contrary to the combination of RO + mixedbed.

2.4. Recycling Cooling Tower Blowdown

There are many countries all around the world (especially in the Near East) suffering from the lack of water resources, who are thus being pushed to save as much water as possible. They have to recycle cooling tower blowdown and waste-water. The second case of waste-water and cooling water blowdown treatment occurs in small plants, which use water from the municipal water distribution network. In this case, the reason is the price of the water, as recycling can save a significant amount of money. The third example is the expansion of a power plant or a heat station, rendering the current source of water insufficient and resulting in the lack of make-up water.

Electrodialysis is the most suitable process for the treatment of this type of water. First, the requirements concerning feed water pretreatment are less strict for electrodialysis in comparison with reverse osmosis (a sand filter is usually sufficient). The salinity of the product (diluate) from electrodialysis is commonly comparable with the salinity of drinking water (between 0.1 and 1 mS cm⁻¹). The LSI thus does not reach the corrosion values, which is the requirement for cooling circuits. This case of cooling water blowdown treatment was validated on the technology with the capacity of 210 m³ h⁻¹, realized by Mega company in Arak, Iran (Gemwater) and capacity of 425 m³ h⁻¹ realized again by Mega in Rio De Janeiro (for complex by Veolia Water System) [19].

2.5. Treatment of Power Plant Waste Water, Hodonín Power Plant (250 MW, 105 MWe)

An ideal plant does not produce any waste. This is only a theory, which is obviously impossible to reach because it would involve perpetual motion. However, in the case of liquid waste, it is possible to get close to such a state by utilizing zero liquid discharge technology. This is the reason why ion exchange cannot be principally used for cooling tower blowdown recycling and waste-water volume reduction (as its regeneration produces further waste). The most suitable membrane process is electrodialysis again.

The case of the waste-water treatment experiment (Figure 10; Figure 11 and Table 6) was carried out in the Hodonín Power Plant (ČEZ group) where the blowdown was mixed with all power plant waste-waters (from demineralization, flocculation, boilers blowdown, etc.). The inlet stream was treated only by decantation in waste water tank and then concentrated by electrodialysis to 2.5–4.6% of the original volume.

The diluate represents at least 90% (usually 95 to 97%) of inlet liquid waste volume, and it can be used as the make-up water for the demineralization plant (both ion exchangers and membrane processes). The quality of diluate is comparable with the salinity of the raw water (surface water), that is, 0.2 mS cm⁻¹. The concentrate is usually around 3–5% of the inlet liquid water volume, and it can be used as an additional solution for the solidification (preparation of solid bricks in building construction industry).

This case of liquid waste treatment was validated via a pilot test realized by MemBrain company in the Hodonín Power Plant, ČEZ Group. The pretreatment for the electrodialysis unit EDR-Y (by Mega co.) included decantation only. More than 300 liters of waste-water were treated in each experiment. In real operation, the decantation would be replaced by a chamber (or sludge) filter press (to reach zero liquid discharge, as described in Figure 12). In this pilot test, the operating costs for waste-water dropped from the original EUR 5.6 per 1 m³ (filtration, neutralization and other chemical processes, administration, fees for discharging waste-water, etc.) to EUR 0.2 per 1 m³ (approximated by electric power used for the electrodialysis stack—while the electric power is a marginal expense in the power plant). The waste-water reservoir volume was 100 m³.

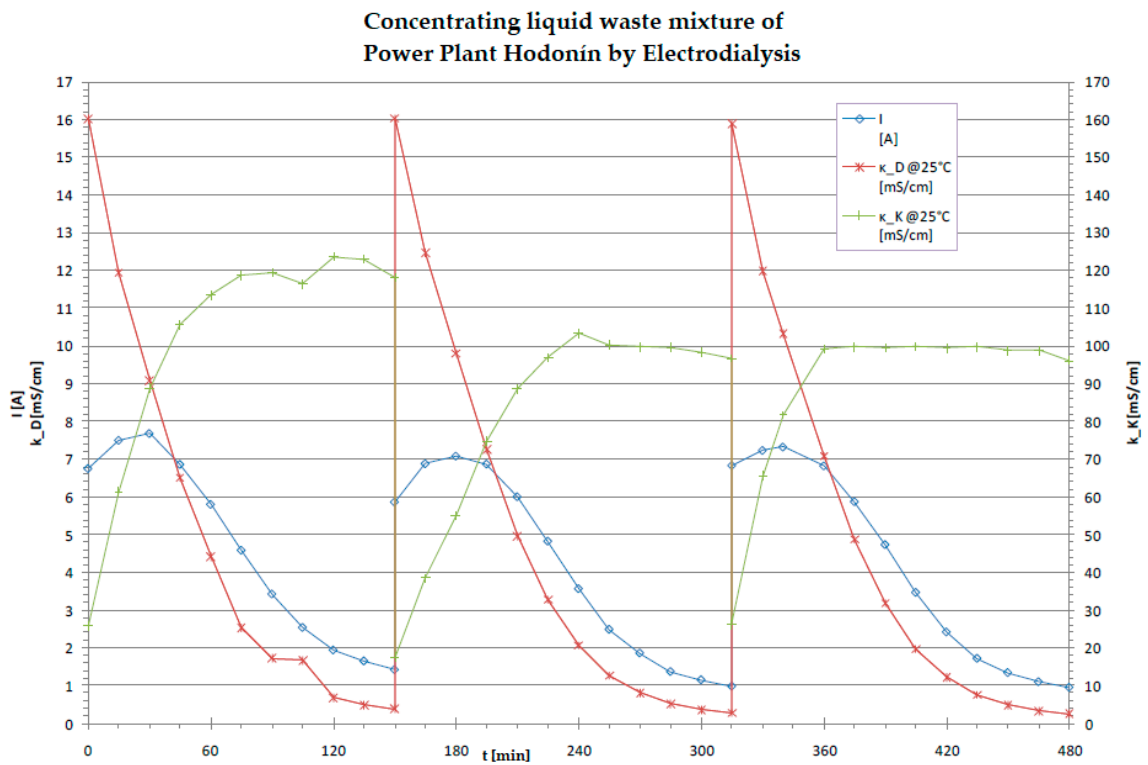


Figure 10. The concentrating of cooling tower blowdown (approx. 16 mS cm^{-1}) mixed with all power plant waste-waters (final conductivity of diluate 0.2 mS cm^{-1}). This waste-water in the power plant Hodonín was treated in the pilot test by an EDR-Y electro dialysis unit (Mega co) in 3 cycles. The whole volume of the batches was 323 L, and the whole volume of final concentrate (made by electro dialysis) was 15 L (conductivity of concentrate k_K $100\text{--}120 \text{ ms cm}^{-1}$).

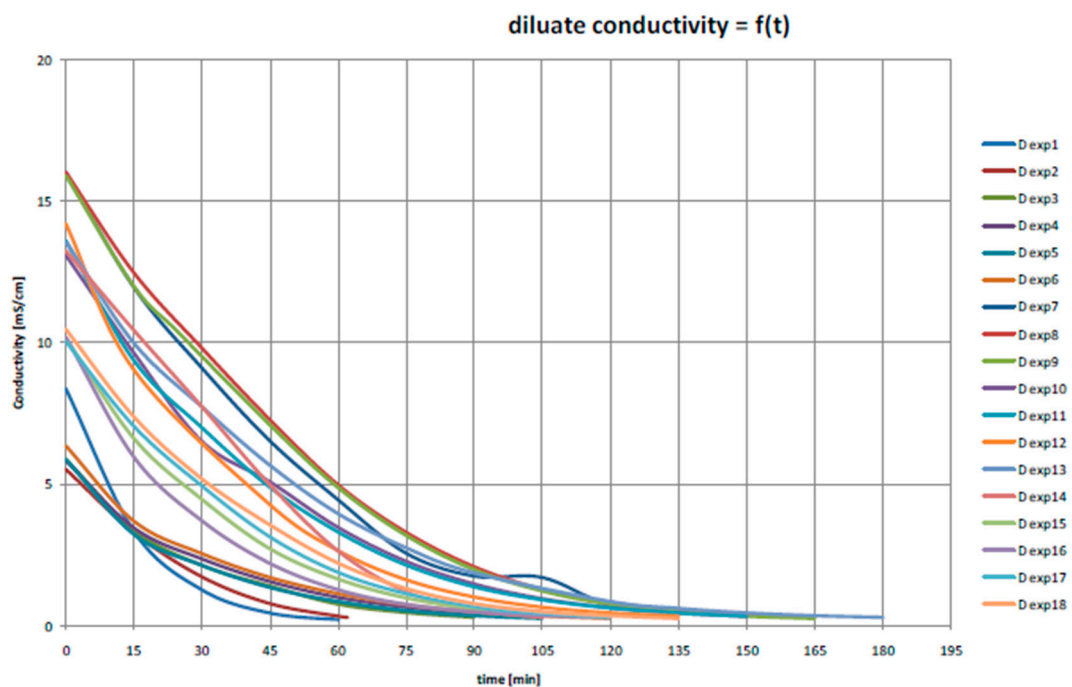


Figure 11. Time of achieving the required conductivity of diluate (0.3 mS cm^{-1}) in 18 experiments.

Table 6. Consumption of electric power for each experiment. The inlet waste-water started at 5.5 mS cm^{-1} (2nd to 6th experiment, carried out in a lab) and reached its maximum at 16 mS cm^{-1} (for 8th experiment).

Experiment (No.)	t (min)	E (Wh/kg RAW Salt)	Inlet (mS/cm)
01	60	2.91	8.4
07	150	6.07	16.0
08	165	5.44	16.0
09	165	5.75	15.9
10	150	4.22	13.1
11	60	5.16	13.6
12	135	3.56	14.2
13	180	4.86	13.6
14	105	4.85	13.2
15	120	3.57	10.2
16	120	3.88	10.2
17	120	3.92	10.0
18	135	6.24	10.5

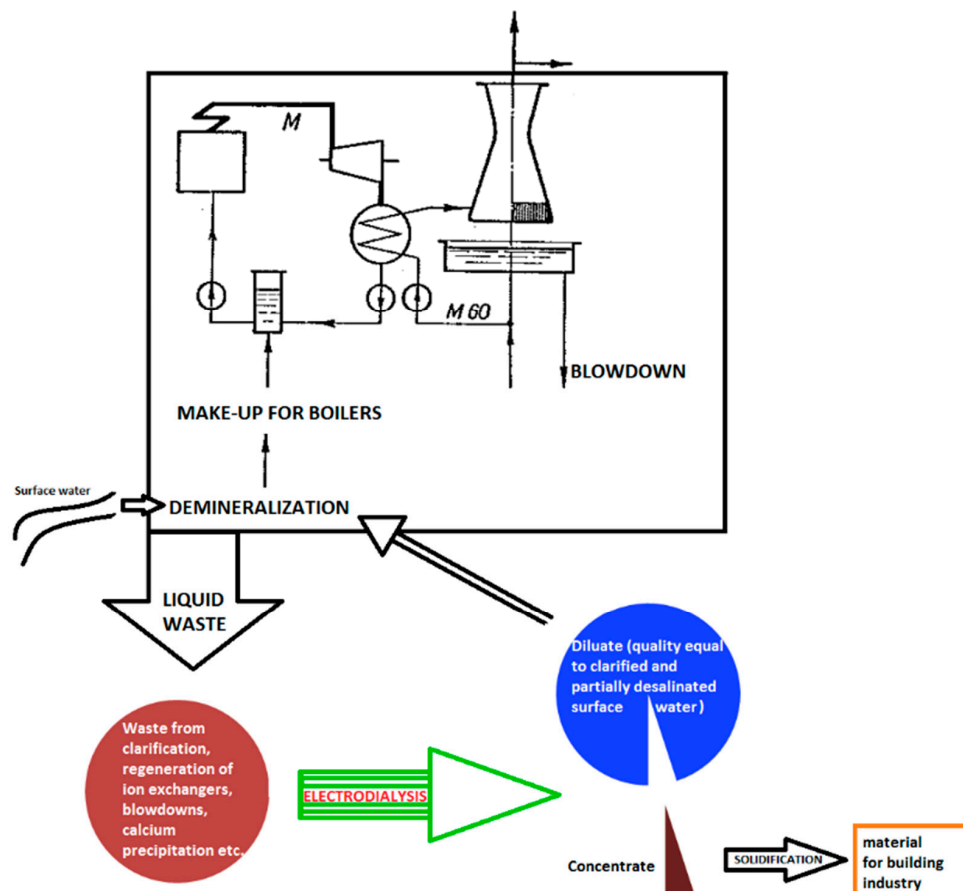


Figure 12. Treatment of mixture of liquid waste from power plant or heating station using combination of sludge filter press and electro dialysis: zero liquid discharge [1,6,8].

2.6. Basic Overview of Eastern European Power and Heating Stations Using Membrane Technologies

The actual percentage of membrane technology utilized for water treatment in the power industry is shown below—for Czechia, Poland, Ukraine and Hungary.

Approximately 10 years ago, membrane processes started being used and tested for additional water treatment in Power plants in Czechia [6], as follows:

- waste-water treatment using RO in the Prunéřov Thermal Power Plant;
- colloidal removal using RO against the clogging of valves in the Temelín Nuclear Power Plant;
- utilization of RO to decrease the consumption of chemicals for ion exchange demineralization in the Ledvice supercritical unit;
- ED recycling of boric acid in the primary circuit of the Temelin Nuclear Power Plant;
- condensate demineralization using EDI in the Chomutov Heating Station;
- utilization of RO in three heating stations—Liberec, Chomutov and Žďas.

Furthermore, the situation in Poland is as follows:

- Lublin Wrotków Heating Station (with power production) using RO + EDI;
- Rzeszów Heating Station using RO + EDI;
- Chorzow using hybrid technology of ion exchange combined with RO.

In Czechia, there are 27 thermal power plants (>100 MW), two nuclear power plants and 73 heating stations, as follows:

- Two heating stations using RO (represents 3% of all Czech heating stations);
- Two power plants using hybrid systems (represents 7% of all Czech power plants).

As for Poland, there are 48 power plants and heating stations (coal, gas; >55 MW), as follows:

- Two heating stations using RO + EDI (representing 2% of all Polish heating stations);
- Two power plants using hybrid systems (represents 2% of all Polish power plants).

In Ukraine, there are 18 thermal power plants and four nuclear power plants. Five of them utilize membrane processes for the treatment of surface water from the Dnieper river. This constitutes 22%. There are also 32 heating stations, and membrane technology is utilized in water treatment in 15% of them [20].

In Hungary, there are 15 power plants and four nuclear power plants. Since 1992, membrane processes and hybrid membrane processes have been used (i.e., “RO + mixed bed” in the Sajószöged gas turbine plant and in the Litér gas turbine power plant). The combination of RO + EDI is more often used for make-up boiler water, while RO is employed in the treatment of cooling water for cooling towers. It also has a longer history (first installation in the 1990s). In summary, membrane processes are used in 48% of plants [21].

When the above numbers are summarized, they still constitute a negligible percentage (less than 20% for the whole of Eastern Europe) of the power and heating stations using and switching to membrane technologies.

3. Fouling of Membranes—Weakness of Membrane Processes

Higher water needs of inlet streams for membrane processes are not the only weak side of this technology (compared to IX). Another issue is fouling of membranes and ion concentration polarization (ICP). Fouling of membranes for pressure processes (such as RO, NF, UF, MF membranes) is not discussed in detail because their fouling and ICP can be strongly affected by controlling the crossflow (i.e., velocity of the solution flowing along the membrane). If the crossflow is high enough, the lifetime of membranes far exceeds the guaranteed operating life (4 years). There are cases of reverse osmosis membranes exhibiting more than 15 years of smooth operation [17]. Several laboratories work on developing special antifouling materials, e.g., polyethersulfone hollow-fiber ultrafiltration membranes doped with nanosilver [22]. However, in real-life water treatment with quality

engineering and the adjustment of the right crossflow, this research direction does not make sense and shows a misunderstanding of the whole process of ultrafiltration.

In the case of electromembrane processes, the fouling is a little bit different—ion exchange material showed to be a good substrate (cultivating medium) for bacteria and fungi (especially when treating beverages or whey) [23]. There are a few works regarding research into the antimicrobial properties of quaternary ammonium groups (i.e., anion exchange membranes) [24], and membranes doped with silver [23,25]. The comparison of bacterial growth on the surface of anion vs. cation exchange membranes is shown in Ref. [26], with a surprising result that cation exchange membranes have better antifouling properties compared to anion exchange membranes. A detailed study on the fouling of anion exchange membranes was made by the Wetsus company [27].

4. Optional Novel Methods

Four main representative processes were selected as optional future methods of desalination. The first of them, capacitive deionization (CDI), could potentially replace EDI. The RO + CDI combination thus constitutes an optional system for ultrapure make-up water for boilers. The specific energy consumption of EDI commonly ranges from 0.39 to 2.11 kW m⁻³, while for CDI, it is 0.02–0.22 kW m⁻³. However, for each particular case the EDI consumption is lower due to the utilization of membranes and resin in between the electrodes, which together decrease the resistance of deeply deionized water [28]. Moreover, the so-far maximum desalination reached by the CDI electrochemical method, which operates below the potential of water electrolysis to avoid byproducts (theoretically 1.2 V; approx. 2.4 V for surface water or 1.4 V for permeate from pressure membrane processes), was 78–92% desalination efficiency, while EDI can provide 99.9999% desalination efficiency. This makes it a suitable process for the softening of water or heavy metal removal [13,29]. The recent trends bring about the development of electrodes in flow form [30].

The second process is forward osmosis (FO). Compared to RO, FO is successfully applied for waters with 70,000 ppm and higher salinity, and for such waters the energy consumption is 29.45–29.91 kW m⁻³ [13,31]. This process might therefore be used for the pretreatment of salty water (sea water) before reverse osmosis, but it still utilizes the same membranes as RO, so FO needs a pretreatment by means of UF or MF. The energy consumption can be reduced by installing the technology under the water level, thus utilizing the hydrostatic pressure as a power input, but the piping, maintenance and pretreatment are very complicated. It is a suitable process for wastewater treatment in the oil and gas industry, the separation of boric acid from the primary circuit in nuclear power plants [32] or wastewater treatment in the mining (heavy metals) industry, but is irrelevant for wastewater treatment in the power industry, as it results in high water discharge [30,31].

The third representative of an optional process for water treatment in the power industry is membrane distillation (MD). The number of articles concerning this process is growing exponentially. In fact, membrane distillation is still just a distillation process (even in the form of MSF (multistage flash distillation) or MEE (multiple-effect evaporation) vapor compression (VC) [9,30]), which is the most power-demanding water treatment process (ranging from 2.03 to 47.41 kWh m⁻³ of electricity consumption, plus 45.38 kWh m⁻³ of thermal consumption; see Figure 13). Power plants, however, abound in surplus power. This can be used with advantages for high-salinity solutions. The rejection of non-volatile compounds is 100%. However, as of today (2020), the cost of modules is pretty high and the flux is very low. Moreover, the technology also requires a larger built-up area. The process is not affected by fouling. It is thus suitable for beverage production or the removal of volatile components, paradoxically (e.g., ammonia) [33].

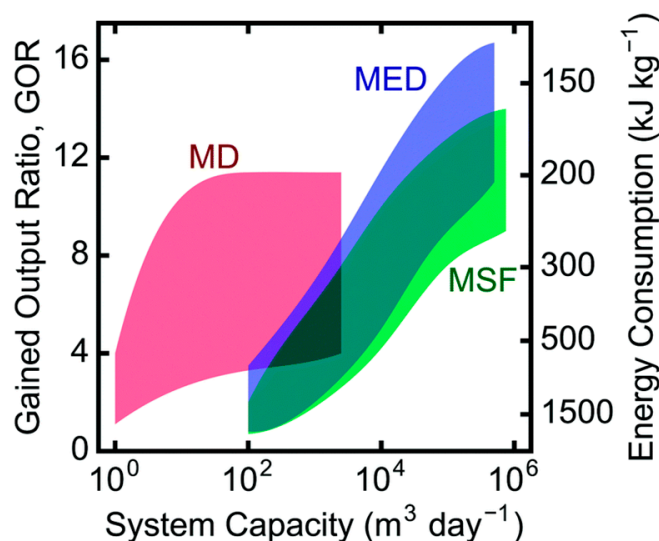


Figure 13. Distillation energy requirements (MD—membrane distillation, MED—multiple-effect distillation, MSF—multistage flash distillation) [34].

Despite being able to theoretically reject all non-volatile solutes (i.e., salts), the main drawback of the MD process is the large amount of energy that is consumed during the liquid–vapor phase change process, which, coupled with the incomplete recovery of the latent heat, renders the MD process energy-inefficient as a standalone system. Nevertheless, MD’s ability to leverage low-grade waste heat as an energy source while operating at a low pressure, and its negligible sensitivity to varying feed salinity, merit consideration over conventional pressure-driven membrane processes for its application in water recovery from high-salinity feed streams, such as brines from produced water. The membranes have already passed through a long process of improving special surface wettability, and the next important challenge for future optimization is maximizing the porosity and optimizing the thickness of the membrane to minimize energy consumption, regardless of the configuration of the process (direct MD, Air Gap MD, Vacuum MD or Sweep Gas MD) [34,35].

The last, but not the least important, issue to consider is a shock electro dialysis process whose theoretical foundations were laid by the group of professor Nikonenko, (Kuban State University, Russia) [36], and the process was experimentally executed by Bazant’s group at M.I.T., (Cambridge, USA) [37,38] and later by Marek’s group at Technical University of Liberec, (Czechia) [39–41]. The theory says that the diluate stream is collected from the enhanced boundary layer of the membrane, which exhibits a very low concentration of rejected ions. It should thus be possible to desalinate the solution of ions regardless of the concentration, and obtain ultrapure water in a single step. However, as of today (2020), there are only laboratory prototypes (producing tens of ml h^{−1} at maximum) [39,42]. The Fujifilm company is developing the first bigger prototypes, but the results are still not easily reproducible and the process requires pretreatment by means of UF or MF (because of utilizing porous material between membranes, which enables so-called shock waves in its pores.) As there is additional material between the electrodes, the consumption of electricity is naturally higher (see Table 7 and Figure 14) compared to capacitive deionization (depending on the type of the selected porous material). As it is needed to reach a shock wave, cross the over-limiting current and achieve water splitting, it still requires fairly high voltage (10 to 30 V per chamber, dimensionless current of up to 5). The energy consumption (of TUL unit with non-optimized charge of porous media) for desalting 14 mS cm^{−1} to 2 mS cm^{−1} has been 900 Wh dm^{−3} so far, while for standard electro dialysis (for the same conditions, using Na₂SO₄ solution at the room temperature of 24 °C) the consumption is 4.6–4.9 Wh dm^{−3} (Table 7). Desalination efficiency of small prototype by MIT Bazant’s

group for artificial seawater was 99.8% [42] and $(99.87 \pm 0.09)\%$ by TUL Marek’s group for Na_2SO_4 [41]. Regarding energy consumption compared to ED and regarding desalination efficiency compared to EDI (99.9999%) [40] the process still requires further optimization before scale-up for industrial utilization.

Table 7. Comparison of operating parameters of standard vs. shock electro dialysis reversal (standard lab unit EDR-Z/10 by Mega co. and pilot shock ED unit by Technical University of Liberec, generation IV module—without optimization of charge of porous media) [40].

Parameter	Unit	Module	
		EDR-Z/10 (Mega Co.)	Pilot SED (TUL, Non-Optimized Porous Media)
Number of membrane pairs	(-)	10	1
Membrane active surface	(cm^2)	64	50
Total active surface of membrane	(cm^2)	640	50
Thickness of working chamber	(mm)	0.8	10
Voltage per membrane pair/working chamber	(V)	1	≈ 30
Specific production of diluate	$14.5 \text{ mS cm}^{-1} \rightarrow 2 \text{ mS cm}^{-1}$	(dm ³ dm ⁻² h ⁻¹)	0.19–0.41
	$14.5 \text{ mS cm}^{-1} \rightarrow 6 \text{ mS cm}^{-1}$		
Specific electricity consumption	$14.5 \text{ mS cm}^{-1} \rightarrow 2 \text{ mS cm}^{-1}$	(Wh dm ⁻³)	900
	$14.5 \text{ mS cm}^{-1} \rightarrow 6 \text{ mS cm}^{-1}$		

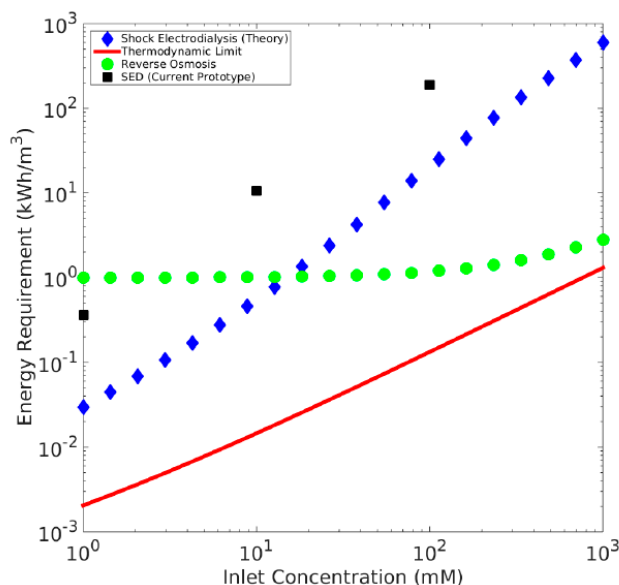


Figure 14. Very first calculation of energy requirements for SED, calculated and measured by Schlumpberger (Bazant’s group at M.I.T., 2015) and compared to other desalination technologies achieving 99% ion removal and optimal water recovery [43]. The group have better energy efficiency in the recent papers of Alkhadra for desalination and selective separations [42], although not plotted in the same way vs RO.

Another potential advantage of shock electro dialysis lies in its utilizing only one type of membrane (e.g., a cation or anion exchange membrane). As the preparation of anion exchange membranes is more complicated, and they are more sensitive to physical (thermal) and biological degradation (see Section 2.4), the cation exchange membranes would be sufficient for this process. This could simplify the production process.

5. Optional Novel Materials

As stated in the previous paragraph, there is only one combination of membrane processes useful for ultrapure water preparation which makes economic sense at present. It is UF (MF) + RO (NF) (double-pass or more) + EDI. The proof of this statement lies in the number of installations utilizing this technology in such a combination over the world, with capacities ranging from single units of cubic meters per hour to thousands per hour (e.g., $1.530 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ in New York Combined Power Plant) [30,44].

The contracted desalination capacity of membrane processes increased from 1 million $\text{m}^3 \text{ d}^{-1}$ in 1990 to its maximum of 7.25 million $\text{m}^3 \text{ d}^{-1}$ in 2007, and since then it has been oscillating between 2 and 5 million $\text{m}^3 \text{ d}^{-1}$. CapEx investments in membrane desalination processes worth USD 41.3 billion worldwide are planned in the upcoming years (2020–2024). The majority of these investments is supposed take place in the Near East (Saudi Arabia USD 10.8 bn, UAE USD 6 bn, Kuwait USD 3 bn, Oman USD 1.8 bn, Qatar USD 1.2 bn, Bahrain USD 0.1 bn and the rest of the world USD 18.4 bn) [45]. This means that the Near East is switching to membrane technology, while nowadays (2020), major desalination technologies are represented by RO (69%), MSF (multi-stage flash) (18%; 44.4% in 2010), MED (i.e., multi-effect distillation) and other thermal methods (7%; 8.4% in 2010), NF (3%), ED (2%), and others (1%) [46,47].

It is thus clearly visible that UF, MF, RO, NF, ED and EDI represent the major membrane technologies in water treatment, proved by long time in industrial operation and manufactured by number companies worldwide. UF and MF are not included in the calculation because they do not desalinate, but are essential as a pretreatment for RO, and finally, EDI is not included, because it represents final ultrapure water polishing (after RO). The rest of the technologies—FO, MD, CDI and others—constitute less than 1%. This means that the current trends in company research (not academic research) lead to the optimization of components for these major technologies.

These trends bring about RO membranes containing a wide variety of nanoparticles, including zeolites (silicate and NaA, NaX, NaY—i.e., different silica–alumina ratio), carbon materials (including carbon nanotubes and graphene oxide), silica, metal oxides (titanium dioxide), metal nanoparticles, and there has even been an attempt to introduce novel organic–inorganic hybrid materials (ZIF-8) into aromatic polyamide layers of RO membranes [48]. Special newly developed thin film composite biomimetic membranes greatly increase the effectivity of water transport in RO membranes, and increase desalination effectivity [49]. Additionally, according to the huge desalting RO plants, huge “kits” or “sets of blocks” of modules are being developed (Figure 15).

As regards ED, for example, the pulsed electric field technology increase the desalination velocity (leading to higher demineralization) very significantly (10–20%), and offers perfect antifouling properties [50]. And also membrane spacers are still in optimization process [51].

In the last 100 years, there have also been many trials, and the development of materials of both heterogeneous and homogenous ion exchange membranes. Heterogeneous membranes are more mechanically durable, while they have worse transporting (kinetic) properties. However, their mechanical stability is used with advantages in suitable technologies. The mechanical stability can even be enhanced by crosslinking the inert binder [52]. The preparation of microfibrinous ion exchange membranes (Mion from Promion company in Kaluga, Russia, which does not exist anymore), Fiban (National Academy in Belarus), or Johnsson Matthey (originated in Norway) has showed itself as the most effective means of modification of homogenous membrane form. The next level of fibrous membranes were the ion exchange nanofibers developed in professor Chase’s group, and included within the author’s dissertation thesis. Although the kinetic properties of the membranes are exceedingly good, they have never found their place in actual industrial utilization because of their rather high preparation costs and poor mechanical properties [53,54].

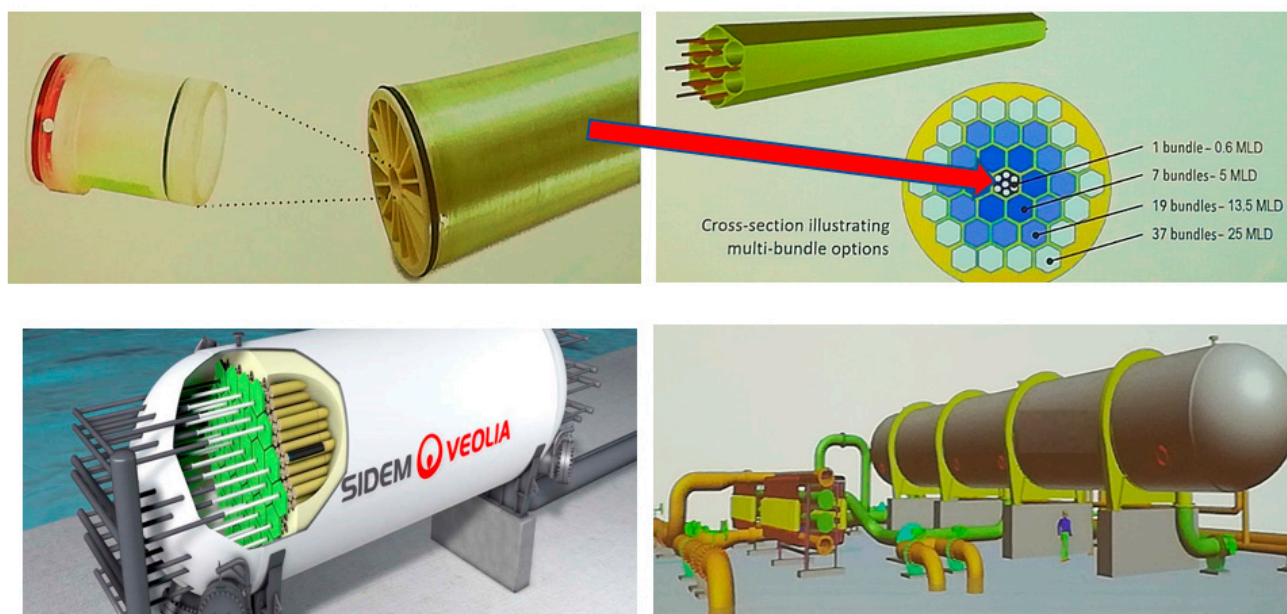


Figure 15. A huge “Barrel installation of RO plant” (lower right pic—showing comparison with a human body) with smart sensor (left upper pic) able to disable a defective module. Designed by Veolia [45].

EDI efficiently uses bipolar membranes, increasing water splitting, which enhances the desalination effectivity [55,56]. It is possible to utilize ion exchange resin in filling in the form of a layered bed, a separated bed or a mixed bed. One could even use only cation exchange resin or anion exchange resin [53]. The importance of pretreatment with double-pass RO for long-term operation has already been proven (mentioned above). The benefits of spiral-wound EDI were summarized by Dey and Tate [57].

This means that the components in each process, including RO, NF, ED and EDI, can be further optimized, each component can be easily replaced (RO starting on acetate cellulose membranes followed by polyamide and currently biomimetic membranes), and EDI can use just cation resin as the packed bed in between the membranes (the sealing, piping, stack fixing, supporting textiles, electrodes, pumps, valves, cartridge prefilters, heterogeneous to homogenous membrane (i.e., Ralex or FumaTech heterogeneous to Nafion homogenous membranes or penta-block copolymers from Kraton), etc.) [58].

If SED is successfully optimized and employed in producing ultrapure water, it can use just cation exchange membranes, but more likely it will use just anion exchange membranes due to their higher effectivity in water-splitting [41].

6. Conclusion of Current and Novel Technological Models for Water Treatment in Power Sector

To make survey information of the industry-proven water treatment methods in power sector, detailed described in Section 2, all the outputs were summarized in Table 8.

The outputs of Sections 3–5 which presents optional novel technologies, mostly without final technical and economic reasonability for industry utilization, just only according to their theoretical prediction, are concluded in Table 9.

Table 9. Potential novel methods of the water treatment in power generation sector, regardless their economic and technical characteristics, just only according to their theoretical presumptions (list of abbreviations below, page 25).

Industry-Proven Methods With Reasonable Economics					Potential Novel Methods (Regardless Economy)			
	According to pressure	Inlet water quality	SDI ₁₅	Outlet water quality	CDI	FO	MD	SED
Makeup water for boilers	Low & Mid (<8 MPa)	municipal water, well water, after quality clarification (coagulation)	<5	according to ČSN and EN				
		surface water, low quality clarification	>5		UF + CDI	UF + FO	UF + MD	UF + SED
		municipal water, well water, good clarification	<5	better than ČSN and EN	RO + CDI	FO + EDI		
		surface water, low quality clarification	>5		UF + RO + CDI	UF + FO + EDI	UF + MD	UF + SED
	High (≥8 Mpa)	municipal water, well water, good clarification	<5			FO + EDI		
		surface water, low quality clarification	>5			UF + FO + EDI	UF + MD	
	Turbine	municipal water, well water, good clarification	<5	according to ČSN and EN		FO + EDI		
			>5			UF + FO + EDI	UF + MD	
Recyclation of cooling water	municipal water, well water, good clarification	<5	control of LSI, RIS!!!					
		>5						
Waste waters		liquid waste mixture	COD < 100					
Recyclation of turbine condensate		after send filter						
Recyclation of boric acid in primary circuit				According to ČSN and EN				
Rejection of colloidal substances in secondary circuit								

7. Conclusions

The power industry represents the biggest share of the consumption of water resources in most European countries. If we want to save water sources, minimize waste-water discharge and change the consumption of water, the most effective way would be to focus especially on this industry. This work shows complex summary of the common and novel environmentally friendly, economic and reasonable water treatment methods in power sector (not only) for Czechia, preserving environment, saving money and bringing new technical benefits.

It is well-known that the membrane processes are the state-of-the-art for the most economical and ecological water treatments (not only) in the power generation sector. The membrane processes are represented by pressure membrane processes and electromembrane processes. Both processes are essential for power generation.

The portfolio of membrane processes is growing each day. Although the majority of novel methods, including membrane distillation, capacitive deionization or forward osmosis, do not meet the technical and economical requirements yet, and need further investigation, it is still possible to choose from well-established membrane technologies such as reverse osmosis, nanofiltration, ultrafiltration, microfiltration, electrodialysis and electrodeionization.

Membranes are more economical, environmentally friendly, and simple to operate, bringing many technical benefits and taking up less built-up space compared to ion exchange technology. Though they have some weak spots, such as fouling, these can be avoided by the correct design of the particular process (increased crossflow, etc.) or by the further investigation of antifouling materials. The ion exchange technology is quite old, and is neither ecological nor economical. Despite that, when designing new power plants or extending the current operation, the ion exchange technology is still the primary solution in Czechia and other Eastern European countries. This work suggests that the major aspect should be the environmental impact. Obviously, each company decides on which technology to use based on the economy of investment and operation. However, even this criterion already speaks for membrane technologies.

Western Europe has already begun transforming water treatment technologies in power generation to membrane processes. This is the time for the rest of Europe to follow, and to change the current technologies, not even to save money but primarily to protect nature. There are no more arguments for stagnation by ion exchange technology. On the contrary, there are many economic, ecological and technological arguments for the substitution of ion exchange technologies.

The novelty of this article lies in the completion of realistically usable innovative-type technologies for all circuits in the power plant. Each water cycle in power generation has its own ideal treatment technology, as shown in Tables 8 and 9. This article showed case studies and real operation technologies proving all these statements.

Worldwide used ideal combination of membrane water treatment technologies for boiler make-up water is UF + 2(RO) + EDI. The waste water is efficiently recycled by ED (including blowdowns and other liquid waste mixtures), the same process (ED) is used for concentrating boric acid in primary circuits. Additionally, the study of TOC rejection revealed that the combination of RO + EDI is more appropriate for the prevention of TOC contaminants in make-up water compared to RO + mixed bed. There are examined novel technological models, such as the efficient treatment of turbine condensate using sand filter + EDI and waste-water treatment by means of a sludge filter press and ED, which has not been shown anywhere else yet. The last combination reduces waste-water to up to 3–5% of its original volume.

Novel methods promise valuable benefits such as 100% desalination of water by MD, efficient concentrating of boric acid by FO or utilizing electrolysis without necessity to manufacture the membranes (CDI). There is even a vision of utilizing only one type of single charge membranes (in SED) or latent heat in power plants (by MD). While two last mentioned processes should theoretically produce ultrapure water, the experimental

results still have not reached the theoretical presumptions. This is why EDI is currently unavoidable process for the continual and reliably safe production of ultrapure water in power generation. The proof of this statement is that (to date) there is no power plant globally using SED, CDI, FO or MD for the production of ultrapure water.

The novel methods and materials, including CDI, FO, MD and SED, still have a long way to go in order to be utilizable in the power industry. Although they are not completely novel, as their foundations were laid more than 50 years ago, they still need further investigation and optimization for real and safe utilization.

Funding: This research was funded by Pro-Active System of Commercialization at TU Liberec 2, reg. numb. TP01010031 through the financial support of the Technological Agency of the Czech Republic.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: MDPI Research Data Policies.

Acknowledgments: The team of MemBrain Ltd. company, especially David Tvrzník and Petr Pospíšil and technicians Jindřich Růžnar and Bohdan Hubáček, the team of Actherm Heating Station, Liberec Heating Station, Temelín Nuclear Power Plant (ČEZ group), Hodonín Power Plant (ČEZ group), Pavel Hübner, Jiří Militký, Jan Vošta and Luděk Jelínek for valuable advice, and of course to Luboš Novák, the CEO of Mega Group for the possibility of the realization of the case studies and Martin Z. Bazant for the opportunity to study process of shock electro dialysis at M.I.T. and to Viktor I. Nikoněnko for encouraging me to finalize the manuscript.

Conflicts of Interest: The author declares no conflict of interest.

Abbreviations

ρ	Specific resistance = electric resistivity ($M\Omega \text{ cm}^{-1}$ at 25 °C)
κ	Specific conductance = electric conductivity ($\mu\text{S cm}^{-1}$ at 25 °C)
CDI	Capacitive deionization
CIP	Clean in Place
COD	Chemical oxygen demand
ED	Electrodialysis
EDI	Electrodeionization
FO	Forward osmosis
ICP	Ion concentration polarization
IX	Ion exchange technology
LSI	Langelier saturation index
MD	Membrane distillation
MED (MEE)	Multi-effect distillation (evaporation)
MF	Microfiltration
M&R	Measurement and regulation
MSF	Multi-stage flash
NF	Nanofiltration
RO	Reverse osmosis
RIS	Ryznar index of stability
RW	Raw water (i.e., surface water—river or lake, κ up to 1.5 mS cm^{-1})
SDI ₁₅	Silt density index (time period 15 min, 450 nm cellulose filter, 1 bar)
SED	Shock electro dialysis
TOC	Total organic carbon
UF	Ultrafiltration
VC	Vapor compression

References

1. Panáček, F.; Eliášek, J. *Chemistry of Energetic Circuits*; Institute of Chemical Technology: Prague, Czech Republic, 1992.
2. The European Environment Agency. Water Abstractions per Sector Based on Available ESTAT Data. Available online: <http://www.eea.europa.eu/> (accessed on 23 December 2020).

3. Ansoorge, L.; Zeman, M. Model of Water Needs for Energy Production. *Statistika* **2016**, *96*, 35–46. Available online: <https://www.czso.cz/documents/10180/32912822/32019716q3035.pdf> (accessed on 30 September 2020).
4. Beardsley, S.S.; Coker, S.D.; Whipple, S.S. *The Economics of Reverse Osmosis and Ion Exchange*; Dow Chemical Company: Midland, MI, USA, 1994.
5. De Dardel, F. *Water Demineralisation. Ion Exchange and Reverse Osmosis: Competitors or Associates? IX News. Special Issue*; Rohm&Haas Company: Esslingen, Germany, 2005.
6. Marek, J. Final Report of Project Research and Simulation of Hybrid Membrane Separative Technologies and Their Application in Energetic Industry. Ministry of Trade and Industry of Czechia. 2012. Available online: <https://starfos.tacr.cz/en/project/FR-TI1%2F479> (accessed on 16 October 2020).
7. Marek, J. *Ve Světě Běžně Používané Membránové Procesy Úpravy vod v České Energetice Místo Zatím Nenašly*; All for Power: Karlín, Czech Republic, 2012; Volume 1, pp. 122–124.
8. Marek, J. *Ekonomické a Technické Přínosy Membránových Technologii v Energetice*; All for Power: Karlín, Czech Republic, 2012; Volume 5, pp. 122–124.
9. Jelínek, L. *Desalination and Separative Methods in Water Treatment*; UCT: Prague, Czech Republic, 2009; ISBN 978-80-7080-705-7.
10. Hübner, P. *Úprava vody v Energetice*, 2nd ed.; UCT: Prague, Czech Republic, 2015; ISBN 978-80-7080-873-3.
11. Vošta, J.; Matějka, Z.; Macák, J. *Power Engineering*; Institute of Chemical Technology: Prague, Czechia, 1999; ISBN 978-80-7080-358-5.
12. VGB-Standard. *Feed Water, Boiler Water and Steam Quality for Power Plants/Industrial Plants*; VGB PowerTech Service GmbH: Essen, Germany, 2011; ISBN 978-3-86875-381-3.
13. Lenntech Company Websites. Lenntech BV, Delfgauw, The Netherlands. Available online: <https://www.lenntech.com/applications/demimeralized-process-water.htm> (accessed on 30 September 2020).
14. Electric Power Research Institute. Guideline for Preservation, Layup, and Startup of Water Treatment Equipment, March 2017 (ID 3002007941), Palo Alto, CA, USA. Available online: <https://www.epri.com/research/products/000000003002007941> (accessed on 24 September 2020).
15. Electric Power Research Institute. Guidelines for Makeup Water Treatment, December 2010 (ID 10196351), Palo Alto, CA, USA. Available online: <https://www.epri.com/research/products/000000000010196351> (accessed on 24 September 2020).
16. Fritzmann, C.; Löwenberg, J.; Wintgens, T.; Melin, T. State-of-the-art of reverse osmosis desalination. *Desalination* **2007**, *216*, 1–76. [[CrossRef](#)]
17. Čuda, P.; Pospíšil, P. Reverse osmosis in water treatment for boilers. *Desalination* **2006**, *198*, 41–46. [[CrossRef](#)]
18. Laind, J.-M.; Vial, D.; Moulart, P. Status after 10 years of operation-overview of UF technology today. *Desalination* **2000**, *131*, 17–25.
19. Kysela, V. Applications of Electrodialysis for Waste Water Treatment by Mega Group, Journ. Sovak, Prague, Czech Republic. 2019. Available online: <https://www.sovak.cz/sites/default/files/po633egaBhCcxkL65d/05%20-%20Kysela.pdf> (accessed on 24 December 2020).
20. Tsarenko, A. Overview of Heating Sector in Ukraine. Center for Social and Economic Research, CASE. 2007. Available online: <https://case-ukraine.com.ua/content/uploads/2018/09/2.pdf> (accessed on 27 November 2020).
21. Enxio Group. Hungary, List of References, Water Treatment Plants. 2016, p. 31. Available online: http://www.enxio.com/fileadmin/user_upload/media/dry_cooling_systems/ENEXIO_Hungary_Zrt_Referencelist_April_16.pdf (accessed on 1 December 2020).
22. Dolina, J.; Dlask, O.; Lederer, T.; Dvořák, L. Mitigation of membrane biofouling through surface modification with different forms of nanosilver. *Chem. Eng. J.* **2015**, *275*, 125–133. [[CrossRef](#)]
23. Polievkova, E.; Hubalek, J.; Krivcik, J.; Drbohlavova, J. Ion Exchange Membranes with Antimicrobial Effect. In EEA Grants. Available online: <https://www.ceitec.cz/e/f32955> (accessed on 24 September 2020).
24. Taylor, S.L.; Fina, L.R.; Lambert, J.L. New Water Disinfectant: An Insoluble Quaternary Ammonium Resin-Triiodide Combination that Releases Bactericide on Demand. *Appl. Environ. Microbiol.* **1970**, *20*, 720–722. [[CrossRef](#)]
25. Bataillon, S.B.; Tattevin, P.; Bonnaure-Mallet, M.; Jolivet-Gougeon, A. Emergence of resistance to antibacterial agents: The role of quaternary ammonium compounds—A critical review. *Int. J. Antimicrob. Agents* **2012**, *39*, 381–389. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
26. Marek, J. *Antimicrobial Properties of Ion Exchange Materials, Textile Bioengineering and Informatics Symposium Proceedings*; TBIS: Wuhan, China, 2017; pp. 66–69. ISSN 1942-3438.
27. Sosa Fernandez, P.A.; Miedema, S.J.; Bruning, H.; Leermakers, F.A.M.; Rijnaarts, H.M.; Post, J.W. Influence of solution composition on fouling of anion exchange membranes desalinating polymer-flooding produced water. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *557*, 381–394. [[CrossRef](#)]
28. Porada, S.; Zhao, R.; Van Der Wal, A.; Presser, V.; Biesheuvel, P.M. Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization. *Prog. Mater. Sci.* **2013**, *58*, 1388–1442. [[CrossRef](#)]
29. Chen, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Sep. Purif. Technol.* **2004**, *38*, 11–41. [[CrossRef](#)]
30. Singh, R.; Henkens, N. *Emerging Membrane Technology for Sustainable Water Treatment*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2016; p. 335. ISBN 978-0-444-63312-5.
31. Ibrahim, G.P.S.; Isloor, A.M.; Yuliwati, E. Review: Desalination by Forward Osmosis. Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes. In *Membrane Desalination Systems: The Next Generation*; Renowned International Publishers: Karnataka, India, 2019; pp. 199–214. [[CrossRef](#)]

32. Jin, X.; Tang, C.Y.; Gu, Y.; She, Q.; Qi, S. Boric acid permeation in forward osmosis membrane processes: Modeling, experiments, and implications. *Environ. Sci Technol.* **2011**, *45*, 2323–2330. [CrossRef]
33. Siyal, M.I.; Lee, C.-K. A review of membrane development in membrane distillation for emulsified industrial or shale gas wastewater treatments with feed containing hybrid impurities. *J. Environ. Manag.* **2019**, *243*, 45–66. [CrossRef] [PubMed]
34. Deshmukh, A.; Boo, C.; Karanikola, V.; Lin, S.; Straub, A.P.; Tong, T.; Warsinger, D.M. and Elimelech, M. Membrane distillation at the water-energy nexus: Limits, opportunities, and challenges. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 1177–1196. [CrossRef]
35. Ezugbe, E.O.; Rathilal, S. Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review. *Membranes* **2020**, *10*, 89. [CrossRef]
36. Nikonenko, V.V.; Kovalenko, A.V.; Urtenov, M.K.; Pismenskaya, N.D.; Han, J.; Sizat, P.; Pourcelly, G. Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives. *Desalination* **2014**, *342*, 85–106. [CrossRef]
37. Bazant, M.Z.; Dydek, E.V.; Deng, D.; Mani, A. Method and Apparatus for Desalination and Purification. U.S. Patent 8801910B2, 12 August 2014.
38. Bazant, M.Z.; Dydek, E.V.; Deng, D.; Mani, A. Desalination and Purification System. U.S. Patent 8999132B2, 7 April 2015.
39. Marek, J.; Čížek, J.; Tvrzník, D. Optimizing porous material in shock electro dialysis unit. *Desalin. Water Treat.* **2019**, 38–45. [CrossRef]
40. Tvrzník, D.; Marek, J. *Final Report of Project Electromembrane Modules of New Generation*; Ministry of Trade and Industry of Czechia: Prague, Czech Republic, 2019; p. FV10062. Available online: <https://starfos.tacr.cz/en/project/FV10062> (accessed on 19 November 2020).
41. Čížek, J.; Cvejn, P.; Marek, J.; Tvrzník, D. Desalination Performance Assessment of Scalable, Multi-Stack Ready Shock Electro dialysis Unit Utilizing Anion-Exchange Membranes. *Membranes* **2020**, *11*, 347. [CrossRef]
42. Alkhadra, M.A.; Gao, T.; Conforti, K.N.; Tian, H.; Bazant, M.Z. Small-scale desalination of seawater by shock electro dialysis. *Desalination* **2020**, *476*, 114219. [CrossRef]
43. Schlumberger, S. Shock Electro dialysis for Water Purification and Electrostatic Correlations in Simple and Polyelectrolytes. Ph.D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, USA, 2016.
44. Hoffman, A.R. The Connection: Water and Energy Security [online], The Institute for the Analysis of Global Security, [cit. 2008-05-20]. Available online: [www:http://www.iags.org/n0813043](http://www.iags.org/n0813043) (accessed on 6 November 2020).
45. Pankratz, T. *Global Water Intelligence Opening Speech at 4th Annual Conference on Desalination Using Membrane Technology*; Elsevier: Perth, Australia, 2019.
46. Humplik, T.; Lee, J.; O’Hern, S.C.; Fellman, B.A.; Baig, M.A.; Hassan, S.F.; Atieh, M.A.; Rahman, F.; Laoui, T.; Karnik, R.; et al. Nanostructured materials for water desalination. *Nanotechnology* **2011**, *22*. [CrossRef]
47. Esmaeillion, F. Hybrid renewable energy systems for desalination. *Appl. Water Sci.* **2020**, *10*, 84. [CrossRef]
48. Tian, X.; Wang, J.; Zhang, H.; Cao, Z.; Zhao, M.; Guan, Y.; Zhang, Y. Establishment of transport channels with carriers for water in reverse osmosis membrane by incorporating hydrotalcite into the polyamide layer. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 12439–12448. [CrossRef]
49. Górecki, R.; Reurink, D.M.; Khan, M.M.; Sanahuja-Embueña, V.; Trzaskuś, K.; Hélix-Nielsen, C. Improved reverse osmosis thin film composite biomimetic membranes by incorporation of polymersomes. *J. Membr. Sci.* **2020**, *593*, 117392. [CrossRef]
50. Sosa-Fernandez, P.A.; Post, J.W.; Ramdhan, M.S.; Leermakers FA, M.; Bruning, H.; Rijnaarts, H.H.M. Improving the performance of polymer-flooding produced water electro dialysis through the application of pulsed electric field. *Desalination* **2020**, *484*, 114424. [CrossRef]
51. Kodym, R.; Vlasák, F.; Šnita, D.; Černín, A.; Bouzek, K. Spatially two-dimensional mathematical model of the flow hydrodynamics in a channel filled with a net-like spacer. *J. Membr. Sci.* **2011**, *368*, 171–183. [CrossRef]
52. Marek, J.; Čížek, J.; Kosina, J. Ion Exchange Membrane. Czech Patent No. 307917, 21 August 2019.
53. Marek, J. Preparation and Applications of Functionalised Polymer Fibers. Ph.D. Thesis, University of Chemical Technology Prague, Prague, Czech Republic, 2012.
54. An, H.; Shin, C.; Chase, G. Ion exchanger using electrospun polystyrene nanofibers. *J. Membr. Sci.* **2006**, *283*, 84–87. [CrossRef]
55. Arara, Ö.; Yüksela, Ü.; Kabay, N.; Yükselb, M. Various applications of electrodeionization (EDI) method for water treatment—A short review. *Desalination* **2014**, *342*, 16–22. [CrossRef]
56. Grabowski, A.; Zhang, G.; Strathmann, H.; Eigenberger, G. The production of high purity water by continuous electrodeionization with bipolar membranes: Influence of the anion-exchange membrane permselectivity. *J. Membr. Sci.* **2006**, *281*, 297–306. [CrossRef]
57. Dey, A.; Tate, J. A review of spiral-wound EDI technology. In *Ultrapure Water*; GWI: London, UK, 2005; Volume 8–9, Available online: <https://www.ultrapurewater.com/articles/misc/part-1-a-review-of-spiral-wound-electrodeionization-technology> (accessed on 24 December 2020).
58. Kraton Company, USA. Kraton Polymers develops breakthrough technology based on sulfonated copolymers. *Membr. Technol.* **2009**, *1*. [CrossRef]

Ve světě běžně používané membránové procesy úpravy vody v české energetice místo zatím nenašly

Nedílnou součástí každého energetického závodu je úprava vody. Potřebná kvalita napájecí vody pro kotle zajistí stabilní provoz celého systému a ochranu kotlů. V případě nesprávné úpravy vody může tvorba úsad či koroze značně zvýšit provozní náklady a ovlivnit bezpečnost systému. Většina vodohospodářů a vedoucích chemiků, kteří jsou zodpovědní za úpravu vody v elektrárně či teplárně, považuje současné technologie demineralizace za vyřešené. V tom mají pravdu. Technologie přidavné vody pro kotle byla řešena již před více než 50 lety pomocí ionexových technologií. V té době však neexistovala rozumná alternativa k těmto technologiím. Ač tedy bylo známo, že ionexové technologie jsou neekonomické a produkují velké množství odpadních chemikálií, nebylo na výběr. V článku jsou popsány membránové procesy úpravy vody.

Současný stav trhu je zcela odlišný než dříve. Existuje množství technologií, ze kterých lze vybrat. Kromě způsobilosti z technologického hlediska by tedy měla být zvažována stránka hospodárnosti provozu a ekologického dopadu. Z tohoto pohledu lze říci, že technologie úpravy přidavné vody pro kotle a úpravy chladicí vody není optimálně vyřešená téměř v žádném energetickém provozu.

Alternativní technologie

Jednou z oblastí, do které lze zařadit celou škálu alternativních technologií, které mohou vyřešit ekonomickou i ekologickou stránku provozu CHÚV, jsou membránové procesy. Paleta těchto procesů je tak pestrá a univerzální, že lze technologie stavebnicově sestavovat podle potřeby a případně kombinovat se stávajícími ionexovými technologiemi.

Ceny membrán jsou dnes již srovnatelné s cenami nových náplní ionexových kolon. Přitom membránové technologie mohou na provozu ušetřit řádově stovky tisíc až milióny korun ročně. Zároveň šetří životní prostředí, neboť k jejich provozu nejsou potřeba regenerační chemikálie. Jejich provoz je kontinuální s minimální obsluhou a zaberou oproti ionexům zanedbatelnou plochu.

Je pravdou, že ještě zhruba před deseti lety byly komponenty, především membrány, velmi drahé. Bohužel tento názor přetrvává dodnes, ač realita je již zcela jiná (jak investiční náklady, tak provozní, se za posledních několik let snížily), a kvalita membrán se zvýšila. Konkrétně se jedná o průtoky, odsolení a stabilitu.

Náhrada ionexových kolon

Technologie odsolování pomocí membránových procesů je již perfektně zvládnuta. Ve světě

byl vyvinut systém kombinace reverzní osmózy (RO) a elektrodeionizace (EDI), které se ruku v ruce geniálně doplňují. RO nahrazuje ionexové demineralizační linky, zatímco EDI mixbedové linky. RO představuje téměř ideální proces pro desalinaci povrchové vody, neboť s rostoucí solností vody se téměř nezvyšují její provozní náklady (na rozdíl od ionexů). Dále jí nahrává solnost českých řek, díky které je možné snížit pracovní tlaky na minimum.

Technologie EDI je zjednodušeně řečeno technologie s elektricky regenerovaným mixbedem. Je tedy přímo určena pro dočištění permeátu z RO. Finálním výstupem kombinace RO+EDI je ultračistá voda s vodivostí pod 0,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a obsahem křemíku pod 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Ta je vhodná pro napájení parních kotlů i s těmi nejpřísnějšími limity (průtačné kotle – dle ČSN 07 7403).



Obr. 1 – Vlevo - pilotní zařízení reverzní osmózy (RO) a elektrodeionizace firmy MemBrain v CHÚV Teplárny Liberec, vpravo - detail RO

Česká firma MemBrain [4] poskytuje v oboru membránových procesů kompletní technologie na klíč. K realizaci dochází v součinnosti s její mateřskou výrobní společností MEGA, která je jediným českým výrobcem elektromembránových procesů (EDI a ED). Obě společnosti jsou ryze české, patří k jedněm z mála světových výrobců elektromembránových procesů a mají za sebou více než 20 let zkušeností s membránovými technologiemi. Mohou se pyšnit českými i světovými referencemi z oboru úpravy vod, od zpracování odpadních vod, přes radioaktivní až po vodu pitnou a přidavnou vodu pro kotle. Zároveň poskytují komplexní služby v tomto oboru, od návrhu technologie a předúpravy, přes pilotní testy, až po výrobu jednotek, instalaci a servis. Cílem firmy MemBrain je osvěta v oboru úpravy vody pro energetický průmysl, protože není nic přesvědčivějšího než vlastní zkušenost, dále pak firma MemBrain poskytuje možnost zapůjčení pilotních zařízení na bázi membránových procesů (ultrafiltrace, reverzní osmóza či elektrodeionizace) a provádí ekonomické srovnání s ionexovými technologiemi přímo pro daný provoz. Tento proces již proběhl například v Teplárně Liberec, a. s., a Teplárně Acherem, s. r. o., Chomutov.



Obr. 2 – Elektrodeionizace 96 m³/hod. (Membrain s.r.o., Mega a.s.)

Současný stav membránových technologií ve světě a v české energetice

V současnosti se počet RO stanic ve světě pohybuje v desítkách tisíc. EDI je na tom podobně a pracuje v kapacitách až 1 500 m³/hod (paroplynová elektrárna East River v New Yorku) [1]. Některé systémy kontinuálně pracují již přes 15 let [2]. V Česku je úprava vody v energetice daná historickým modelem ČKD Dukla [3] - hrubá mechanická filtrace, čiření, jemná filtrace, demineralizace ionexy. V provozech, kde je vyráběna technologická pára, tj. v pivovarech, pekárnách či plastikářských závodech, lze již v ČR na membránové technologie narazit relativně často. RO nalezneme například v Píseňském pivovaru (kapacita 160 m³/hodinu,

instalováno firmou Mega). Ve všech případech se potvrdily úspory na provozních nákladech a odpadly starosti s celým regeneračním hospodářstvím ionexů.

V oblasti tepláren jsou membránové technologie méně časté. Jednou z prvních aplikací RO byla výtopna Lovochemie v Lovosicích. Dále je to Teplárna Actherm Chomutov, kde je již od roku 2005 v provozu RO o výkonu 20 m³/hod či teplárna Žďas. Nyní je to nově Teplárna Michle, kde můžeme vidět optimální kombinaci RO následované EDI.

Co se týče elektráren, pak na rozdíl od zahraničí není instalovaná membránová technologie pro úpravu přídavné vody pro kotle v žádné z nich (pokud pomíneme zpracování průsakových vod

v elektrárně Pruněřov). Nicméně je již možné sledovat první trendy k instalaci RO, paradoxně v provozech s nejpřísnějšími limity – například při užívání nadkritické páry.

Závěr

V současnosti již žádné technické ani ekonomické aspekty nebrání implementaci membránových technologií do české energetiky. Naopak tyto technologie vykazují značné úspory na provozních nákladech a vnášejí do klasických technologií úpravy vody další technické přínosy. To je vidět na jednotlivých případech v tuzemsku i zahraničí. V neposlední řadě tkví jejich přínos v ochraně životního prostředí. V každém jednotlivém případě je potřeba provést ekonomickou a technologickou rozvalu a vhodně navrhnout konkrétní technologii (včetně kombinace s klasickými procesy.

LITERATURA:

- [1] Wood J., Ho Ch.: Design, construction and operating of a 6730 gpm RO/CEDI system for Con Edison's East River repowering project; iwc 06-41 (2007)
- [2] Madan S.: Global encyclopaedia of environmental science technology and management, Vol.1; pp.362; ISBN 978-81-8220-267-2 (2009)
- [3] <http://www.kasperaquasteel.cz/pages/profil-firmy>
- [4] <http://www.membrain.cz/obory-cinnosti/oborove-segmeny/energetika/>

Pozn.: Problematika využití membránových technologií byla řešena v rámci projektu č. FR-TI1/479. Tento projekt byl realizován za finanční podpory z prostředků státního rozpočtu prostřednictvím Ministerstva průmyslu a obchodu.

Ing. Jaromír Marek,

oddělení procesů a technologií, Membrain s.r.o.,
jaromir.marek@membrain.cz

Water treatment membrane processes used throughout the world, but not in the Czech Republic

Water treatment is an integral part of each power plant. The necessary quality of the supply water for boilers ensures stable operation of the whole system and the protection of boilers. In the case of incorrect water treatment, the creation of sediments or corrosion can significantly increase the operating costs and affect system safety. Hot water management bodies and leading chemists responsible for water treatment in an electric power plant or heating plant consider the existing technologies for demineralising to be resolved. In this direction they are right; the technology of the additional water for boilers was resolved more than 50 years ago using ion-exchange technologies. At that time there was no rational alternative to these technologies. Although it was known that ion-exchange technologies are uneconomical and produce large volumes of waste chemicals, there was no another option. The article describes the water treatment membrane processes.

Широко используемые в мире мембранные процессы для очистки воды в чешской энергетике пока не нашли применения

Неотъемлемой частью каждой электростанции является очистка и подготовка воды. Необходимое качество подпитывающей воды котла обеспечивает стабильную работу системы и защиту котлов. В случае неправильной подготовки воды, возникшая накипь или коррозия могут значительно повысить эксплуатационные расходы и повлиять на безопасность системы. Большая часть руководителей водного хозяйства и ведущих химиков, которые отвечают за подготовку воды на электростанциях или теплостанциях, считают современные технологии деминерализации делом решенным. В этом они правы. Технология подпитывающей воды для котлов была решена еще 50 лет назад с использованием ионного обмена. В то время, однако, не существовало разумной альтернативы. Хотя известно, что ионообменные технологии неэффективны и образуют большое количество химических отходов, выбора не было. В статье описываются мембранные процессы очистки воды.

This article was downloaded by: [Massachusetts Institute of Technology], [Dr Jaromír Marek]

On: 24 November 2014, At: 11:45

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Desalination and Water Treatment

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/tdwt20>

Clogging of the electrodeionization chamber

Jaromír Marek^a, Markéta Šimunkova^b & Helena Parschova^c

^a Department of Material Engineering, Technical University of Liberec, Studentská 2, 461 17 Liberec, Czech Republic, Tel. +420 485353226, +420 732277183

^b Research and Development Department, MemBrain s.r.o., Pod Vinicí 87, 471 27 Stráž pod Ralskem, Czech Republic, Tel. +420 272124522

^c Department of Power Engineering, Institute of Chemical Technology, Technická 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic, Tel. +420 220443128

Published online: 20 Nov 2014.

To cite this article: Jaromír Marek, Markéta Šimunkova & Helena Parschova (2014): Clogging of the electrodeionization chamber, *Desalination and Water Treatment*, DOI: [10.1080/19443994.2014.980973](https://doi.org/10.1080/19443994.2014.980973)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2014.980973>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Taylor & Francis makes every effort to ensure the accuracy of all the information (the "Content") contained in the publications on our platform. However, Taylor & Francis, our agents, and our licensors make no representations or warranties whatsoever as to the accuracy, completeness, or suitability for any purpose of the Content. Any opinions and views expressed in this publication are the opinions and views of the authors, and are not the views of or endorsed by Taylor & Francis. The accuracy of the Content should not be relied upon and should be independently verified with primary sources of information. Taylor and Francis shall not be liable for any losses, actions, claims, proceedings, demands, costs, expenses, damages, and other liabilities whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with, in relation to or arising out of the use of the Content.

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms & Conditions of access and use can be found at <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>



Clogging of the electrodeionization chamber

Jaromír Marek^{a,*}, Markéta Šimunková^b, Helena Parschová^c

^aDepartment of Material Engineering, Technical University of Liberec, Studentská 2, 461 17 Liberec, Czech Republic, Tel. +420 485353226, +420 732277183; email: jaromir.marek@tul.cz

^bResearch and Development Department, MemBrain s.r.o., Pod Vinicí 87, 471 27 Stráž pod Ralskem, Czech Republic, Tel. +420 272124522; email: marketa.simunkova@membrain.cz

^cDepartment of Power Engineering, Institute of Chemical Technology, Technická 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic, Tel. +420 220443128; email: helena.parschova@vscht.cz

Received 28 July 2014; Accepted 7 October 2014

ABSTRACT

To achieve the limits given by power engineering standards (e.g. VGB-R-450 Le, EPRI) of make-up water for high pressure boilers and steam generators, the power industry has been utilizing mixed bed units in the majority of cases (fed by the water treated with the demineralization units). But, nowadays, the mixed bed units are more often substituted by electrodeionization (EDI) units. The basic advantage of EDI units is the reduction of operating expenses (OPEX). The OPEX decreases because of the regeneration by electric current instead of using regenerating chemicals. Unlike classical mixed bed units, these EDI units require better quality of feed water (quality of the reverse osmotic permeate and better). Operational experience has shown irreversible clogging of EDI chamber during continuous operation, in several days, in case of using feed water without reverse osmosis treatment. The aim of this work was to simulate clogging (also fouling of membranes and clumping of mixed bed) of EDI chambers on the laboratory scale to prove the presumption that the origin of clogging is represented by colloidal substances (which can not be removed from surface water without the use of reverse osmosis or nanofiltration unit). However, the work shows that the model solution of colloidal silica nanoparticles could pass through the EDI chamber without any clogging, regardless the diameter of the particles. Thus, these results refuted the hypothesis about the key influence of colloidal particles on so-called clogging of EDI chambers. To get a deeper understanding of the general clogging process in EDI chambers, a series of experiments using very low quality feed water was carried out. The qualitative analysis of clogged components proved that the clogging is principally caused by dissociated ions (e.g. iron, calcium, magnesium, etc.). The experiment also revealed that the sorption of silica in EDI unit is given by the steady state of the dissociated and colloidal form.

Keywords: Electrodeionization; Colloidal silica; Clogging; Ion exchangers

*Corresponding author.

Presented at the MELPRO 2014 conference Membrane and Electromembrane Processes, 18–21 May 2014, Prague, Czech Republic

1944-3994/1944-3986 © 2014 Balaban Desalination Publications. All rights reserved.

1. Introduction

Efficiency and lifetime of electrodeionization (EDI) module is related to the quality of incoming water [1]. The generally known fact is based on the hypothesis [2] that high concentration of colloidal substances is related to the clogging of EDI chamber (resulting in decreasing desalination efficiency of EDI followed by decommissioning of the unit). The aim of this work was to dispute the hypothesis according to industrial experience.

The experimental results are confronted with the data from industrial operation. The laboratory experiments were carried out using model colloidal aqueous solutions [3] represented by the silica particles of different diameter and different concentrations. The water used for preparation of model solution was demineralized water made by different EDI devices. Before and after exposure to this solution, the demineralizing efficiency of EDI was measured.

To compare the resistance of different filling, the EDI chambers were filled with different ion exchangers [4]. The gel and macroporous ion exchangers were compared. The macroporous ion exchangers were chosen as they are supposed to be more resistant to colloidal solutions when utilized in the standard columns.

2. Experimental Part

2.1. The type of EDI module

For the measurement, the laboratory EDI module with resin-filled compartments MemBrain EDI Z2-AF plate type with five membrane pairs was chosen. The active surface of each membrane was 114.8 cm^2 ($28.7 \times 4 \text{ cm}$) and the thickness of each chamber (for the resin filling) was 0.27 cm . For the first series of measurements chosen [5], the mixture of gel resins: strongly basic anion exchanger Amberjet 4400 Cl and strongly acidic cation exchanger Amberjet 1200 Na. In a second series of tests, a mixture of macroporous resins: strongly basic anion exchanger Amberlite IRA-900 Cl and strongly acidic cation exchanger Purolite C-160 Na were used [6]. These are commonly used ion exchange resins in water treatment for power plants.

2.2. Characteristics of test

Firstly, the reference test was done for the determination of the degree of desalination by EDI. The reference test was done again before each exposure. The reverse osmosis permeate was used for this reference test because it is the only suitable feed for EDI in

industrial scale [7]. This experiment also revealed the demineralizing efficiency for each type of resin in the EDI module.

The efficiency was approximated by the grade LD ("level of demineralization"). LD was calculated according to Eq. (1), where κ_0 and κ_1 represents conductivity of feed solution and product, respectively. Measurement was carried out at a constant voltage of $3 \text{ V}/(\text{membrane pair})$ for gel resins and $5 \text{ V}/(\text{membrane pair})$ for macroporous resins. The flow rate of the diluate and concentrate cells was maintained at 30 and 20 L/h , respectively.

$$LD = \frac{\kappa_0 - \kappa_1}{\kappa_0} \cdot 100 \quad (1)$$

2.3. Solution of colloidal silica

The SDI_{15} (silt density index measured in 15 min interval) in the feed of EDI should be below 1. However, this parameter cannot guarantee the concentration of colloidal particles lower than 450 nm (i.e. size of pores in cellulose filter for determination of SDI_{15}). The presence of colloidal particles below this size is still supposed to be sufficient for irreversible clogging of EDI in tens of operation hours.

The concentration and composition of colloidal solution in industrial operation is mostly random [8]. Therefore, the preparation of reproducible colloidal solution of exact concentration and defined size of particles was not simple and the variety of solutions was prepared [9]. Finally, the experiments were based on the preparation of colloidal solution from commercial products Ludox[®] and Aerodisp[®] W7330 N containing colloidal silica particles of size 22 and 120 nm , respectively.

To determine the level of clogging, the experiments were performed with colloidal solution of an input concentration of 10 and 100 mg/L of SiO_2 in demineralized water. The time of exposure to colloidal solution was 20 h because the complete irreversible clogging of EDI chamber in industrial scale is observed to be less than 160 h [10].

Compared to previous experiments, the process efficiency could not be estimated by grade LD because the demineralized water and nonionic forms of silica had very low conductivity (under $0.3 \mu\text{s/cm}$). Thus, the performance of exposed EDI was evaluated by the following demineralization test. The results were compared to the reference tests.

Simultaneously, the influence of the ion exchange resin for the removal of colloidal silica was verified by analytical methods i.e. optical emission spectroscopy

ICP-OES using reaction of dissolved silica with molybdate [11].

3. Results

3.1. Reference tests with RO permeate

The conductivity of RO permeate ranged between 7 and 9 $\mu\text{S}/\text{cm}$, the average concentration of dissolved SiO_2 in the permeate was 0.343 mg/L SiO_2 and the concentration of SiO_2 colloidal form in the permeate was under the limit of determination. The grade LD calculated due to Eq. (1) was 97.9% for the gel resin and 95.7% for the macroporous ion exchange resins. Comparing the data shows that the stable values of conductivity has been achieved for both types of ion exchange resin during the same operation time. On the other hand, the values of current densities for the macroporous ion exchange resin were 1.5 times lower in average.

3.2. Tests with solution of colloidal SiO_2

As described above, reference test was done before each exposure to the colloidal solution for 20 h, then the demineralization test was carried out and the results were compared with the reference tests.

The results in Figs. 1–4 represent the demineralization tests after exposure of EDI module to 10 and 100 mg/L of colloidal silica (in the reverse osmosis permeate) for both types of ion exchange resin. Conductivity of the diluate in the exposed module is compared with the results of reference test.

For gel type ion exchange beads, we can notice identical conductivity values before and after processing of a colloidal solution, as seen in Figs. 1 and 2. The results show that no clogging or ion exchange

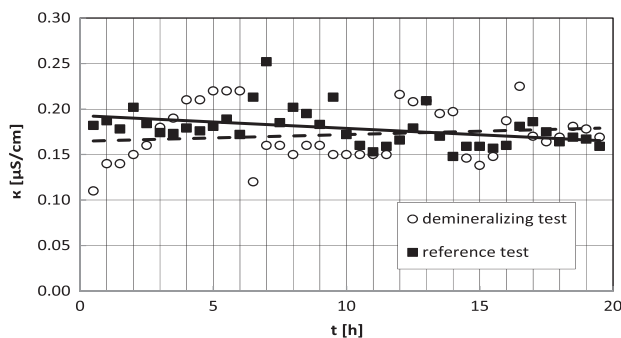


Fig. 1. Conductivity of the diluate: Electrodeionization membrane module filled with gel type ion exchange resin exposed to colloidal silica particles of $d = 22$ nm and concentration of $c_0 = 10$ mg/L for 20 h.

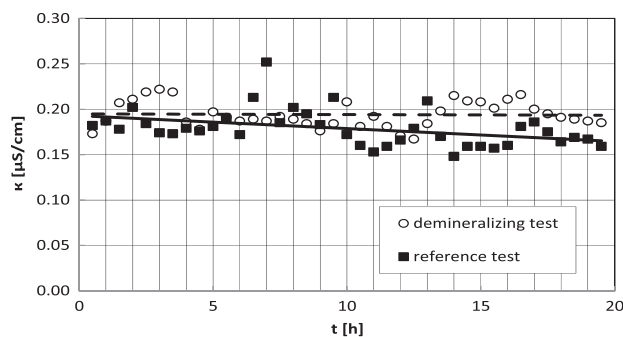


Fig. 2. Conductivity of the diluate: Electrodeionization membrane module filled with gel type resin exposed to colloidal silica particles of $d = 22$ nm and concentration of $c_0 = 100$ mg/L for 20 h.

membrane scaling occurred and the module is fully operational. This conclusion is confirmed by the unchanged concentration of the colloids in the diluate and concentrate streams indicating that the colloid passed through the module without any interactions: the concentration of dissociated silica was determined by the ICP-OES as 0.026 mg/L (out of 10 mg/L input colloidal silica).

The membrane module filled with macroporous ion exchangers [12], which was exposed to the solution of 10 ppm colloidal silica, also during the demineralization tests did not exhibit any clogging. Moreover, as seen in Fig. 3, the demineralization test results are even better when compared to reference test. The explanation of this phenomenon is in the equilibration of the EDI module during operation.

Most significant difference was achieved for demineralization test with electrodeionization membrane module filled by macroporous ion exchange beads which was exposed to 100 mg/L colloidal solution (Fig. 4). Even though the conductivity values

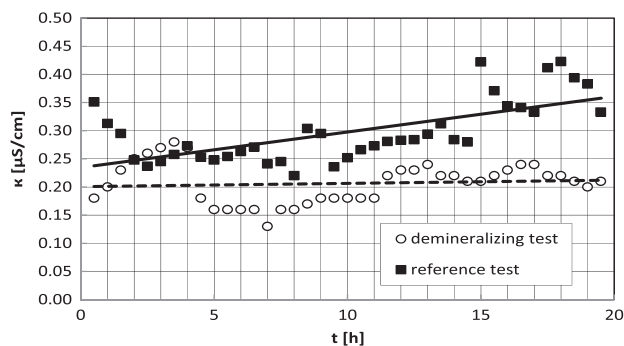


Fig. 3. Conductivity of the diluate: Electrodeionization membrane module filled with macroporous type resin exposed to the colloidal silica particles of $d = 22$ nm and concentration $c_0 = 10$ mg/L for 20 h.

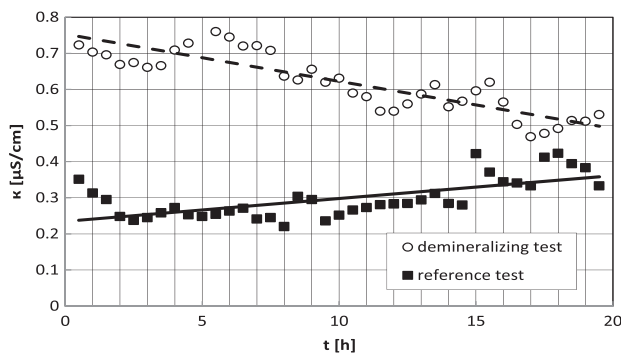


Fig. 4. Conductivity of the diluate: Electrodeionization membrane module filled with macroporous type resin exposed to the colloidal silica particles of $d = 22$ nm and concentration $c_0 = 100$ mg/L for 20 h.

approach the values of the reference test slightly in comparison with other tests, there is a noticeable decrease in the efficiency of demineralization which may indicate an interaction of the ion exchange resin with colloidal particles or their concentration at the membrane surface. However, this interaction was not irreversible as clearly seen in Fig. 4.

The industrial experience of the electrodeionization operation without the reverse osmosis pretreatment showed that the clogging of EDI appears during processing of distillate from evaporator which contained colloidal particles of calcium carbonate down to 30 nm diameter. Therefore, it was assumed that the colloidal particles bigger than 30 nm can clog the EDI chamber.

Despite this assumption, the performance of the EDI membrane module was not affected irreversibly even by the processing of colloidal solution with a particle size of 120 nm as seen in Figs. 5 and 6. The concentration of silica in the output stream is approaching the value of concentration in the feed

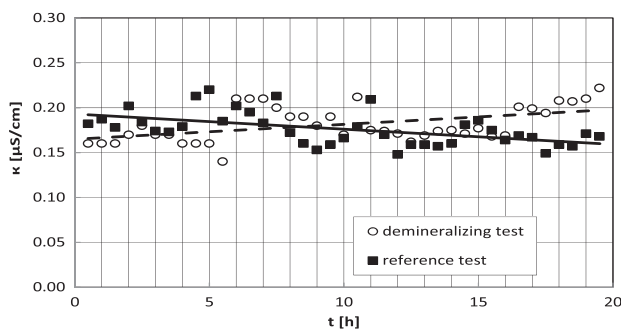


Fig. 5. Conductivity of the diluate: Electrodeionization membrane module filled with gel type resin exposed to the colloidal silica particles of $d = 120$ nm and concentration $c_0 = 100$ mg/L for 20 h.

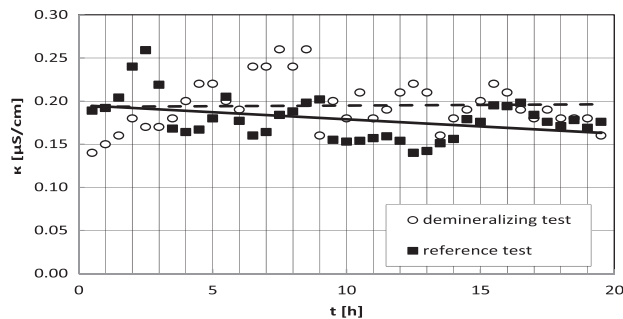


Fig. 6. Conductivity of the diluate: Electrodeionization membrane module filled with macroporous type resin exposed to the colloidal silica particles of $d = 120$ nm and concentration $c_0 = 100$ mg/L for 20 h.

solution. This indicates that the colloidal particles more than five times larger (compared with the first tests) passes through the filling of EDI membrane module without the capture. Even in this case, there was no significant difference between the used type of ion exchange resins, gel and macroporous. The explanation can be found in too short processing time. But, on the other hand, the time is substituted by much higher concentration of colloidal solution and the concentration of silica in feed solution will never be as high in the real industrial operation.

All these results clearly show the lack of the interaction between colloidal particles and compartments of the EDI chamber. The deviation in results for different filling of EDI chambers and different colloidal solutions are negligible.

The chemical analysis of clogged compartments of EDI from industrial application exhibited increased content of metals, especially iron ions [13–15]. However, the capacity of the resins in this analysis showed unchanged sorption capacity of the ion exchange resin filling.

The explanation of clogging phenomena due to laboratory and industrial results tends to be the synergic effect of few phenomena resulting in start of clogging by clumping effect of ion exchange resins in the EDI chambers as described previously in the work of Matejka [16].

4. Conclusion

Results of demineralization tests designed to reflect a degree of electrodeionization membrane module clogging did not confirm decreased performance neither for gel nor for macroporous ion exchange resin type. The colloidal particles (both diameters 22 and

120 nm) passed through the electrodeionization membrane module without the interaction.

The problem of irreversibly clogged and clumped EDI during less than 7 d in industrial application was clarified and approved by the chemical qualitative and quantitative analysis. The clogged chambers exhibited higher concentration of metal ions (represented especially by the iron) and colloidal particles with diameter greater than 120 nm (especially, aluminosilicate compounds).

The industrial experience described in this work showed that the clogging of EDI might be dedicated to synergic effect of dissociated multivalent metals and colloidal particles starting by clumping effect in mixed bed.

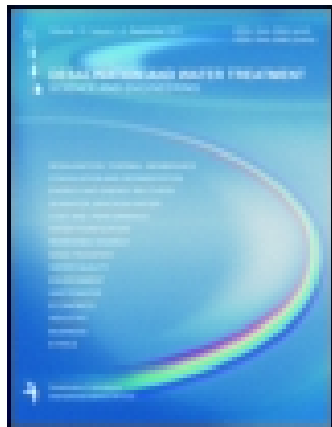
This work also revealed that there is not significant difference in treatment of water containing colloidal particles using gel or macroporous ion exchange resin filling of electrodeionization chambers.

Acknowledgment

This work was supported by ESF operational programme "Education for Competitiveness" in the Czech Republic in the framework of project "Support of engineering of excellent research and development teams at the Technical University of Liberec" No. CZ.1.07/2.3.00/30.0065.

References

- [1] J. Wood, J. Gifford, Process and system design needs for reliable operation of RO/CEDI systems, *Ultrapure Water* 26(3) (2009) 20–28.
- [2] L. Mir, J. Rogan, Electrodeionization apparatus with scaling control US 6,187,162 B1, February 13, 2001.
- [3] B. Herson, H. Zapanalidou, T. Prato, L. Zhang, Removal of Weakly-Ionized Species by EDI, 2005.
- [4] S. Thate, N. Specogna, G. Eigenberger, A Comparison of different EDI concepts used for the production of high-purity water, *Ultrapure Water* 16(9) (1999) 19–23.
- [5] J.W. Lua, Y. Luc, G. Wanga, L. Konga, J. Zhua, Numerical simulation of the electrodeionization (EDI) process for producing ultrapure water, *Electrochim. Acta* 55(24) (2010) 7188–7198.
- [6] J. Barber, I. Towe, D. Tessier, EDI operation for removal of weakly-ionized impurities, International Water Conference, Pittsburgh, 2000.
- [7] J. Wood, J. Gifford, J. Arba, M. Shaw, Production of ultrapure water by continuous electrodeionization, *Desalination* 250(3) (2010) 973–976.
- [8] J. Wood, E. Westberg, D. Blackburn, Field experience with an all resin-filled CEDI module design, *Ultrapure Water* 21(9) (2004) 27–32.
- [9] P. Meyers, Behavior of silica in ion exchange and other systems, International Water Conference, Pittsburgh, 1999.
- [10] Z. Amjad, J. Zibrida, R. Zuhl, Silica control technology for reverse osmosis systems, *Ultrapure Water* 16(2) (1999) 1–17.
- [11] M. Caravaggio, Water quality parameters impacting generating station make-up water, *Ultrapure Water* 29(4) (2012) 35–42.
- [12] J. Drucker, D. Brodie, Removal of colloids by the use of ion exchange resins, *Ultrapure Water* 5(9) (1988) 14–17.
- [13] M. Dyson, How can colloidal silica and TOC reduction increase the lifecycle of power stations? *Ultrapure Water* 18(10) (2001) 59–61.
- [14] P. Rychen, J. Leet, The use of EDI in treating semiconductor-grade water, *Ultrapure Water* 17(2) (2000) 36–40.
- [15] E. Zaganiaris, S. Doulut, L. Morino, SiO₂ removal from water by strong-base anion-exchange resins, *React. Polym.* 17 (1992) 15–20.
- [16] Z. Matejka, Continuous production of high-purity water by electrodeionization, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 21(4) (1971) 117–120.



Desalination and Water Treatment

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.tandfonline.com/loi/tdwt20>

Influence of water content on properties of a heterogeneous bipolar membrane

David Neděla^a, Jan Křivčík^a, Robert Válek^a, Eliška Stránská^a & Jaromír Marek^b

^a MemBrain s.r.o, Pod Vinicí 87, 471 27 Stráž pod Ralskem, Czech Republic, Tel. +420 602374588

^b Department of Textile Material Engineering, Technical University of Liberec, Studentská 2, 461 17 Liberec, Czech Republic, Tel. +420 485353226

Published online: 19 Nov 2014.

To cite this article: David Neděla, Jan Křivčík, Robert Válek, Eliška Stránská & Jaromír Marek (2014): Influence of water content on properties of a heterogeneous bipolar membrane, *Desalination and Water Treatment*, DOI: [10.1080/19443994.2014.981412](https://doi.org/10.1080/19443994.2014.981412)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2014.981412>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Taylor & Francis makes every effort to ensure the accuracy of all the information (the "Content") contained in the publications on our platform. However, Taylor & Francis, our agents, and our licensors make no representations or warranties whatsoever as to the accuracy, completeness, or suitability for any purpose of the Content. Any opinions and views expressed in this publication are the opinions and views of the authors, and are not the views of or endorsed by Taylor & Francis. The accuracy of the Content should not be relied upon and should be independently verified with primary sources of information. Taylor and Francis shall not be liable for any losses, actions, claims, proceedings, demands, costs, expenses, damages, and other liabilities whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with, in relation to or arising out of the use of the Content.

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms & Conditions of access and use can be found at <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

Influence of water content on properties of a heterogeneous bipolar membrane

David Neděla^{a,*}, Jan Křivčík^a, Robert Válek^a, Eliška Stránská^a, Jaromír Marek^b

^aMemBrain s.r.o, Pod Vinicí 87, 471 27 Stráž pod Ralskem, Czech Republic, Tel. +420 602374588;
emails: david.nedela@membrain.cz (D. Neděla), jan.krivcick@membrain.cz (J. Křivčík), robert.valek@membrain.cz (R. Válek),
eliska.stranska@membrain.cz (E. Stránská)

^bDepartment of Textile Material Engineering, Technical University of Liberec, Studentská 2, 461 17 Liberec, Czech Republic,
Tel. +420 485353226; email: Jaromir.Marek@tul.cz

Received 28 July 2014; Accepted 7 October 2014

ABSTRACT

The heterogeneous ion-exchange membranes consist of polymer matrix and ion-exchange resin powder. The goal of this work was to compare two types of the heterogeneous bipolar membranes made of powdered ion-exchange resin with different water content. The water content influences the resistance of layers and the kinetics of water dissociation. The properties of heterogeneous bipolar ion-exchange membranes were compared due to the current–voltage curve. The evaluated parameters are the limiting current density, the efficiency of the water dissociation, and the resistance below the potential for water splitting. Finally, the bipolar membranes were tested in the electro dialysis stack. The membranes with higher water content had about 25% higher performance at the stack.

Keywords: Heterogeneous bipolar membrane; Ion-exchange resin; Current–voltage curve; Electro dialysis

1. Introduction

The bipolar membrane is ion-exchange membrane consisting of two layers with opposite charges—cation-selective and anion-selective membranes. The theory of bipolar membranes uses the term water splitting which means intensive dissociation of water between cationic-selective layer and anionic-selective layer. Then the protons are transported by the membrane with the acid groups to cathode and the hydroxide ions are transported by the layer with

the basic groups to anode. The ion-selective membranes may be heterogeneous or homogenous [1].

The heterogeneous membranes consist of inert binder (i.e. polyethylene) embedding ion-exchange particles. The amount of water contained in the ion-exchange resin significantly affects ion transport across heterogeneous membrane. Regarding bipolar membranes (BM), water is split (i.e. effectively dissociated) in the transition region between cationic-selective layer and anionic-selective layer. The transport of the water to the boundary layer affects the dissociation of the water (Fig. 1). The aim of this work is to verify the

*Corresponding author.

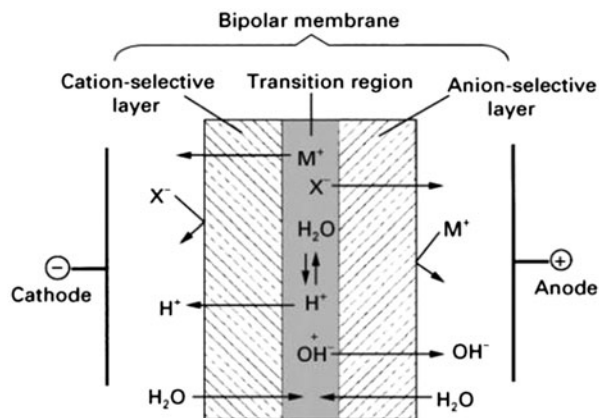


Fig. 1. Processes occurring in the bipolar membrane water splitting operation [3].

influence of water content in the bipolar membranes on their properties. Properties of the bipolar membranes were determined from measurements of current–voltage curves [2]. Samples of bipolar membranes were also tested at the electro dialysis stack EDBM-Z.

2. Experimental

2.1. Preparation of bipolar membranes

The samples of BM were prepared from two batches of cation-exchange resin and two batches of anion-exchange resin. The sample BM1 contains the resins with higher water content and the sample BM2 contains the resins having lower water content. Properties of the ion-exchange resin and the composition of the samples are presented in the Table 1.

The selected ion-exchange resins were dried and powdered in the vibratory mill. The three parts of ion-exchange resin were homogenized with two parts of polyethylene matrix. The samples of bipolar membranes were produced on a co-extrusion line. Both samples of bipolar membranes were treated under the same conditions.

Table 1
Samples composition

Sample	Resin	Water content (%)	IEC (eq/l)
BM1	Anion exchange	63	0.8
	Cation exchange	58	1.6
BM2	Anion exchange	52	1.3
	Cation exchange	50	1.9

2.2. Current–voltage curves

BMs swelled in the demineralized water and then were converted to the correct ionic form in 0.25 M K_2SO_4 solution. Current–voltage curves were determined by the four-electrode technique using the conical-shaped cells to make the current approximately homogeneous (Fig. 2). The bipolar membranes were measured at 25°C in 0.25 M K_2SO_4 solution. The effective cross-sectional area of membrane was 0.74 cm². The curve was measured until the current was increasing in time due to the dry-out effect [4].

2.3. Process tests at the electro dialysis stack

Both types of the bipolar membranes were tested in the laboratory unit EDBM-Z/3-0.8 (Fig. 3). The aim of this test is to simulate the conditions of the real process and monitor the behavior of membranes in response to these conditions. The test parameters are in the Table 2.

The voltage, current, temperatures, conductivities, and pH of all solutions were recorded during the demineralization. From these measured data were determined the efficiency of the process, the mass flow of salt, and the energy consumption for the transport of salts. All calculated values were related to 90% of demineralization.

Current efficiency η (%) based on the amount of dissociated Na_2SO_4 was determined according to Eq. (1).

$$\eta = \frac{v \cdot z \cdot F \cdot \Delta n}{N \cdot Q} \cdot 100\% \quad (1)$$

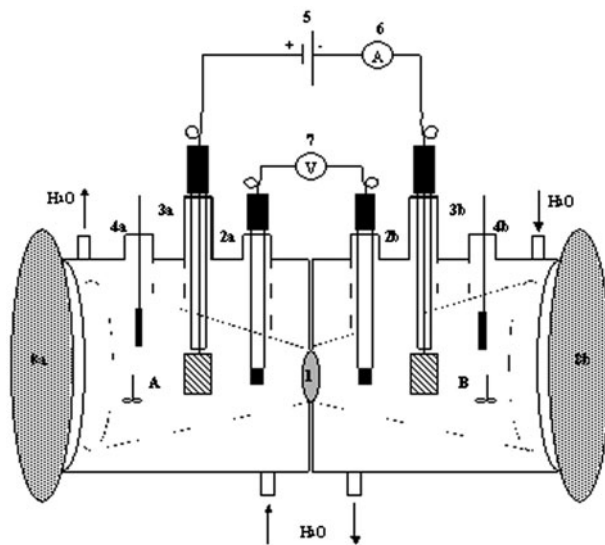


Fig. 2. Scheme of measuring cell [5].

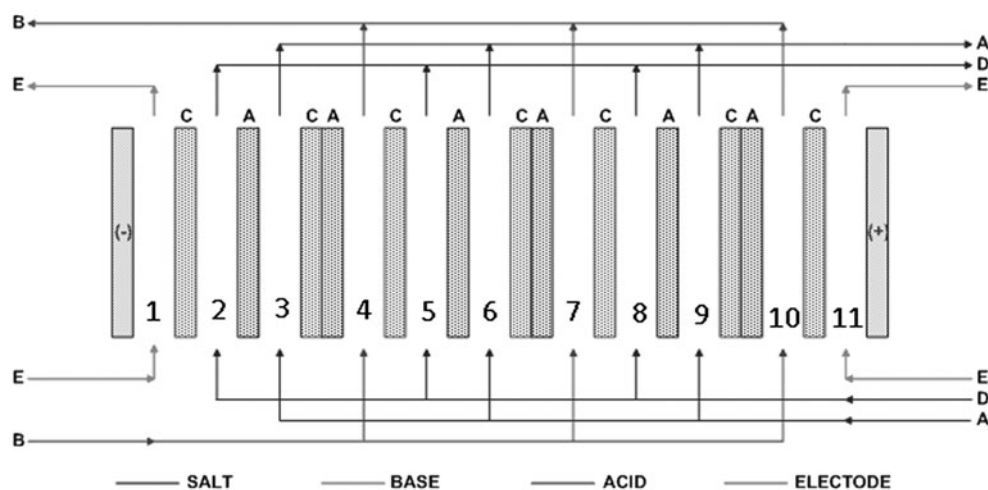


Fig. 3. Schema of a stack.

Table 2
Parameters of EDBM tests

Composition	- CM_AM_BM_CM_AM_BM_CM_AM_BM_CM +
Salt loop (S)	Na ₂ SO ₄ ; volume 0.6 l; concentration 10 g/l
Acid (A), Base (B) loops	0.31 demineralized water
Electrode loop (E)	Na ₂ SO ₄ ; volume 0.3 l; concentration 10 g/l
Flow rate S, A, B	20 l/h
Flow rate E	50 l/h
Voltage	3 V/BM (9 V/stack)
Effective area of BM	192 cm ²
Total installed area of membranes	1,153.6 cm ²
End of the test	90% demineralization of S
Spacer thickness	0.8 mm

ν – stoichiometric coefficient; z – valence of the ions; F – Faraday constant; Δn – amount of the decomposed Na₂SO₄; N – number of BM; and Q – electric charge.

The mass flow of salt J (g/m² · h) was determined according to Eq. (2).

$$J = \frac{\Delta m}{A \cdot \Delta t} = \frac{\Delta m}{N \cdot w \cdot l \cdot \Delta t} \quad (2)$$

Δm – weight of the decomposed Na₂SO₄; A – effective membrane area; N – number of BMs; w – the effective width of the membrane; l – the effective length of the membrane; and t – test period.

Specific energy consumption E (Wh/kg) per 1 kg decomposed Na₂SO₄ was determined according to Eq. (3).

$$E = \frac{U \cdot Q}{\Delta m} \quad (3)$$

U – voltage; Q – electric charge; and Δm – weight of the decomposed Na₂SO₄.

3. Results

The current–voltage curves of both BMs samples can be seen in the graph (Fig. 4). The experimental data were smoothed by the functions. The limiting current densities were calculated from the explicit expression of these functions. The limiting current density of sample BM1 (resin with high water content) is $I = 198.9$ mA/cm² and the limiting current density of the sample BM2 (resin having a lower water content) is $I = 188.1$ mA/cm². The slopes of both curves are identical at the voltage lower than 4 V. Over this value, the difference between two samples becomes higher. The origin point of water dissociation in the graph does not reveal.

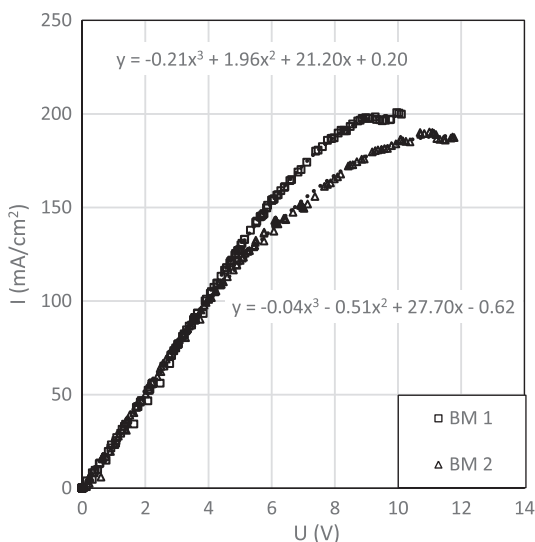


Fig. 4. Current–voltage curves.

The samples of bipolar membranes (BM1 and BM2) were tested at the electro dialysis stack EDBM-Z/3-0.8. The decomposition of sodium sulfate to sulfuric acid and sodium hydroxide is shown in the graph (Fig. 5). There is a noticeable difference between the samples of BM.

The parameters calculated by the above Eqs. (1)–(3) are shown in Table 3. These values are average from results of four tests.

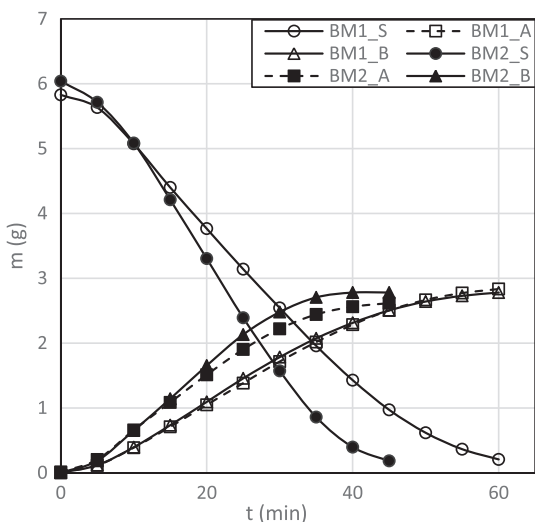


Fig. 5. Process of decomposition of sodium sulfate (S – salt, A – acid, and B – base).

Table 3

Average results of tests

Sample	η (%)	E (W h/kg)	J (g/h m ²)
BM1	81.4	1391.1	372.0
BM2	63.6	1786.1	270.3

4. Conclusion

The current–voltage curves shows that the difference between the bipolar membranes is significant at higher voltages only. The amount of water in the membrane influences the kinetics of water dissociation only at a higher voltage. It has a major influence on the limiting current density.

Comparing the performance of both samples in the laboratory stack EDBM-Z shows that the membranes containing ion-exchange resin with higher water content have 25% higher performance.

The voltage is less than 3 V per one BM in the stack. That corresponds to the region of current–voltage curves where the membranes should have the same performance. It is obvious that the process of dissociation of salts depends on further parameters.

Acknowledgments

The work was supported by the Ministry of Industry and Trade of the Czech Republic within the framework of the project “Special membrane for the development and intensification of electromembrane technologies” program TIP No. FR-TI4/507, using the infrastructure of the Membrane Innovation Centre (No. CZ 1.05/2.1.00/03.0084).

References

- [1] F.G. Wilhelm, Bipolar Membrane Electro dialysis, Twente University Press, Enschede, 2001.
- [2] M. Paidar, K. Bouzek, J. Hnát, T. Jadrná, Charakterizace bipolárních membrán, VŠCHT, Praha, 2010.
- [3] H. Strathmann, Bipolar membranes and membrane processes, membrane separations, in: Encyclopedia of Separation Science, Elsevier, 2000, pp. 1667–1676. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/b0-12-226770-2/05311-4>.
- [4] H.D. Hurwitz, R. Dibiani, Investigation of electrical properties of bipolar membranes at steady state and with transient methods, Electrochim. Acta 47 (2001) 759–773.
- [5] J. Křivčík, D. Neděla, L. Brožová, Metodika charakterizace selektivity iontovýmenných membrán. CD Plné texty příspěvků, CHISA, Srní, 2013.

Article

Desalination Performance Assessment of Scalable, Multi-Stack Ready Shock Electrodialysis Unit Utilizing Anion-Exchange Membranes

Jan Čížek ^{1,*}, Petr Cvejn ¹, Jaromír Marek ² and David Tvrzník ³

¹ Faculty of Mechatronics, Informatics and Interdisciplinary Studies, Institute of New Technologies and Applied Informatics, Technical University of Liberec, Studentská 1402/2, 46117 Liberec, Czech Republic; petr.cvejn@tul.cz

² Faculty of Science, Humanities and Education, Department of Chemistry, Technical University of Liberec, Studentská 1402/2, 46117 Liberec, Czech Republic; jaromir.marek@tul.cz

³ MemBrain s.r.o., Pod Vinicí 87, 47127 Stráž pod Ralskem, Czech Republic; david.tvrznik@membrain.cz

* Correspondence: jan.cizek1@tul.cz; Tel.: +420-722-596133

Received: 29 October 2020; Accepted: 14 November 2020; Published: 17 November 2020



Abstract: Incumbent electromembrane separation processes, including electrodialysis (ED) and electrodeionization (EDI), provide competitive techniques for desalination, selective separation, and unique solutions for ultra-pure water production. However, most of these common electrochemical systems are limited by concentration polarization and the necessity for multistep raw water pre-treatment. Shock electrodialysis (SED) utilizes overlimiting current to produce fresh, deionized water in a single step process by extending ion depleted zones that propagate through a porous medium as a sharp concentration gradient or a shock wave. So far, SED has been demonstrated on small scale laboratory units using cation-exchange membranes. In this work, we present a scalable and multi-stack ready unit with a large, 5000 mm² membrane active area designed and constructed at the Technical University of Liberec in cooperation with MemBrain s.r.o. and Mega a.s. companies (Czechia). We report more than 99% salt rejection using anion-exchange membranes, depending on a dimensionless parameter that scales the constant applied current by the limiting current. It is shown that these parameters are most probably associated with pore size and porous media chemistry. Further design changes need to be done to the separator, the porous medium, and other functional elements to improve the functionality and energy efficiency.

Keywords: desalination; shock electrodialysis; scale-up; porous medium; electrokinetics

1. Introduction

As the human population keeps growing, the demand for freshwater is predestined to grow as well. With the world population estimated at 10 billion in 2050, the current water scarcity, already present in certain regions, is a problem that needs to be addressed as soon as possible. However, it is not only more people that drive the need for water. The water use has grown at more than twice the rate of the population growth in the last century [1]. Evolving technologies, agriculture, and people's overall wellbeing go hand in hand with the increased use of the most basic, yet possibly the most precious resource, water. There is also another side of the problem that arises from the management of the used water, which is very often unsuitable for further usage in industry or for normal individual consumption. Of course, there is a finite and constant amount of water on the planet. Therefore, it is our essential yet extremely challenging task to manage water resources sustainably and to treat both the natural resources and wastewaters as efficiently as possible.

In the past decades, there has been great progress made in this cause. Obviously, the development of water treatment technologies has focused on the desalination of sea and brackish waters, which provide the largest, although in the raw state generally not useful, source of water. Membrane technologies quickly became the dominant processes offering high production capacities and feasible operational requirements thanks to intensive research and development in the past years. With a 69% share of the desalinated water produced worldwide in 2019 and the total capacity of 65.5 million m³/day, reverse osmosis (RO) is currently the most advantageous technology to operate in large scale desalination plants [2] without any doubt. However, being a pressure-driven process, RO still encounters its limits connected with fouling and scaling, which adds significant maintenance costs. The necessity to overcome the osmotic pressure, which in the case of seawater (with the salinity of approx. 35 g/L TDS), is about 2.3 MPa, significantly drives up the energy requirements and/or lowers the water recovery of the systems [3]. On top of that, RO removes practically every non-water substance from the feed stream, which makes it unsuitable for selective decontamination [4].

Electrodialysis (ED), which has been commercially exploited for 70 years now, is another water treatment method, using selective transport of ionic species in an electric field across ion-exchange membranes [5]. This process offers high energy efficiency for desalination in the range of concentrations between ca. 500 and 5000 ppm and is, therefore, more suitable for low-salinity brackish waters [6,7]. Thanks to being able to selectively separate charged species from non-ionic ones, ED finds use in the treatment of industrial wastewaters, including removal and recycling of heavy metals (nickel) from rinse waters, inorganic acid regeneration in the chemical industry, reacidification of fruit juices, desalination of whey in the food industry, and more [8,9]. On the other hand, the effectivity of ED falls significantly as the feed stream becomes more diluted (<100 ppm). The high ohmic resistivity drives the energy consumption up. Therefore, ED cannot be used for complete water purification purposes. In electrodeionization (EDI), a related method, this is solved by filling the dilute chambers with ion-exchange beads. Ion-exchangers are characterized by relatively high conductivity and provide a large active ion-exchange area. As a result, it is possible to obtain a concentration of ionic and ionizable species far below ppb levels. Therefore, EDI is a method that is used in the electronic, pharmaceutical, and chemical industries, where ultra-pure water with conductivity lower than 0.1 µs/cm is needed.

Although further development of these currently quite well-understood processes continues, there is only so much that can be done to optimize the components and materials used for certain applications before reaching the physical limitations each of the current technologies entails. The other way to look at the research for new and more effective methods is to revise the fundamentals of the current technologies using state-of-the-art tools that modern science provides. Shock electrodialysis (SED) is one of the rising technologies to be developed using this approach by overcoming the limits of classical ED and practically using them to one's advantage. SED utilizes ion concentration polarization (ICP) to produce fresh, ion-free water by deionization shocks in porous microstructures, which extend the boundary layers adjacent to the ion-exchange element in the overlimiting current (OLC) region.

Development and Theory of Shock Electrodialysis

Deionization shocks were first described and experimentally confirmed on nano-microfluidic lab-on-a-chip devices by [10,11]. At the interface of a negatively charged microchannel and a nano-channel filled with electrolyte, a propagation of ICP from the ion-exchange element (nano-channel) in both directions was observed. Forming a sharp concentration gradient, this manifested itself as a deionization shock. To utilize this mechanism at a larger scale, Mani and Bazant [12] extended the models to complex microstructures with many interconnected micro- and nano-channels, where the overlimiting current to propagate the deionization shocks was predominantly driven by the surface conduction (SC) in smaller (around 1 µm) and electroosmotic flow (EOF) in larger (around 100 µm) channels, as described in [13]. A device for water purification based on these principles was proposed in patents by Bazant's group at the Massachusetts Institute of Technology (MIT) [14,15]. The term Shock electrodialysis was first used in the work of Deng et al., where a laboratory-scale water purification

device was used to demonstrate the capabilities of shock deionization using a negatively charged silica glass frit as a porous microstructure that was sitting on a cation-exchange membrane, as shown in Figure 1 [16,17]. Further works were published between 2015 and 2020 by prof. Bazant's group demonstrating the functionalities of improved and scale friendly designs of a new shock electrodesialysis unit that once again utilized a porous frit with negative surface charge sandwiched between a pair of cation-exchange membranes to induce the concentration polarization. The device was capable of reducing the ion concentration by four orders of magnitude [4,18–20].

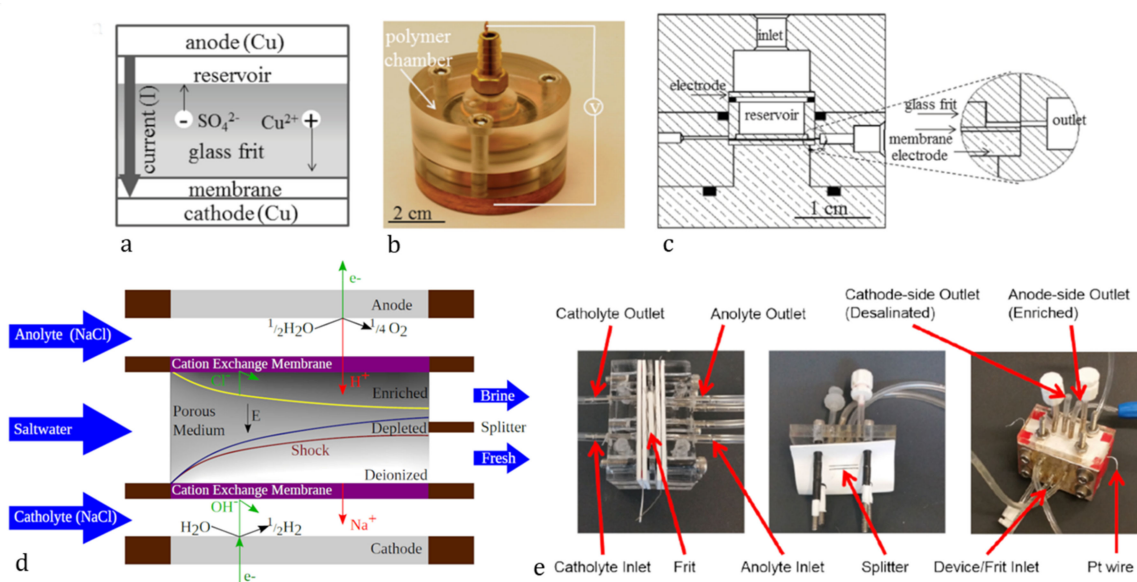


Figure 1. Shock electrodesialysis device development. (a) shows the scheme of the “button” unit displayed on (b,c) [17]. (d) shows the operating principle of the “second generation” unit that is displayed in (e) and has overall dimensions “2 × 2 × 1.5” [20]. Deionization shocks spread through the channels of the porous medium as a sharp concentration gradient. From these extended zones, freshwater and brine are separately collected. The outlet points are separated by a splitter, a thin partition that prevents the outlet streams from mixing once discharged from the device [20]. Adapted from [17] for (a–c) and [20] for (d,e). Copyright 2013 and 2015. American Chemical Society.

In a sense, the SED unit design is rather similar to that of a classical electrodesialysis module. However, as the principle is based on the extension of ion depleted (and enriched) zones in the porous medium, the concentrate and diluate are collected from the same single “desalination chamber”. To promote the desired effects associated with OLC, the thickness of the porous material (and therefore the chamber) is limited. That limits the amount of water produced and brings difficulties with product collection at such a tiny scale. The early experiments of our group at the Technical University of Liberec (TUL) focused on the first scale-up of the unit (what we call “Generation III unit”) inspired by the Bazant Research Group’s work (referenced to as “Generation II unit”) (Figure 2). The unit was made twice as large in all dimensions with an active membrane surface eight times larger (a surface in contact with the porous medium) compared to the unit (“Gen. II unit”) presented in [20]. That allowed for approximately ten times higher flow rates through the porous medium (Figure 2). We also experimented with various types of porous materials. Interestingly, very simple and not well-defined materials, such as simple fired brick, delivered performance similar to the glass frit [21]. However, the desalination performance of the unit was not on par with the results published by Bazant’s group, and we still experienced difficulties with product collection [22,23]. Table 1 compares the results achieved on our “Gen. II” and “Gen. III” units to the results published by [20] using “dimensionless current” Equation (1) proposed in his work (and the work of [17], that collapses the

desalination data on a single desalination curve, where desalination is a function of dimensionless current \tilde{I} described as

$$\tilde{I} = \frac{I}{zcFQ} \quad (1)$$

where I is the applied current, z is the cation charge, c is the cation concentration, F is Faraday's constant, and Q is the volumetric flow rate of the feed. When using a solution with only single species of cation present and assuming the anion transport across the cation-exchange membrane is zero, the denominator in Equation (1) presents diffusion-limited current defined as the rate of forced convection of positive charge carriers [18]:

$$I_{\text{lim}} = \sum_i z_i c_i F Q \quad (2)$$

where the i index corresponds to a specific cation present in the solution. When combining positively charged porous material with anion-exchange membranes, the current is limited by anions, whereas it is assumed that there is no transport of cations across the anion-exchange membranes.

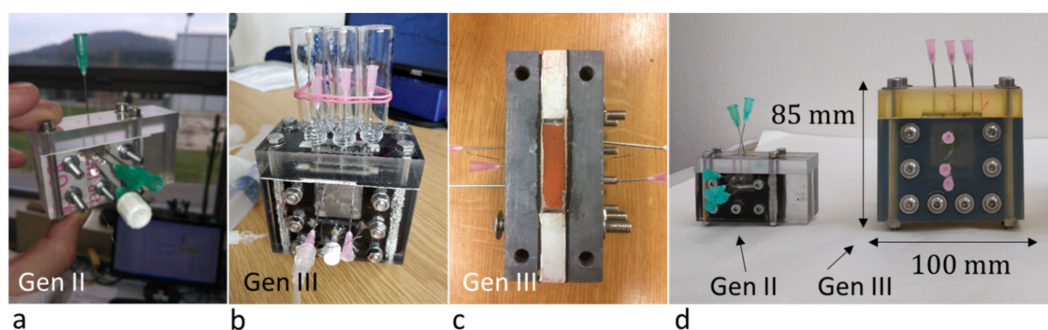


Figure 2. Comparison of “Gen. II” and “Gen. III” units built at TUL. (a) Gen II was built based on [21] (b) Gen III unit made of transparent polycarbonate, (c) top-down view of Gen. III unit made of polyvinyl chloride, without the separator. (d) comparison of the latest (3D printed) Gen. III unit with the Gen. II unit.

Table 1. Comparison of desalination performance between our units built at the Technical University of Liberec (TUL) and the results reported by [20] (marked as Reference units) at the same dimensionless current, a parameter defined by Equation (1). The number presented in the reference unit column expresses the desalination performance of Schlumpberger's reference unit at the same dimensionless current as was used to characterize the Gen. II and III units, respectively. The “Gen. II unit” used silica glass frit and a design very similar to the reference unit, and the “Gen. III unit” was a scaled-up unit described above, fitted with silica ceramics with the porosity and pore size comparable to the glass frit.

Dimensionless Current (1.1.)	Desalination (%)		
	Gen. II Unit	Gen III Unit	Reference Unit
$\tilde{I} \approx 0.4$	36	-	≈ 40
$\tilde{I} \approx 0.6$	-	40	≈ 60

In this work, we present a new, larger SED unit with optimized components and a multi-stack friendly design inspired by the previous work and experience. Furthermore, for the first time in SED development, we have utilized anion-exchange membranes to separate anions. We report data obtained from basic experiments showing single salt electrolyte desalination performance in a galvanostatic regime. We once again compare the data to the previous generation units, assess the energy consumption of the device, and discuss the possible improvements in design for future work.

2. Materials and Methods

The device as shown in Figure 3 was designed and fabricated in cooperation with MemBrain s.r.o. (Stráž pod Ralskem, Czech Republic) and Mega a.s. (Stráž pod Ralskem, Czech Republic) companies.

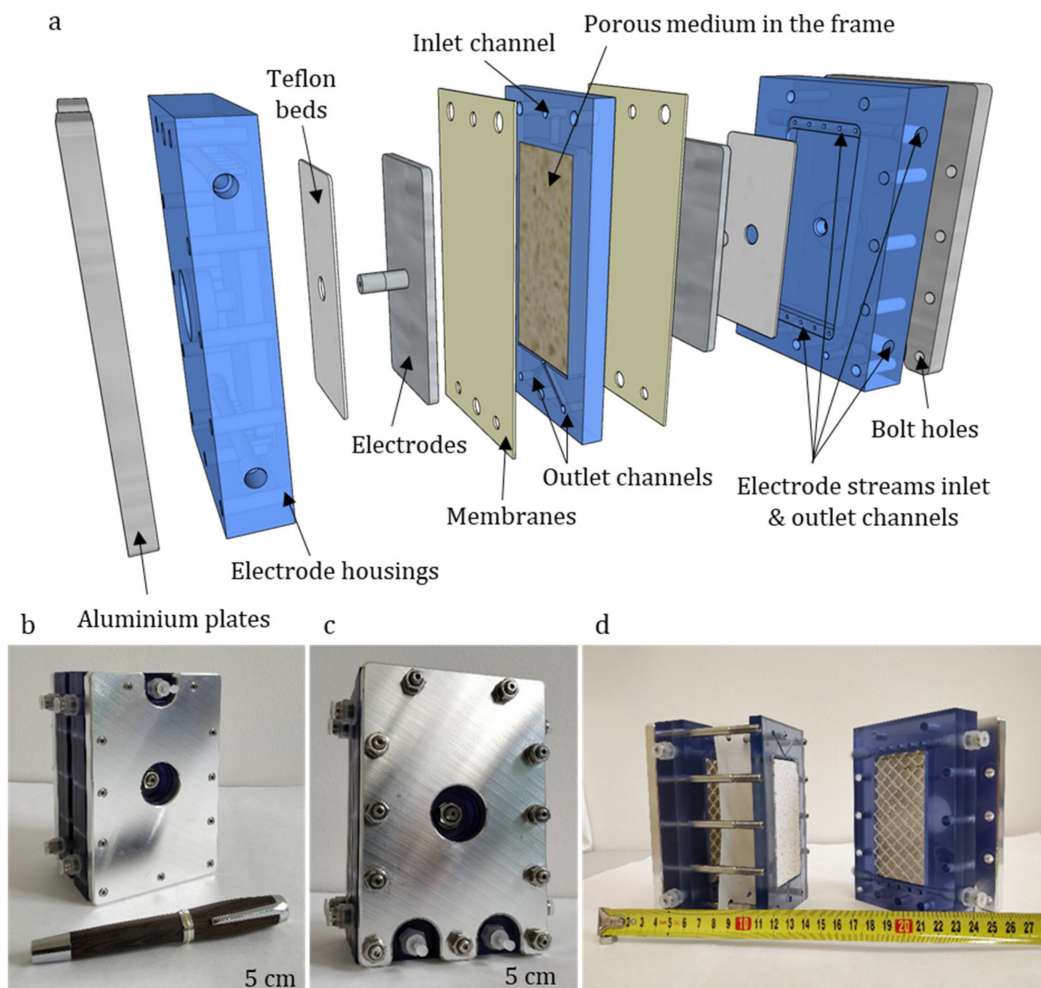


Figure 3. (a) Disassembled model of “Generation IV” unit showing all its components, (b) inlet side of the unit, (c) outlet side of the unit, (d) disassembled unit and measuring tape in centimeters.

The unit casing was composed of five separate parts—two structurally rigid aluminum plates ($150 \times 100 \times 10$ mm) on the outside, two housings for the electrodes ($150 \times 100 \times 25$ mm), and a porous medium frame in the middle (outer dimensions $150 \times 100 \times 10$ mm). Both the electrode housings and the porous medium frame were 3D printed using photopolymer. The whole unit was screwed together by eleven 6 mm diameter bolts.

The porous medium frame and the splitter were significantly redesigned compared to the previous unit. Instead of a U-shaped frame, where the porous medium was glued on two sides, leaving space for the reservoir at one side and the other one open to connect the splitter as a separate part, the current solution used a $100 \times 50 \times 10$ mm large frame that was closed all around (Figure 4a,b). The solution was fed into the material through an inlet channel with a small extra space left at its opening to distribute the solution across the top area of the medium, where it enters. The splitter was a 3 mm thick, rigid partition integrated into the bottom of the frame midway along the edge, leaving equal space at each side for the outlets. Streams from both sides of the splitter are then collected each by means of a single channel to the outlet points.

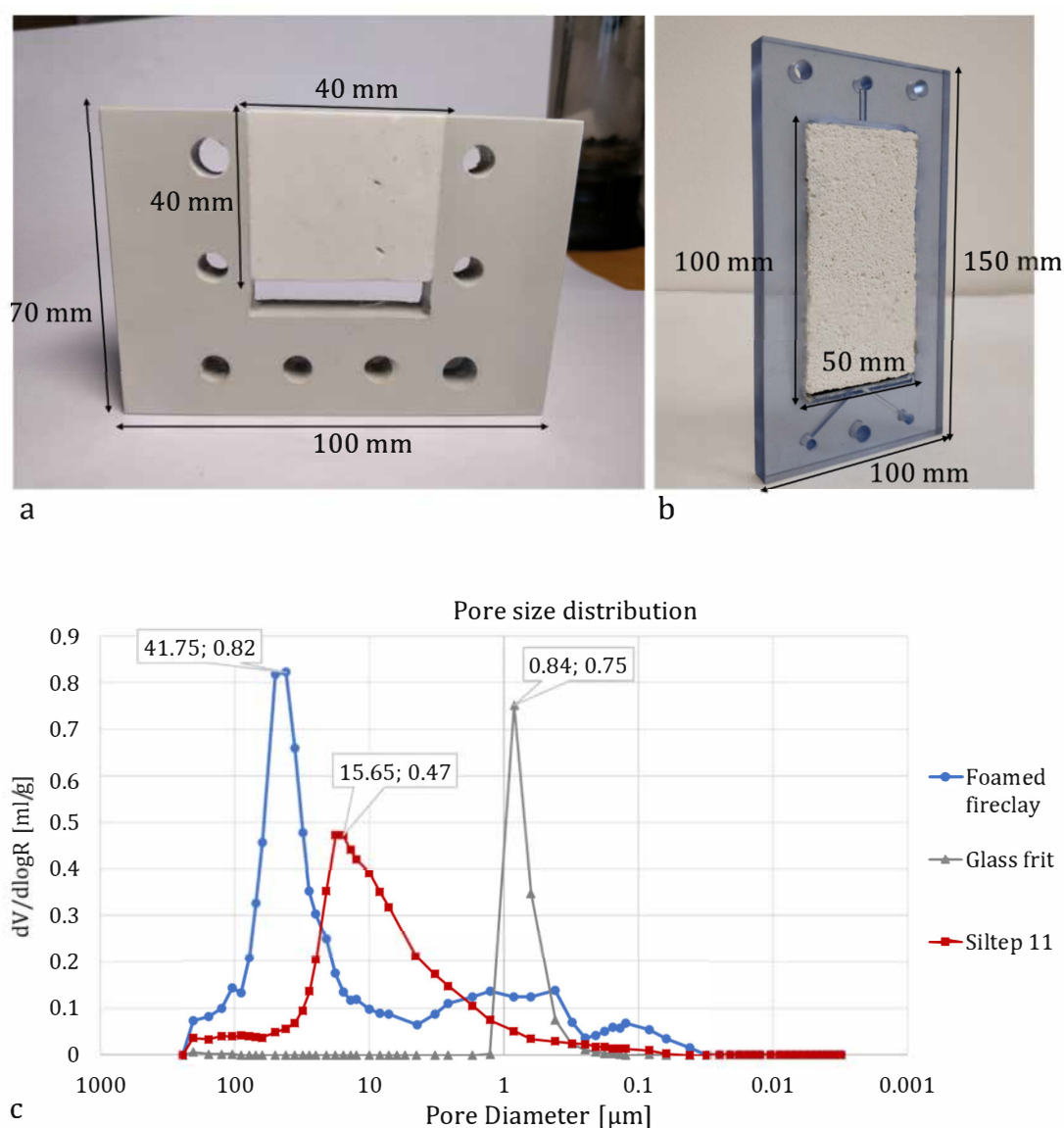


Figure 4. Comparison of (a) frame with a porous medium installed for “Gen. III” unit and “Gen. IV” unit. In (a), the separator is not included but sits on top of the exposed side of the porous medium instead. In (b), the separator is integrated down at the bottom of the frame. The thickness of the parts is 10 mm both in (a,b). (c) shows frequency curves for the materials used and glass frit used before as a reference.

The materials for the porous medium were chosen based on a previous positive experience with refractory ceramics, mainly for its chemical and mechanical stability [21]. The porous medium was shaped into $100 \times 50 \times 10$ mm blocks of refractory ceramics Siltep 11 and foamed fireclay material (supplied by Silike keramika s.r.o., Děčín, Czech Republic). Siltep 11 is composed of 55% SiO_2 and 35% Al_2O_3 (the rest being other inorganic oxides and organic filler spheres). The foamed fireclay consists of 68% Al_2O_3 and 28% SiO_2 , the rest being other inorganic oxides. Typical pore diameters of 15.6 μm and 41.8 μm and porosity of 51% and 63% for Siltep 11 and foamed fireclay respectively were estimated using mercury porosimetry (with the help of Unipetrol Centre for Research and Education, Ústí nad Labem, Czech Republic) (Figure 4c)). Once fitted into the frame and sealed at the interfaces using silicone sealant, a medium was again sandwiched between a pair of ion-exchange Ralex[®] AMPES (anion-exchange, MEGA a.s., Stráž pod Ralskem, Czech Republic) membranes so that contact between the medium and the membranes was ensured. These membranes, manufactured by Mega a.s. in the

necessary shape and size to fully cover the frame and outer casing parts, were chosen for experiments reported in this paper as well characterized, commercially available, and reliable membranes. In other experiments we performed, ion-exchange membranes developed at TUL were also successfully utilized, delivering similar performance [24]. Outer casing parts house the $100 \times 50 \times 5$ mm platinum-coated electrodes leaving enough space for the circulation of catholyte and anolyte, which were fed and collected into the chambers through holes drilled at the top and bottom of the chamber. The electrode chambers were filled with plastic mesh to keep the membranes adjacent to the porous medium and to avoid detaching. The electrodes were supported using soft teflon (PTFE) gasketing and led out through the casing to be connected to the ZHAOXIN KXN-2005D (purchased from Típa, spol. s.r.o., Opava, Czech Republic) stabilized DC source using 0.25 mm dia titanium wires. The unit was operated galvanostatically to sustain a stable overlimiting current. The applied current was calculated using an equation derived from a formula for dimensionless current [Equation (1)] to set a series of variable dimensionless currents as the parameter to estimate the performance of the device and compare it to the results published by Bazant's group at MIT.

The solutions were prepared by dissolving 1.42 ± 0.01 g Na_2SO_4 or 0.59 ± 0.01 g NaCl per every liter of deionized water to obtain 10 mM electrolyte. The solution was pumped into the unit using Kouřil Co. PCD 61.4 peristaltic pumps (Kyjov, Czech Republic) for inlet into the porous medium and Watson Marlow 205S (purchased from AxFlow s.r.o., Prague, Czech Republic) ones for transporting electrode solutions through polyurethane tubing connected to the unit via push-in fittings as three separate streams. The flow rates were set to 2.4 or 4.8 mL/min for feed and 7.4, 9.6, or 17.2 mL/min for anolyte and catholyte separately. To ensure the electrode chambers were filled with electrolyte completely, catholyte and anolyte were fed into the unit through the bottom and discharged through the top of the electrode chambers. The feed was pumped into the unit from the top, and products were collected at the bottom. The experimental apparatus is shown in Figure 5.

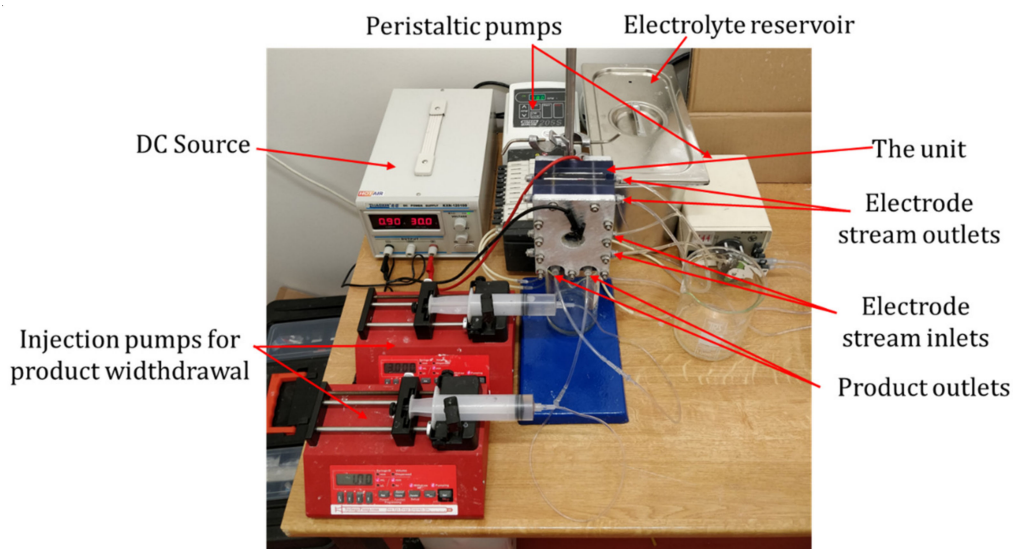


Figure 5. Testing setup. In this experiment, products were withdrawn using injection pumps, which is a method not employed to obtain the presented data. Otherwise, the setup is identical to the used one. The picture serves an illustrative purpose only.

Samples were collected as they were spontaneously discharged from the unit into beakers. The unit was stored in demineralized water between experiments. Therefore, at the beginning of each experiment, the electrolyte was passed through the unit for approximately 20 min to ensure the porous medium, and the electrode chambers were filled with electrolyte before connecting the unit to the DC source. Once connected, the voltage was allowed to stabilize, if possible (in some experiments, the voltage did not stabilize, as discussed in *Results* and *Discussion*). Products, as well as electrode

outlet streams (mixed together), were characterized by measuring volumes, conductivity using WTW Cond 3310 together with WTW TetraCon 25 cell, and pH using WTW pH 3310 with a SenTix®41 cell, all purchased from WTW (Prague, Czech Republic).

Deionization performance D (hereinafter referred to as ion-removal) was estimated based on conductivity measurements as

$$D = \frac{1 - \kappa}{\kappa_0} \times 100 \% \quad (3)$$

where κ is the conductivity of the diluted stream and κ_0 is the conductivity of the feed. This method had been chosen due to the lack of equipment in our laboratory. More precise estimation could be obtained by measuring concentrations using spectroscopic methods because conductivity might be influenced by the H^+ and OH^- , products of present water splitting [19]. However, as we compared the ratio of product conductivity to feed conductivity, the obtained deionization factor was considered illustrative enough to count with.

3. Results

3.1. Desalination Performance

As expected, an increase in dimensionless current led to increased desalination, as displayed in Figure 6a,b. For both NaCl and Na₂SO₄ with Siltep 11, the desalination reached 99% around a dimensionless current of three. For foamed fireclay, the desalination did not even reach 90% for a dimensionless current of three (and more for Na₂SO₄). We compared these data using a model reported by [20], who observed quite a precise collapse of all the measured desalination data on a single master curve approximately following exponential equation

$$\log \frac{c}{c_0} = \alpha \tilde{I} \quad (4)$$

where parameter $\alpha = -0.619$. For our case, this parameter, $\alpha = -0.472 \pm 0.031$, for Siltep 11 and $\alpha = -0.220 \pm 0.020$ for foamed fireclay. Finally, plotting the master curve for each porous material and Schlumberger's data respectively provided a good comparison of the desalination performance with dimensionless current as the single variable parameter (Figure 7). We could clearly see both of our cases fell behind the unit with glass frit, with foamed fireclay reaching the desired desalination at a very high dimensionless current of approximately ten and more. In practice, reaching such a large dimensionless current would require applying a current of 0.48 A for Na₂SO₄ and 0.24 A for NaCl (with 10mM solution and flow rate 1.5 mL/min), which would drive the voltage well above 200 V with our unit. There are a few possible reasons for the worse performance of foamed fireclay. At first, it could be that the pore size was too large to sustain uninterrupted deionization shocks along the channels (as explained above in the Section 3.4: *Porous Media Choice and Shape*). Second, it might have been the surface charge and pH changes, respectively. The fireclay used is a material composed mostly of alumina and silica, with alumina being prevalent (2.4:1 Al₂O₃:SiO₂). The average pH of the diluted stream (anode side) for experiments with Na₂SO₄ was 9.9 ± 0.4 , indicating a negative charge of both silica and alumina (IEP = 3.9 and 8.8 respectively [25], and 6.8 ± 2.4 for NaCl, indicating more-less positive charge for alumina (and negative for silica), forming the overall rather positive charge, although probably reduced by the negative silica. With Na₂SO₄ and anion-exchange membranes (AEMs) used, the negative charge would not (in theory) promote deionization shocks in the desired way because the anions would be driven along the charged walls in the opposite direction. That said, zeta potential as a function of pH of the material should be measured to verify this hypothesis. The observed performance suggests only limited deionization shock propagation and functionality. For Siltep 11, the pH varied significantly between 3 and 11 for Na₂SO₄ and 6.5–9 for NaCl without any correlation with the applied current or desalination performance. The cause of these significant, rather random changes in pH, is unknown.

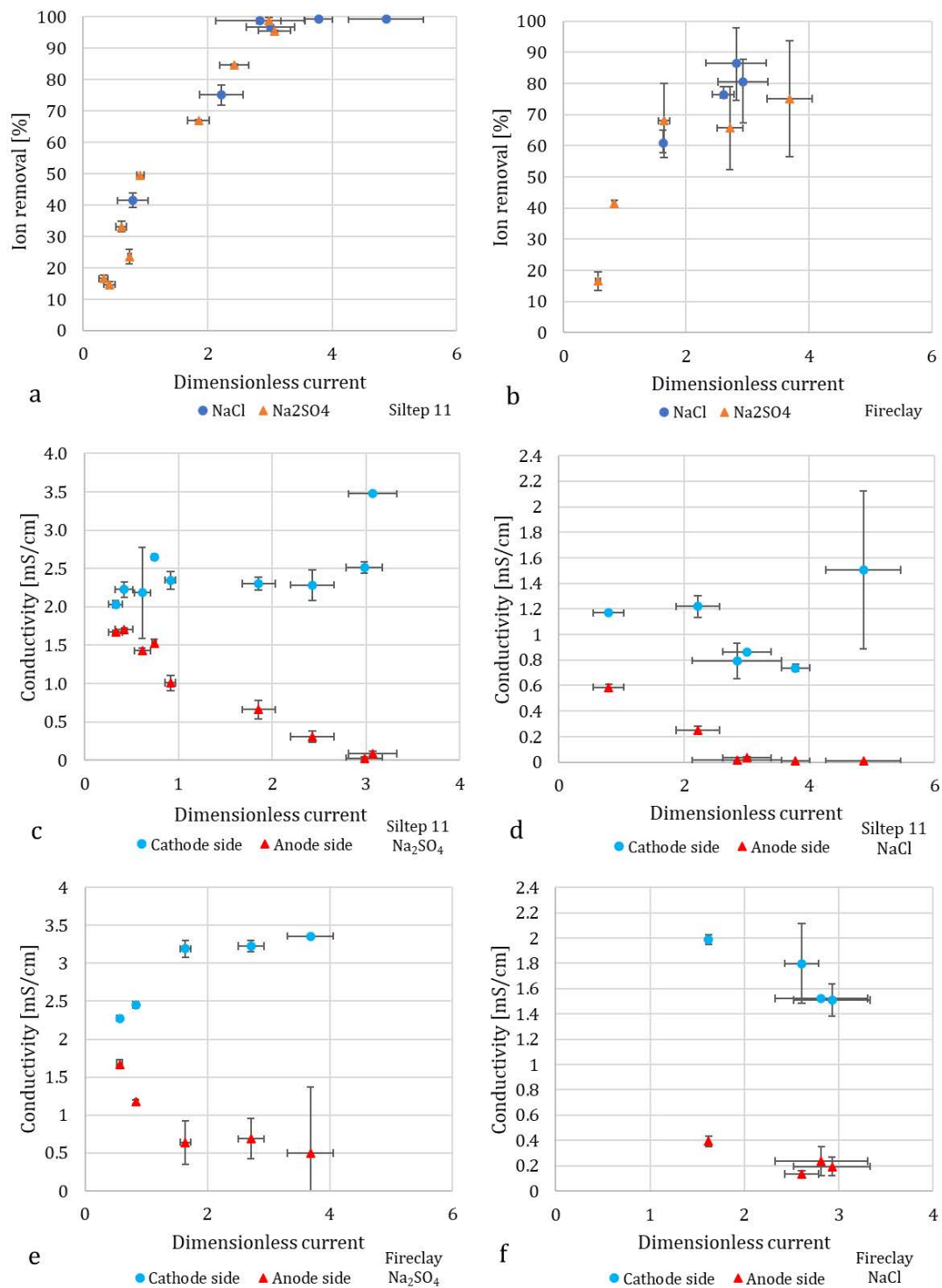


Figure 6. Experimental data for the galvanostatically operated unit with Siltep 11 and foamed fireclay as the porous medium, AEMs, feed concentration 10 mM. (a,b) show average desalination as the function of dimensionless current, (c–f) show the conductivity of cathode and anode side during these experiments for all the combinations of porous materials and electrolytes. The rather big deviations suggest unstable performance in some cases, which could have been caused by unstable flow rates (visible in (a,b) as error bars for the dimensionless current) and pH changes as discussed.

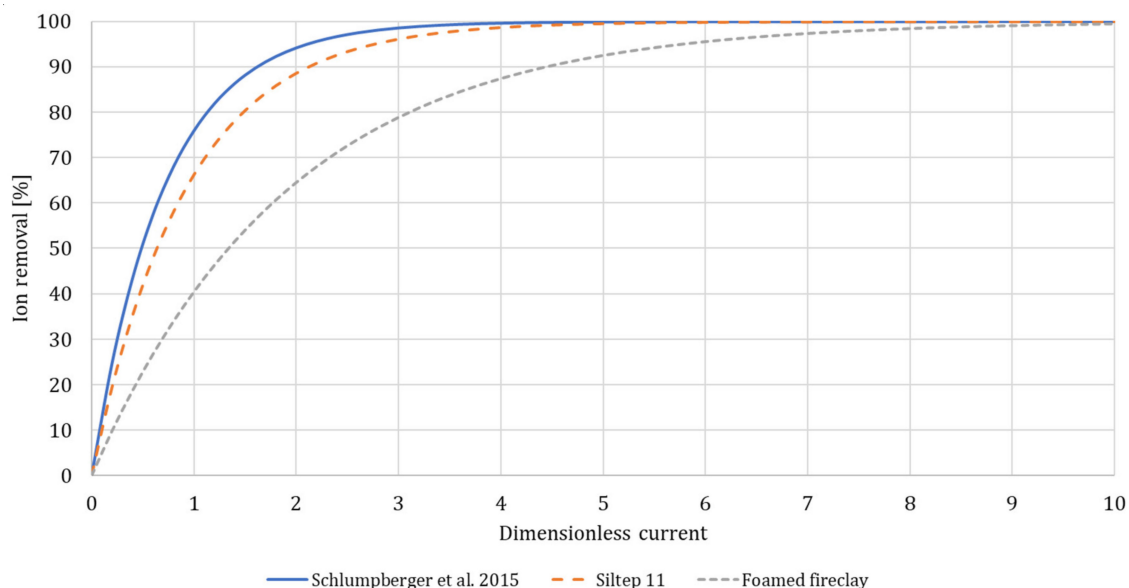


Figure 7. Comparison of performance of our unit with various installed porous media and AMEs and reference units with silica glass frit and cation-exchange membranes (CEMs) using the model (4) to fit the data.

It is important to note that anion-exchange membranes were used in these experiments, whereas we compared the results to a unit with cation-exchange membranes. The combination of positively charged porous material and AEMs should promote deionization shocks to effectively separate the anions from the bulk solution. This explains the somewhat lower desalination performance observed with Na_2SO_4 compared to NaCl , as the diffusivity coefficient of sulfate anion is approximately twice lower than that of Cl^- ($\approx 1.07 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ for SO_4^{2-} compared to $2.03 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ for Cl^- [26]), which leads to lower ion mobility despite the higher negative charge.

3.2. Flow Rates and Water Recovery

As far as water recovery is concerned, the obtained data is again in conflict with the observations reported by [4,18–20], as described above. The water recovery stayed rather the same, moving in the range of 45% to 55%, occasionally dropping below 40% or rising above 60% without any apparent reason. That said, the splitter was positioned in the middle along the outlet edge, and therefore water recovery of 50% would be expected without the effects of EOF. The changes in values were probably connected to the unstable flow rates through the porous medium that was present despite the fixed flow rate of the inlet. The flow rate Q used in Equation (1) to estimate the dimensionless current was, therefore, the actual flow rate measured at the outlets. The inconsistency may have added errors to the experiments, while the reason behind this behaviour is not clear. One possible explanation is the change of hydrodynamic resistivity of the porous material caused by some sort of impurities from the feeding solution or, more likely, debris and loose particles released from the porous material itself, which may have blocked channels at the output. To minimize the influences caused by the medium, the porous material needs to be revised. Structural irregularities present in not very well-defined material, which the Siltep 11 mainly is, may have interfered with the flow rates and water recovery as well. Besides these effects, peristaltic pumps are not ideal for driving the solution into the unit because of the pulsating flow produced by these systems. To minimize these effects, either pulsation dampeners or flow buffer capacitors developed later by Bazant's group could be used to smooth out the pulses and stabilize the flow rates [19]. In future work, we are planning to test product withdrawal using peristaltic or injection pumps, which, based on the initial experiments we have performed, seemed to work rather well, even stabilizing the desalination.

3.3. Energy Consumption

Figure 8a–d shows the energy consumption and current density required to achieve a certain percentage of desalination as calculated from the performed experiments (considering only the electrical component and not the pumping). The energy density needed to reach 90% (or close to 90% in the case of fireclay) desalination was notably lower for NaCl with both Siltep 11 and foamed fireclay, as expected due to the size and charge of SO_4^{2-} . After reaching desalination of 99%, the energy requirements for additional desalination rise steeply. Further increments in applied current and voltage also caused heating of the unit, mainly apparent in the electrode streams, in which the temperature increased up to 40 °C while the unit got warm to the touch. Lowering the energy demand for production of very diluted (>99%) water could be possible by splitting the process into multiple stages in series, a method that is used in commonly employed desalination technologies and was tested for the first time with SED by [18]. Despite the suboptimal choice of porous material (especially regarding the combination of surface charge and choice of membranes) and the energy losses due to heat generation, the energy consumption is comparable to experiments performed on glass frit and in much smaller volumes by [20]. This observation is interesting from the scale-up point of view. The larger cross-sectional area of the frit used in our unit decreases energy consumption as, according to Ohm's law, the power P is inversely proportional to the cross-sectional area ($P = I^2R$, where resistivity $R \sim L/A$; L being the length of the resistive material and A the cross-sectional area). Comparison between the L/A ratio of the porous material of our unit ($L/A = 10/5000 \text{ mm}^{-1} = 0.002 \text{ mm}^{-1}$) and the glass frit in early SED unit by [20] ($L/A = 2.7/200 \text{ mm}^{-1} = 0.0135 \text{ mm}^{-1}$), unveils the reason behind similar energy density even at two orders of magnitude higher flow rates, which drives the energy requirements up (the current I is proportional to flow rate Q for the same dimensionless current according to Equation (1) and, therefore, $E = P/Q \sim QL/A$ [18]). Although the power consumption was still significant, this study was not primarily focused on its reduction, and the main components to affect it remain largely unoptimized.

3.4. Porous Media Choice and Shape

The theoretical and experimental work published previously suggests the usage of porous materials with close to 1 μm pore size to sustain deionization shocks in the OLC region [4,13,16,20]. Larger pores (approximately >10 μm) may lead to convective mixing that may interrupt the shock formation and produce instabilities inside the porous material. However, such a small pore size (around 1 μm) is inevitably connected with high hydrodynamic resistivity. Therefore, low volume flow rates or increasing energy demand for pumping seem to be the downsides of the previously described SED devices [21]. As the purpose of this scale-up was to increase the production of freshwater, it was necessary to consider the usage of materials with higher solution throughput, possibly even with lower effectivity in the beginning. Therefore, two types of porous ceramics with different pore sizes that were both more than one order of magnitude larger compared to pores of the glass frit used in [4,16–20] (and different enough one from the other) were chosen for this study. The solution throughput was also related to the increased dimensions of the porous material, especially in the direction of the solution flow, which only added to the hydrodynamic resistivity of the material. On the other hand, this increase was made with an idea of a longer flow trajectory that would provide more space and therefore require lower currents for the shock to propagate, as also [18] suggests and discusses. For further scale-up, widening the porous medium (and the whole unit) could also be beneficial in order to increase the cross-sectional area and the functional membrane area. The size, shape, and morphology significantly affected power consumption.

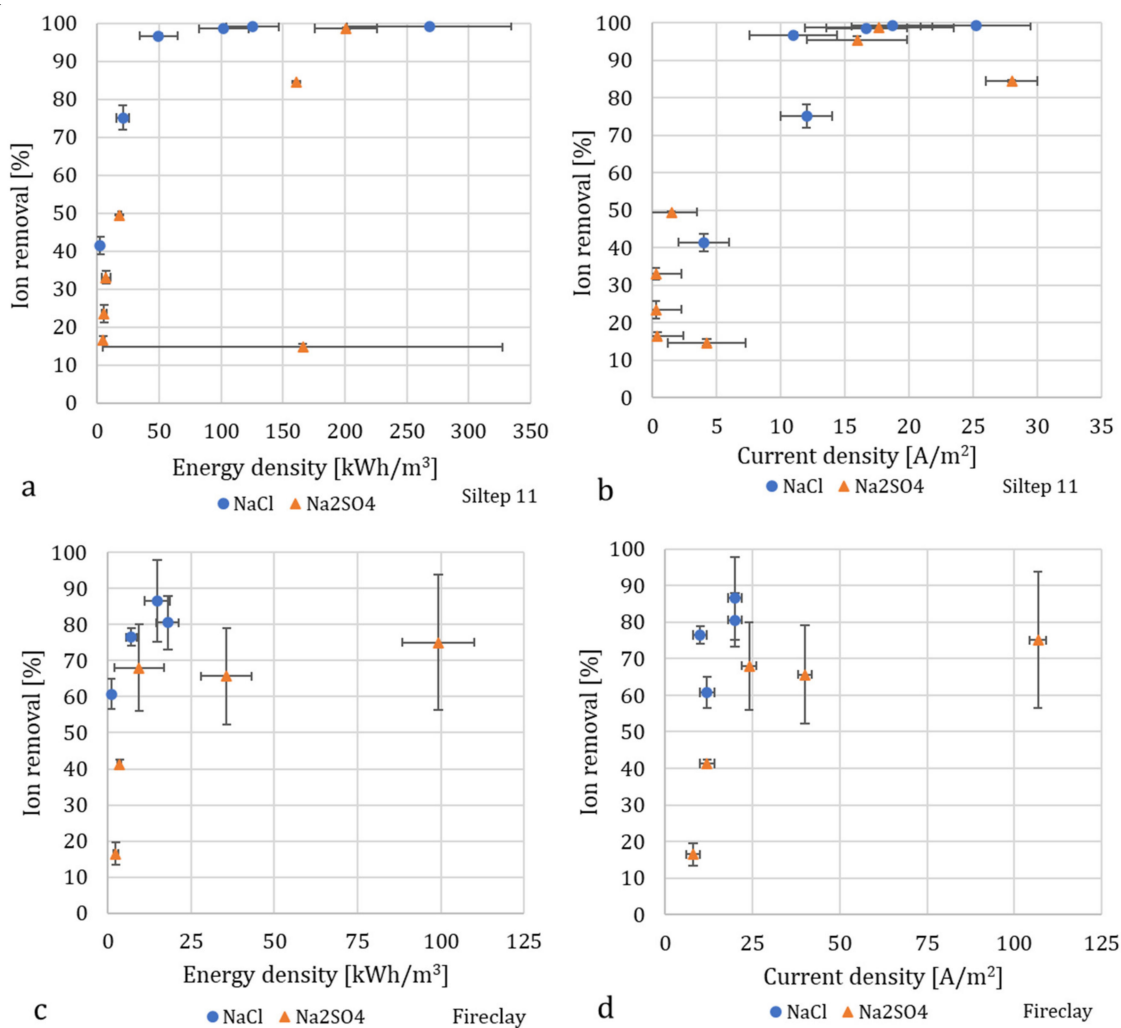


Figure 8. Desalination as a function of energy density and current density for Siltep 11 in (a,b), foamed fireclay in (c,d), and NaCl and Na₂SO₄ as electrolytes. The data show inconsistencies, for instance, the high energy density and low desalination for one case in (a), which was caused by the high voltage that was necessary to sustain the applied current. This may have been caused by temporary scaling inside the porous material or on membranes. The energy required for pumping is not included.

The key factor of a porous material is its surface charge, which needs to be paired with the right choice of ion-exchange membrane type (anion- and cation-exchange, respectively). It should be noted that neither of the materials selected for this study was probably ideal in terms of chemical composition. Because of the heterogeneity of the materials, it is difficult to estimate the isoelectric point without proper characterization of zeta potentials, and therefore to estimate the surface charge at the microchannels. Unfortunately, such characterization of a bulk porous material requires special cells for electrokinetic analysis or alternative methods that were unavailable to us at the time of research presented in this paper. Nevertheless, the fact that the materials were most probably able to promote anion concentration shocks in the present pH conditions suggests that a wide variety of similar materials could be used. To study the influences of the pH on the electrolyte-porous media interactions, also buffer solutions could be potentially utilized to suppress the pH changes. From what we know so far, a proper choice of material from the chemical perspective may increase the effectiveness of the process and thus lower its energy demand.

3.5. The Practicality of Design and Scalability

The ease of workflow constitutes a great benefit of this new and larger design. Previously, tiny components made the unit difficult to assemble, seal, and service afterward. Such difficulties have been significantly reduced. Besides the obvious goal to increase the capacity of the device from the performance point of view, the larger throughput of the device also allows for more samples to be collected in shorter periods of time, which speeds up the process of testing.

Changes to the separator were described above in the Section 2: *Materials and Methods*. The experiments have proven this design to be functional both in terms of separation and integration into the device itself. Being in between the membranes that cover the whole area, the sealing of the unit is no longer that difficult, and technically, one less part (the separator in previous generations) is needed. An important feature of the frame and separator being a single component is that it allows the unit to be easily scaled-up into multi-stack arrangement only by adding more frames with functional porous media, which will be executed in our future work.

The potential drawbacks of this design include the impossibility to reposition the separator as it is integrated into the middle part. Therefore, the whole unit needs to be disassembled in order to change the frame for the porous material. Also, the separator in our testing unit is thick (3 mm), which may still cause mixing as the solution is driven towards it or affect the water recovery. Other future design changes would include revising the plastic material for the casing and the system of bolts that hold the parts together. During our experiments at higher voltages, the unit got warm to the touch (as discussed in Section 3.3: *Energy Consumption*), which, in combination with pressure presented by the screws, deformed the casing and the media frame and made it very difficult to disassemble and reassemble again while keeping it sealed.

4. Conclusions

Scalable design is an essential criterion for every new technology to be useful in practice. Up until now, shock electro dialysis was demonstrated only on very small-scale laboratory units. We built and demonstrated functionalities of a larger unit with 10–100× larger capacity while using two different porous materials with one order of magnitude larger pores. Results showed more than 99% ion removal in a one-step desalination process of single electrolyte solutions without any significant energy consumption increments, compared to previously tested designs due to the size and shape changes to the medium. With a few design changes, this unit would be ready to be rebuilt into a multi-stack device and possibly scaled into larger dimensions to significantly decrease the energy requirements, both of which are the goals of our future work. While SED cannot compete with common desalination technologies yet, cheap components and materials, together with its attractive functionalities, may offer an interesting solution for small-scale operation in freshwater production and selective water treatment in the future.

We have shown that the shock electro dialysis and deionization shock propagation is not limited only to cations and cation-exchange membranes, respectively, but can work with anion-exchange membranes as well, while obtaining a high degree of desalination. The results confirm the suitability of scaled (dimensionless) current as a single variable parameter to estimate and compare the performance of the device in the overlimiting region, as long as the porous medium is well characterized. Besides the shape and size, it is the pore size that affects the desalination performance. We have shown that material with pore sizes of around 40 μm most probably decreases the desalination performance significantly, while pore sizes around 16 μm provide a relatively good balance between a good solution throughput and deionization shock propagation. That said, these results need to be verified once the surface charge of both materials is characterized and compared. The desalination performance, stability, and possibly water recovery should also be further improved by also securing constant flow-rates and adjusting the thickness and position of the separator.

Author Contributions: Conceptualization, J.Č. and P.C.; Funding acquisition, D.T. and J.M.; Investigation, J.Č. and P.C.; Methodology, P.C.; Project administration, J.M.; Resources, D.T. and J.M.; Supervision, D.T. and J.M.; Validation, D.T.; Writing—original draft, J.Č. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: The results of this project TP01010031 were obtained through the financial support of the Technology Agency of the Czech Republic in the framework of the targeted support of the “PROSYKO-Pro-Active System of Commercialization at TU Liberec 2”.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations, ‘Water Scarcity’. 2020. Available online: <http://www.fao.org/land-water/water/water-scarcity/en/> (accessed on 14 April 2020).
2. Jones, E.; Qadir, M.; van Vliet, M.T.H.; Smakhtin, V.; Kang, S. The state of desalination and brine production: A global outlook. *Sci. Total Environ.* **2019**, *657*, 1343–1356. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
3. Baker, R.W. *Membrane Technology and Applications*, 3rd ed.; Chichester, West Sussex; John and Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2012.
4. Alkhadra, M.A.; Conforti, K.M.; Gao, T.; Tian, H.; Bazant, M.Z. Continuous Separation of Radionuclides from Contaminated Water by Shock Electrodialysis. *Environ. Sci. Technol.* **2019**, *54*, 527–536. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
5. van der Bruggen, B. Chapter 7—Ion-exchange membrane systems—Electrodialysis and other electromembrane processes. In *Fundamental Modelling of Membrane Systems*; Luis, P., Ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2018; pp. 251–300.
6. Bernardes, A.; Rodrigues, M.A.S.; Ferreira, J.Z. (Eds.) *Electrodialysis and Water Reuse: Novel Approaches*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2014.
7. Singh, R. Chapter 6—Desalination and On-site Energy for Groundwater Treatment in Developing Countries Using Fuel Cells. In *Emerging Membrane Technology for Sustainable Water Treatment*; Hankins, N.P., Singh, R., Eds.; Elsevier: Boston, MA, USA, 2016; pp. 135–162.
8. Mondor, M.; Ippersiel, D.; Lamarche, F. Electrodialysis in food processing. In *Green Technologies in Food Production and Processing*; Boye, J.I., Arcand, Y., Eds.; Springer: Boston, MA, USA, 2012; pp. 295–326.
9. Strathmann, H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. *Desalination* **2010**, *264*, 268–288. [[CrossRef](#)]
10. Mani, A.; Zangle, T.A.; Santiago, J.G. On the Propagation of Concentration Polarization from Microchannel–Nanochannel Interfaces Part I: Analytical Model and Characteristic Analysis. *Langmuir* **2009**, *25*, 3898–3908. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
11. Zangle, T.A.; Mani, A.; Santiago, J.G. On the Propagation of Concentration Polarization from Microchannel–Nanochannel Interfaces Part II: Numerical and Experimental Study. *Langmuir* **2009**, *25*, 3909–3916. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
12. Mani, A.; Bazant, M.Z. Deionization shocks in microstructures. *Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.* **2011**, *84*, 061504. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
13. Dydek, E.V.; Zaltzman, B.; Rubinstein, I.; Deng, D.S.; Mani, A.; Bazant, M.Z. Overlimiting Current in a Microchannel. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 118301. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
14. Bazant, M.Z.; Dydek, E.V.; Deng, D.; Mani, A. Desalination and Purification System. U.S. Patent 8999132B2, 7 April 2015.
15. Bazant, M.Z.; Dydek, E.V.; Deng, D.; Mani, A. Method and Apparatus for Desalination and Purification. U.S. Patent 8801910B2, 12 August 2014.
16. Deng, D.; Aouad, W.; Braff, W.A.; Schlumpberger, S.; Suss, M.E.; Bazant, M.Z. Water purification by shock electrodialysis: Deionization, filtration, separation, and disinfection. *Desalination* **2015**, *357*, 77–83. [[CrossRef](#)]
17. Deng, D.; Dydek, E.V.; Han, J.-H.; Schlumpberger, S.; Mani, A.; Zaltzman, B.; Bazant, M.Z. Overlimiting Current and Shock Electrodialysis in Porous Media. *Langmuir* **2013**, *29*, 16167–16177. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
18. Alkhadra, M.A.; Gao, T.; Conforti, K.M.; Tian, H.; Bazant, M.Z. Small-scale desalination of seawater by shock electrodialysis. *Desalination* **2020**, *476*, 114219. [[CrossRef](#)]
19. Conforti, K.M.; Bazant, M.Z. Continuous ion-selective separations by shock electrodialysis. *Aiche J.* **2020**, *66*, e16751. [[CrossRef](#)]

20. Schlumpberger, S.; Lu, N.B.; Suss, M.E.; Bazant, M.Z. Scalable and Continuous Water Deionization by Shock Electrodialysis. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **2015**, *2*, 367–372. [[CrossRef](#)]
21. Marek, J.; Čížek, J.; Tvrzník, D. Optimizing porous material in shock electrodialysis unit. *Desalin. Water Treat.* **2019**, *170*, 38–45. [[CrossRef](#)]
22. Cizek, J. Optimization of Porous Material in Shock Electrodialysis Unit. Bachelor's Thesis, Technical University of Liberec, Liberec, Czech Republic, 2018.
23. Kosina, J. Separation of Diluate and Concentrate Stream in Shock Electrodialysis Unit. Bachelor's Thesis, Technical University of Liberec, Liberec, Czech Republic, 2018.
24. Marek, J.; Sláma, J.; Cizek, J.; Kosina, J. Ionexchange Membrane. Czech Patent 307917, 21 August 2019.
25. Liu, X.; Mäki-Arvela, P.; Aho, A.; Vajglova, Z.; Gun'ko, V.; Heinmaa, I.; Kumar, N.; Eränen, K.; Salmi, T.; Murzin, D. Zeta Potential of Beta Zeolites: Influence of Structure, Acidity, pH, Temperature and Concentration. *Molecules* **2018**, *23*, 946. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
26. Aqion. Table of Diffusion Coefficients. 2015. Available online: <https://www.aqion.de/site/194> (accessed on 29 April 2020).

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



Optimizing porous material in shock electro dialysis unit

J. Marek^{a,b,*}, J. Čížek^b, D. Tvrzník^c

^a*Institute for Nanomaterials, Advanced Technologies and Innovations (CxI), Technical University of Liberec, Studentská 1402/2, 461 17, Czech Republic, email: jaromir.marek@tul.cz*

^b*Institute of New Technologies and Applied Informatics, Faculty of Mechatronics, Technical University of Liberec, Studentská 1402/2, 461 17, Czech Republic*

^c*Membrain s.r.o., Pod Vinicí 87, 471 27 Stráž pod Ralskem, Czech Republic, email: david.tvrznik@membrain.cz*

Received 8 August 2018; Accepted 5 June 2019

ABSTRACT

Shock electro dialysis (SED) is a new electromembrane process for water desalination. The principle is similar to electrodeionization – the product should be ultrapure water, but the inlet water can be the same quality as the inlet to electro dialysis. The ion exchange resin is substituted by porous media and used ion exchange membranes are just of one type (i.e., two cation exchange membranes or two anion exchange membranes). The use of porous media is essential. Many physical and chemical phenomena including electroosmotic flow, electroconvection, surface conduction combined in the moment lead to the phenomena of a “–shock wave” and SED, respectively. The mechanism of the wave is represented by the formation of a sharp border in the water stream between the highly concentrated and ion-free zone. The whole process was studied by Prof. Martin Bazant’s group at MIT, Department of Chemical Engineering. The aim of this particular study is characterization and experimental testing of porous material as an essential component of SED. A variety of organic and synthetic porous materials were tested by various analytical methods and in the SED laboratory unit itself. The work reports an overview of commonly available and appropriate materials analogous to the glass frit used in the first prototypes developed by Bazant’s group. Considering the physical properties and behavior in experimental conditions and based on the results exhibiting stable desalination, we suggest the optimal porous material as well as the housing for this media. Finally, it is represented by quality of products, hydrodynamic resistance, prize of the porous material, availability and also by workability (machinability) for appropriate shape and also construction stability.

Keywords: Water treatment; Shock electro dialysis; Porous media; Desalination

1. Introduction

Water resources are essential not only for the life but also for the energy mass production as well. The biggest concern may not come from the overall amount of water on earth but from clarity and availability of the water resources as well.

Current state-of-the-art water treatment is determined by membrane processes. There is probably no whole new, competitive process for the near future, but there is still

room for optimization and development of nowadays well-known membrane processes. Close to the physical and thermo dynamical limits of the membrane processes we can revise the whole design and principles based on the current knowledge and use of nanotechnologies and use it with an advantage. While the majority of the water resources on the Earth naturally occurs in the form of sea and brackish waters and while the mass energy and industrial production requires huge volumes of ultrapure water (as close to theoretical water as possible), very important and effective

* Corresponding author.

methods for water treatments are nowadays desalination processes, including electrodialysis and electrodeionization. However the operational costs play important role in the industrial utilization. Electrodialysis, which uses pairs of alternating cation and anion exchange membranes ordered in a stack between two electrodes for effective separation of ions from the inlet, finds its limits in poorly desalinated outlet, reaching at best values in the order of hundreds of milligrams per liter. This limitation comes from conductivity of the diluate getting too low (under 0.1 mS cm^{-1}) and resistance high enough for the process to become ineffective for the ion separation. Electrodeionization solves this problem by filling the diluate and in special circumstances even concentrate chambers with granular ion exchanger, which rises effectively the conductivity of the inner environment of the stack, allowing for desalination of water of even lower salinity than in the case of electrodialysis. Nevertheless, both of these processes require pre-treated water and the desalination is limited by diffusion, where the limiting current arises from concentration polarization at the membrane.

This paper focuses on the electromembrane method called shock electrodialysis (SED) which moves the electrodialysis process far forward by theoretically exceeding the limiting current and reaching over-limiting conductance. Its theoretical potential is represented by effective one-step desalination (“shock desalination”) with an electrodialysis stack assembled from just one type of membrane (e.g., cation or anion exchange membrane) and the space between them filled with porous material. The method theoretically allows for very complex water treatment including filtration and disinfection, as described in the study by Bazant et al. [1]. The theoretical principles are already studied, mathematically modeled and experimentally confirmed by the Bazant’s group at MIT, but for the future industrial scale-up a lot of work needs to be done. In this paper we take a closer look at the major component of the SED unit – porous media.

2. Theory

Ion concentration polarization is a gradient of the ion concentration near perm-selective membrane [2]. The presence of the following phenomena is now believed to be the mechanism for the over-limiting current: water-splitting (chemical process producing additional ions), electro-osmotic instability (physical process resulting in enhanced ion transport by current induction) and surface conduction [3–7]. Frilette [8] proved, that water-splitting plays a minor role. Much more important charge carriers are counterions thanks to the current-induced convection.

In SED unit, the porous media adheres to a pair of ion-exchange membranes and fills the whole volume between the membranes in 1-chamber electrodialysis unit. When we look at the whole process of shock desalination chronologically, the desalination is initiated by the perm-selective membrane and the depleted region (“diluate”) adjacent to the membrane is spread in the micro-nanostructured porous media. This is possible because of the presence of inhomogeneous space charge region in the channels inside the media created by normal component of the applied electrical field. The current is conducted by the ions cumulated along the curved channels with the electrical double layers formed at

the walls [3,4,6,7,9,10]. By this mechanism, we obtain a sharp concentration gradient propagating through the channels of the medium (Fig. 1). Extension of one-dimensional equation for thin electrical double layer and shock propagation [11,12] describes mathematically a shock distribution in the concentration profile.

According to mathematical computation by Dydek et al. [4], the charge density of the porous media should range from 1% to 10%. The II generation SED unit operated by Schlumpberger [10] used the glass frit with the charge density ranging from 2.3% to 62% ($5.99 \times 10^4 \text{ C m}^{-3}$ and $2.21 \times 10^5 \text{ C m}^{-3}$). Regarding the used membranes (or membrane-less process), nano-micro channels in diameter, magnitude of applied current, axial diffusion, etc., there are no limits [11] – the pores should only be significantly smaller than the flow-through of the porous medium [10].

3. Experimental settings

3.1. II and III generation of SED unit design and apparatus

The starting point for the SED unit design was a prototype constructed at MIT by Martin Bazant’s group [1,10] – let’s call it II generation unit (I. generation unit was “the button unit” [10]). This unit was reconstructed and after initial proving experiments scaled-up to III generation unit. Recently, the IV generation unit was tested and will be briefly described separately in discussion, chapter 4.4.

Casing was composed of four parts made up of transparent material – polycarbonate (PC) and later of polyvinylchloride (PVC) (III generation unit). The internal frame is a U-shape housing for the porous medium and reservoir

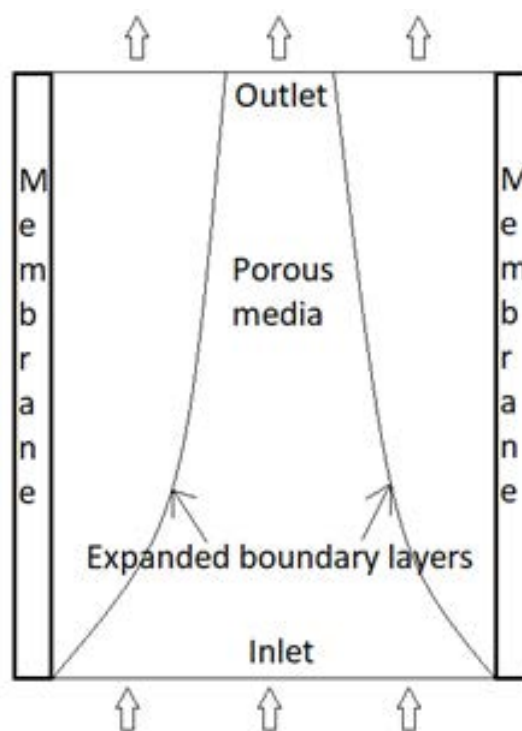


Fig. 1. Boundary layer expansion in porous media.

where two identical cation-exchange membranes (Nafion 117/115 or Ralex CF-R-14) are adjacent from each side to the negatively charged porous medium. Porous medium in sandwich with ion exchange membranes was inserted between two side plates with housing for electrodes (Fig. 2). Electrodes were made of titanium mesh (60 mesh woven from 0.2 mm dia wire, Alfa Aesar, Kandel, Germany) connected to titanium wires (0.25 mm dia wire 99.99% Alfa Aesar, Kandel, Germany). The fourth part is a head plate with an implemented separator for diluate and concentrate. The whole unit was sealed using soft GORE GR Sheet Gasketing. The III generation was sealed also using standard rubber.

Porous media shaping: Selected porous media were shaped to fit into its frames precisely and inserted into the internal frame using two-component epoxy resin (BISON Epoxy glue). The porous media dimensions were 20 mm × 10 mm × 3 mm (II generation) and 40 mm × 40 mm × 10 mm (III generation).

Pumps and solution: stable inlet of 0.01 M Na₂SO₄ was pumped with three 60 mL syringes using SyringePump NE-1000. During longer experiments, syringe pumps were replaced by peristaltic pumps (Czech Company Kouřil, Ltd., Kyjov) PCD 61.4 (two channel) for catholyte and anolyte and PCD 82S for pumping inlet solution from a large reservoir (starting at 50 L).

3.2. Voltage source, measuring equipment and software

The experiments were carried out in a chronoamperometry mode using potentiostat Bio-Logic SP-300 (for II generation units) and Biologic SP-150 (III generation unit). Software used by Bio-Logic devices is EC-LAB, version V10.44 (SP-300) and V11.18 (SP-150). The product was

monitored online by WTW Cond 3310 with WTW TetraCon 25 measuring cell. Applied voltages were 5–15 V for II generation unit, 5–8 V for III generation unit.

3.3. Porous media selection

The first material selection for the II generation unit included originally used fine structured glass frit (Adam & Chittenden Scientific Glass, Brekeley, CA 94710) and after approval of the function of the unit a high-quality PoroTherm brick was used as a random, available and extremely cheap porous material. Other materials used in II generation modules were ceramics Pormulit C530 from CeramTec Ltd., Šumperk Composed of 70% Al₂SO₃ and SiO₂. In III generation unit first selected material was silica ceramics C510. Very promising material was extremely porous material, mechanically similar to chalk, composed of xonolite C₆Si₆O₁₇(OH)₂ and tobermorite C₅Si₆O₁₆(OH)₂ with glass fiber as admixture. The last tested material was again a high quality, very dense hollow brick used as a roof fitting (Hurdis, Wienerberger Ltd., České Budějovice) with pore distribution very similar to glass frit (Graph 1, Graph 2).

Pore size distributions and porosity of the selected materials were determined using an AutoPore IV 9500 intrusion porosimeter (Micromeritics, Norcross, GA 30093-2901, U.S.A.) at The University of Chemistry and Technology in Prague and an AutoPore IV 9510 mercury intrusion porosimeter (Micromeritics, Norcross, GA 30093-2901, U.S.A.), which operates with pressures from 0.01 to 414 MPa. A region was evaluated, quantitatively corresponding to the pore size 3.2 – 810,000 nm for all samples (full measurement range). Other characteristics including hydrodynamic resistance, liquid erosion resistance and

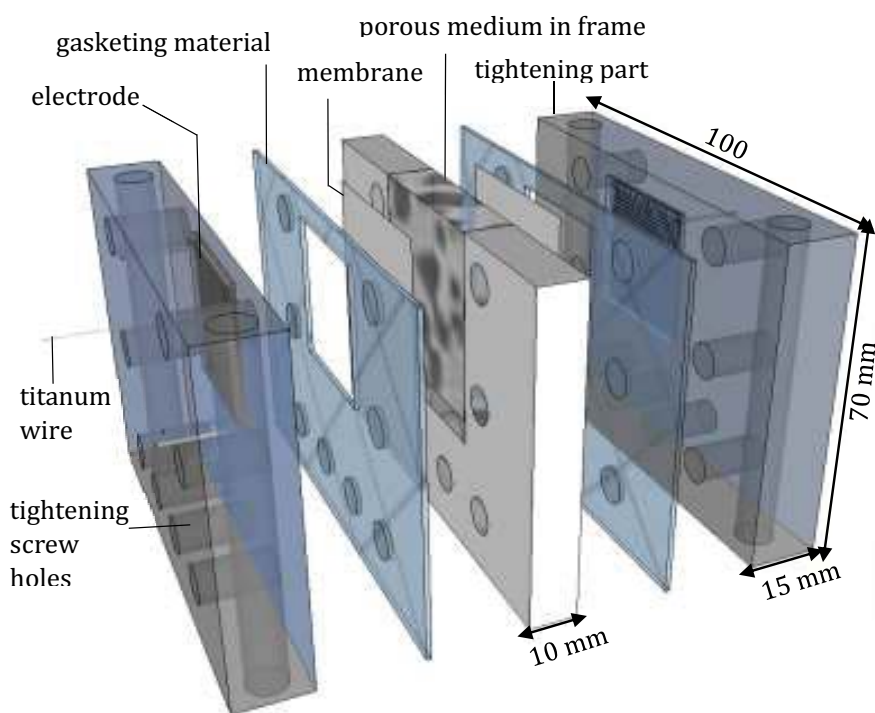


Fig. 2. III generation unit prototype of shock electro dialysis.

chronoamperometry characterization during operation are discussed in 4th chapter.

4. Results and discussion

4.1. Flow rate

Pore distribution, porosity and pore diameters influence directly maximum flow rates through the medium. The glass frit of 30% porosity and the other similar materials (Table 1) report high hydrodynamic resistivity of top flow rates up to 0.3 mL min⁻¹ (maximum pressure given by peristaltic pump was 50 kPa, i.e., 7.25 psi). Significantly higher flow rates of approximately 1.3 mL min⁻¹ were reached with tobermorite and xonolite mixture material which porosity was 90%.

4.2. Mechanical stability

Experiments revealed the importance of the mechanical stability of the porous material. The porous component must be precisely processed to its required shape and precisely embedded in the internal frame. The porous media also needs to be stable from a long-term usage perspective where higher pressures may be applied. Ceramics is very stable and inert, but on the other hand it is very hard and fragile, which brings problems with shaping. The appropriate or inappropriate properties of the material are revealed after several hours of operation in SED unit. These experiments showed that xonolite/tobermorite mixture was destroyed by erosion (Fig. 6) after several hours of operation.

Table 1
Characterization of porous materials

Supplier	Material type	Product name	Typical pore diameter (nm)	Porosity (%)
VUSTAH	Xonolite & tobermorite mixture		313	90
Wienerberger (České Budějovice)	Fired brick	Porotherm	17,891 and 418	33
	Silica ceramics	Pormulit® C530	?	?
CeramTec (Šumperk)	Silica ceramics	C510	843	33
	Fired brick Hurdis		844	35
Adam & Chittenden Scientific Glass (Brekeley, CA 94710)	Glass frit	Ultra Fine	843	31

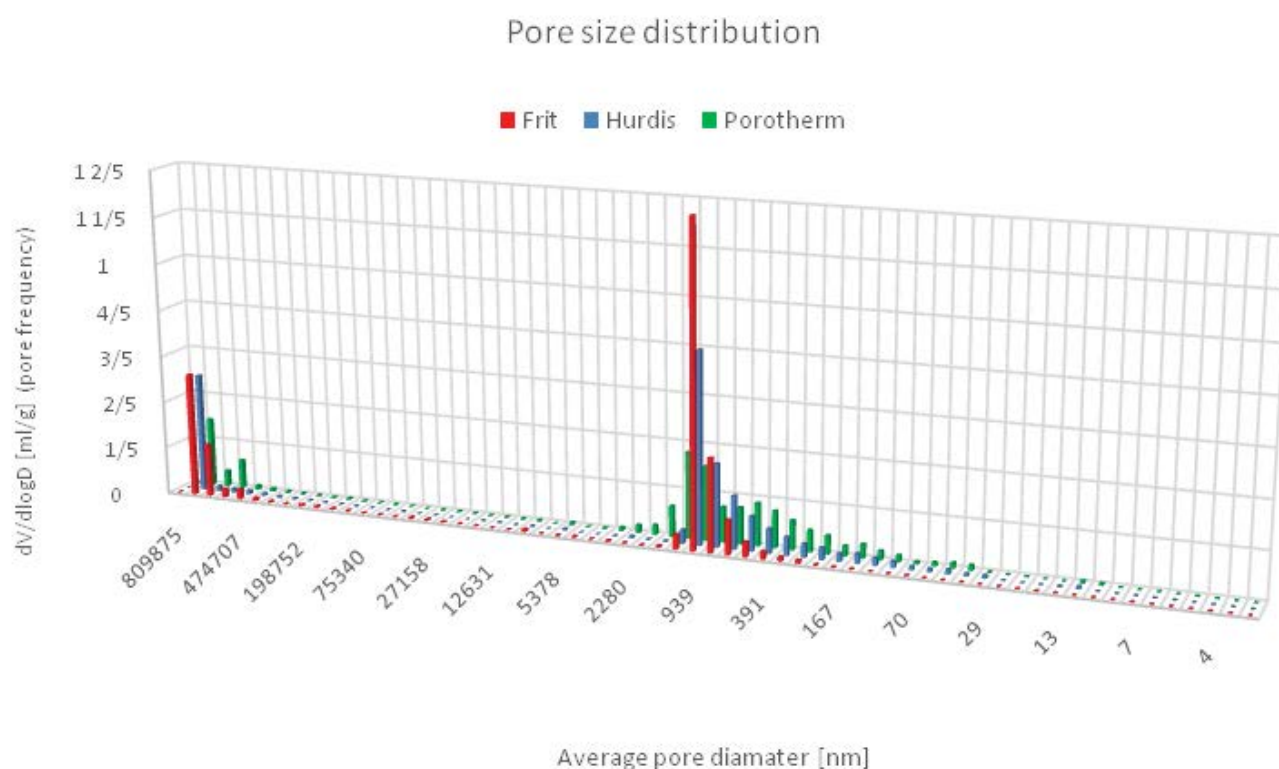


Fig. 3. Histogram of porous samples – Frit, Hurdis, Porotherm. Mercury porosimetry measured at The Unipetrol Centre for Research and Education (AutoPore IV 9510).

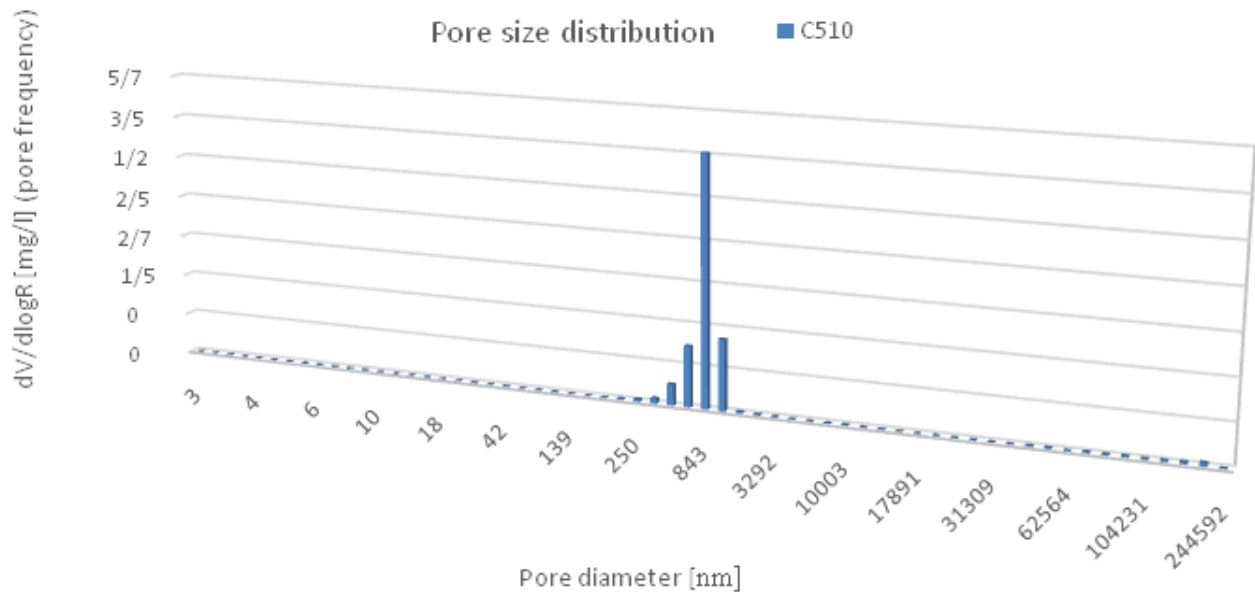


Fig. 4. Histogram of sample – Ceramtec Pormulit C510. Mercury porosimetry measured at University of Chemical Technology, Prague (Micromeritics Autopore IV 9500, Norcross, GA 30093-2901, U.S.A.).

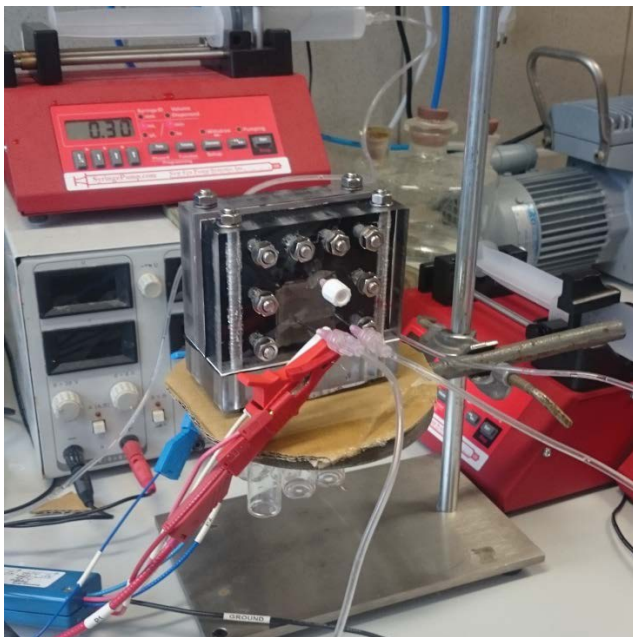


Fig. 5. Experimental settings and the whole apparatus – III generation unit of shock electro dialysis.

4.3. Chronoamperometry and desalination results

According to the theory, a stable desalination hand in hand with a stable electrical current was expected. In the beginning of the experiments (a few minutes) the current stabilization differs for various porous media. A unit with glass frit, Nafion membranes shows stable 30%–40% desalination at the outlet with different current curves through various experiments while maintaining the same conditions. Fig. 7a shows an example of this situation with applied

voltage 13.5 V. With III generation unit, very similar effects were present. Fig. 7b shows III generation unit with C510 material, 7 V applied and Nafion 115/117 membranes. The conductivity of inlet solution dropped by 40% with both red and blue experiments. At this outlet, the pH of the solution for C510 material dropped from 7 (at the inlet) to approximately 6, which correlates with expectation.

Stable current was achieved over time by testing tobermorite and xonolite mixture in III generation unit. Applying different voltages ranging from 5 to 9 V every time led to a stable current over several hours of experiments with little different stabilization times responding to current condition of unit (Graph 3b). However, there was neither stable desalination measured with this material (Table 3) nor pH differences at inlet and outlet.

With Hurdis material applied in III generation unit, the desalination was not obtained nor any changes in pH in the outlet vs. inlet. However, separation proceeded as seen in Table 4.

Over time, current shows very slow stabilization. In case of some materials, longer experiments need to be performed in order to obtain stable results. Porous media Hurdis caused increased conductivity of the inlet solution which may be a sign of dissociation of material's functional groups and decomposition of the material.

Unstable desalination results are also connected to:

- inappropriate separator, which plays significant role in proper collection of the product
- too low voltage compared with voltage needed for proper shock propagation
- insufficient contact of membrane and porous media.

As the functional area of the membranes is much larger than the one of II generation unit, pressure driven flow through the media may cause a gap between membrane and

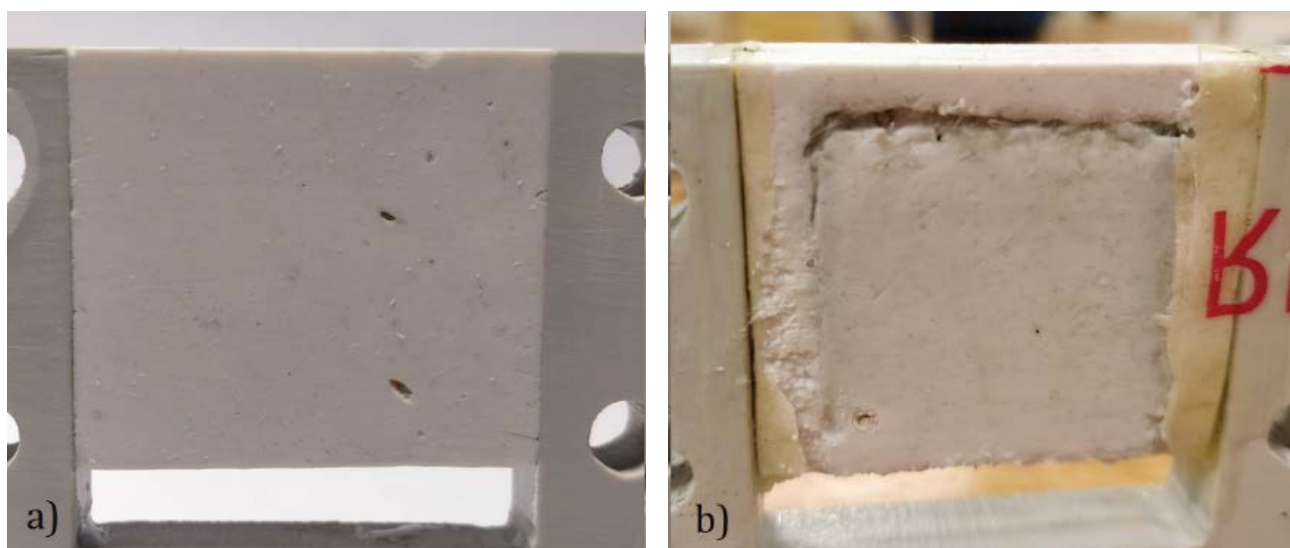


Fig. 6. Fresh (left side) and damaged (right side) porous material (xonolite/tobermorite).

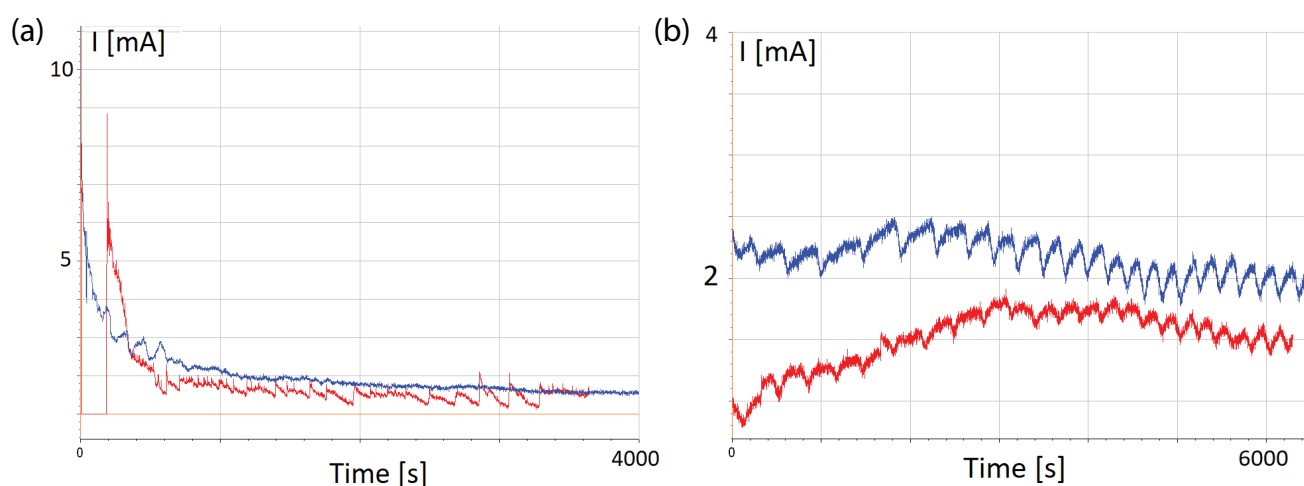


Fig. 7. (a) Chronoamperometry II generation unit and (b) –Chronoamperometry III generation unit.

Table 2
Desalination results for materials applied in II generation shock electro dialysis unit

Material type	Conductivity (mS cm ⁻¹)		Desalination (%)
	Cathode side outlet	Anode side outlet	
Glass frit	1.4	2.2	36
Porotherm	1.6	2.9	24
Porulit® C530	1.6	2.7	24

media. Surface charge is another quality we were not able to examine, however as all materials contain SiO₂ groups, the negative surface charge was expected. Ideal characterization method for the porous media seems to be device for the measurement of surface tension – zeta sizer (zeta potential).

Table 3
Desalination results over time for III generation unit, tobermorite and xonolite, flow rates: 1 mL min⁻¹ inlet, 8 mL min⁻¹ catholyte and anolyte

Time of experiment (s)	Outlet side	Conductivity (mS cm ⁻¹)
0	Reference (inlet)	2.09
1,000	Anode	1.92
2,000	Cathode	1.69
3,000	Anode	2.05
4,000	Cathode	1.78
	Anode	2.11
	Cathode	1.98
	Anode	1.90
	Cathode	2.08

Table 4
Desalination results for III generation unit, Hurdis fired brick,
flow rates: 0.3 mL min⁻¹ inlet, 0.9 mL min⁻¹ catholyte and anolyte

Time of experiment (s)	Outlet side	Conductivity (mS cm ⁻¹)
0	Reference (inlet)	2.45
1,800	Cathode	2.63
	Anode	4.21
3,300	Cathode	3.00
	Anode	3.91
4,500	Cathode	3.25
	Anode	4.61

4.4. IV generation unit design and future work

Recently, another IV generation SED unit was designed (in collaboration with MemBrain Ltd., Stráž pod Ralskem) based on the current experiences, providing the possibility of scale-up to multiple chambers. This unit houses porous medium with larger size, using standard ion exchange membranes (Ralex CF-R-14, Mega corp., Stráž pod Ralskem) and providing approximately 200 mm length of the inlet path with 200 mm × 100 mm active membrane surface and larger flat electrodes from platinum covered titanium (not mesh). The separator (of diluate and concentrate wave) is built in frame and the outlet is collected just in two streams instead of six outlet points. The contact of the membranes with the porous medium is assured by distance (spacer) plastic mesh filling the anolyte and catholyte chambers.

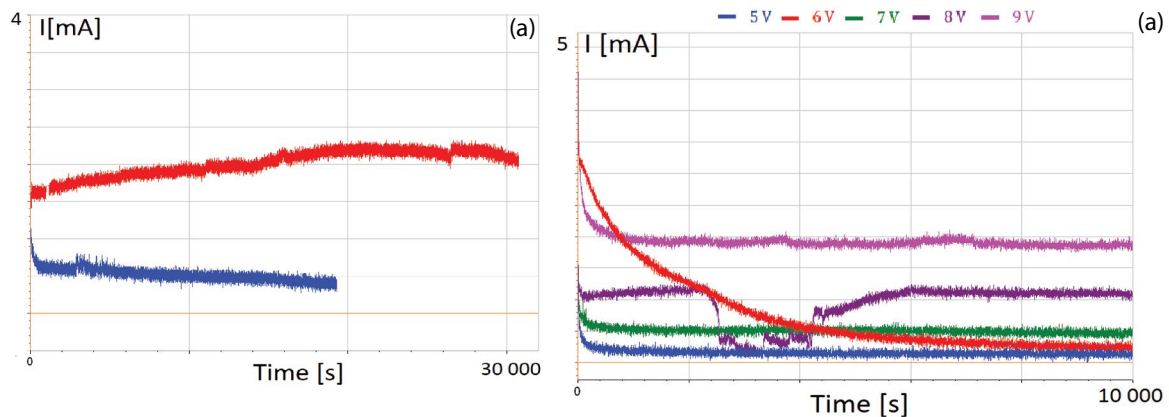


Fig. 8. Chronoamperometry of III generation SED unit, (a) fired brick hurdis and (b) tobermorite & xonolite.

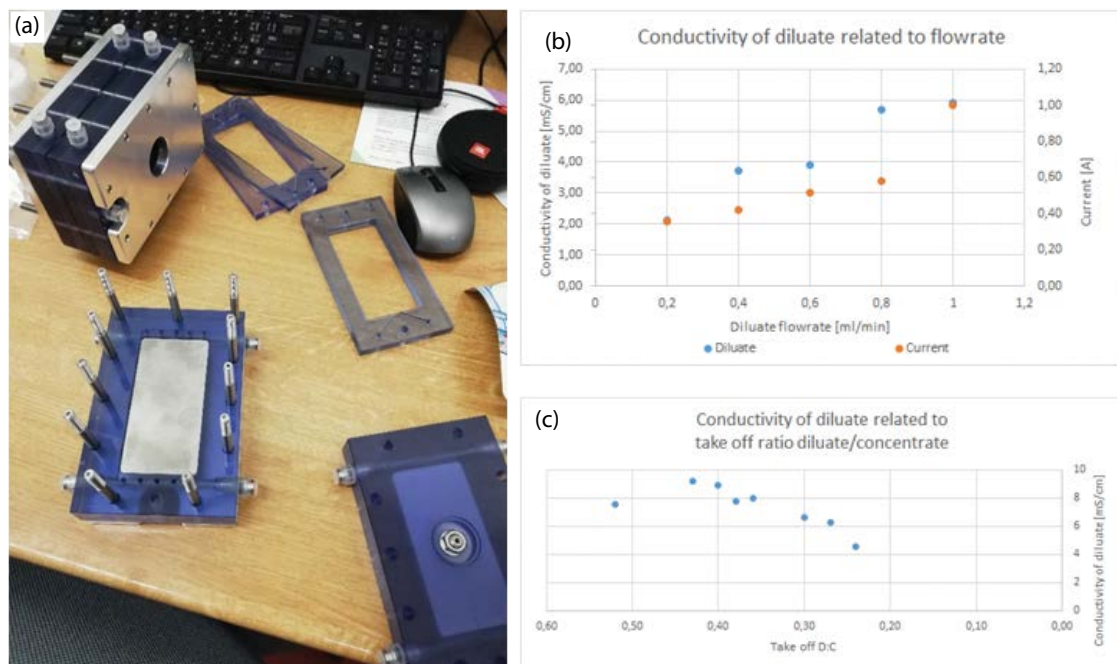


Fig. 9. (a) Shock electrodesialysis unit "IV generation" (scalable – multiple chambers). and (b,c) conductivity of diluate related to flowrate and take off ratio diluate/concentrate. Inlet solution is Na₂SO₄ with conductivity 14 mS cm⁻¹. The IV generation 1-chamber unit (1 membrane pair – cat.ex).

This unit has designed more robust, more practical version of the III generation unit for the future scale-up to multiple chambers. The future work includes testing the effects of higher voltages, long-term experiments (more than 70 h) and various types of separators and porous materials, as the housing of the media is easier to change. The results of the early experiments show stable 70%–80% deionization of the inlet solution Na_2SO_4 with 14 mS cm^{-1} conductivity, but the outlet solution, the porous medium and other conditions affecting these results are yet to be characterized.

The data from experimental results in Figs. 9b and c arouse the question of setting suitable parameters for reaching shock wave. The discussion and new experiments are worth new publication which will follow this article.

5. Conclusion

The work shows application of porous media in SED unit. Best results obtained in reference works [10] reached nearly 100% ion removal, which does not correlate with results achieved in this work. Desalination of 36% obtained in this work arouses question of reaching/missing theoretical shock wave in real operation. According to the study by Nikonenko et al. [5] and Zabolotsky et al. [7], there is a limit for width of channels in porous material ($10 \mu\text{m}$) but this value is not even mentioned at [10]. Our experimental results imply the need for improvement of the design of both the unit and the media in bigger devices. From the unit design point of view, the crucial parts to be optimized are the sealing of the unit, the outlet separator and the inner parts of the unit to ensure the contact of the membranes with the medium. These and other design changes have already been partly applied in the IV Generation unit and will be tested in the future work. Nevertheless, various materials and a wide selection of ceramics can be applied. Porosity of the media should be high enough to allow flow rates within reasonable pressure applied to reach reasonable operation costs on an industrial scale. This is connected to adequate channel size which can still can propagate the shocks. The uniformity of the porosity of the material is still disputable. Surface charge and its density should be characterized ideally by the zeta-potential. The media size (length of inlet path) reflects concentrate and diluate separation. Thickness needs to be adequate for optimal shock propagation while providing sufficient room for sampling. It is possible, that ideal thickness is individual to specific materials and the experiment parameters including the applied voltage. Last but not least is the mechanical stability and workability of the porous material that will play the role particularly in scaling of such system. These parameters need to be properly characterized and optimized for used porous material in order to produce ultrapure water.

Acknowledgements

The results of this project TH02030889 were obtained through the financial support of the Technology Agency of

the Czech Republic in the framework of the targeted support of the “New materials and new methods for water treatment by ion exchange membranes”.

The publication has been prepared using the results achieved with the infrastructure in open access mode within the project Efficient Use of Energy Resources Using Catalytic Processes (LM2015039) which has been financially supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (MEYS) within the targeted support of large infrastructures. The project has been integrated into the National Sustainability Programme I of MEYS through the project Development of the UniCRE Centre (LO1606).

The modules were designed within the framework of the project No. FV10062 “Electromembrane Modules of New Generation” supported by the program TRIO of the Ministry of Industry and Trade of the Czech Republic.

References

- [1] M.Z. Bazant, E.V. Dydek, D. Deng, A. Mani, Method and apparatus for desalination and purification, 20110308953, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, US, 2011. Available at: <http://www.freepatentsonline.com/y2011/0308953.html>.
- [2] R.W. Baker, Ion Exchange Membrane Processes – Electrodialysis, In: Membrane Technology and Applications, John Wiley & Sons, Ltd., Hoboken, NJ, 2012, pp. 417–451.
- [3] D. Deng, E.V. Dydek, J.-H. Han, S. Schlumpberger, A. Mani, B. Zaltzman, M.Z. Bazant, Overlimiting current and shock electro dialysis in porous media, *Langmuir*, 29 (2013) 16167–16177.
- [4] E.V. Dydek, B. Zaltzman, I. Rubinstein, D.S. Deng, A. Mani, M.Z. Bazant, Overlimiting current in a microchannel, *Phys. Rev. Lett.*, 107 (2011) 118301.
- [5] V.V. Nikonenko, A.V. Kovalenko, M.K. Urtenov, N.D. Pismenskaya, J. Han, P. Sizat, G. Pourcelly, Desalination at overlimiting currents: state-of-the-art and perspectives, *Desalination*, 342 (2014) 85–106.
- [6] I. Rubinstein, E. Staude, O. Kedem, Role of the membrane surface in concentration polarization at ion-exchange membrane, *Desalination*, 69 (1988) 101–114.
- [7] V.I. Zabolotsky, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, E.V. Laktionov, M.Kh. Urtenov, H. Strathmann, M. Wessling, G.H. Koops, Coupled transport phenomena in overlimiting current electro dialysis, *Sep. Purif. Technol.*, 14 (1998) 255–267.
- [8] V.J. Frilette, Electrogravitational transport at synthetic ion exchange membrane surfaces, *J. Phys. Chem.*, 61 (1957) 168–174.
- [9] S.S. Dukhin, Electrokinetic phenomena of the second kind and their applications, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 35 (1991) 173–196.
- [10] S. Schlumpberger, Shock Electrodialysis for Water Purification and Electrostatic Correlations in Simple and Polyelectrolytes, B.M. Dissertation Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA 02139 U.S.A., 2016.
- [11] A. Mani, T.A. Zangle, J.G. Santiago, On the propagation of concentration polarization from microchannel–nanochannel interfaces Part I: analytical model and characteristic analysis, *Langmuir*, 25 (2009) 3898–3908.
- [12] T. Zangle, A. Mani, J.G. Santiago, On the propagation of concentration polarization from microchannel–nanochannel interfaces Part II: numerical and experimental study, *Langmuir*, 25 (2009) 3909–3916.

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **31.05.2010**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **07.12.2011**
(Věstník č. 49/2011)

(21) Číslo dokumentu:

2010-430

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

D01F 6/22 (2006.01)
D01D 1/02 (2006.01)
D01D 5/06 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)

- (71) Přihlašovatel:
ELMARCO s.r.o., Liberec, CZ
- (72) Původce:
Marek Jaromír Ing., Zásada, CZ
- (74) Zástupce:
Ing. Dobroslav Musil, patentová kancelář, Ing.
Dobroslav Musil, Cejl 38, Brno, 60200

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob výroby nanovláken elektrostatickým
zvlákněním polymerních matic
obsahujících polystyren**

(57) Anotace:

Řešení se týká způsobu výroby nanovláken elektrostatickým zvlákněním polymerních matic obsahujících polystyren rozpuštěný v přírodním rozpouštědle limonenu. Polystyren se v limonenu rozpustí při teplotě vyšší, než je jeho teplota tání a zároveň nižší než je teplota varu použitého limonenu a pak se ochladí na teplotu 20 až 30 °C, načež se do tohoto roztoku přidá alespoň jedno polárně aprotické rozpouštědlo a organická sůl, čímž se zvýší vodivost výsledného roztoku pro zvláknění.

Způsob výroby nanovláken elektrostatickým zvlákňováním polymerních matric obsahujících polystyren

Oblast techniky

- 5 Vynález se týká způsobu výroby nanovláken elektrostatickým zvlákňováním polymerních matric obsahujících polystyren rozpuštěný v přírodním rozpouštědla limonenu.

Dosavadní stav techniky

- 10 Polystyren představuje velmi rozšířený polymer, který je hojně využíván v potravinářském průmyslu (obaly, kelímky atp.), stavebnickém průmyslu (izolace), elektrotechnickém průmyslu (housing pro elektronické součástky), či ve vodohospodářství (ve formě ionexů). Vzhledem k rozšířenosti se jeví důležitá také otázka recyklace polystyrenu, při níž je jednou z možností
15 elektrostatické zvlákňování.

- Polystyren se rozpouští ve velké škále organických rozpouštědel. Tyto roztoky lze zvláknit klasickými způsoby elektrostatického zvlákňování z trysek nebo jehel. Tyto způsoby elektrostatického zvlákňování jsou však velmi málo produktivní a nejsou schopné dlouhodobého provozu, který je nezbytný pro
20 průmyslové využití. Organická rozpouštědla jsou navíc zdravotně závadná a environmentálně nepřijatelná.

- US 6169121 popisuje recyklaci expandovaného pěnového polystyrenu rozpouštěním v přírodním rozpouštědle d-limonenu, po rozpouštění se z roztoku odstraní nerozpustné části. Z roztoku se po odstranění nerozpustných částí
25 odstraní přírodní rozpouštědlo a získá se recyklovaný polystyren.

- Možnost zvláknění roztoku expandovaného polystyrenu v přírodním rozpouštědle d-limonenu klasickým způsobem z dutých trysek nebo dutých jehel popisuje článek v Polymer bulletin (Shin. C.; Chase G. Polymer bulletin ISSN 0170-0839 2005, vol. 55, no 3, pp. 209 – 215), vytvářená nanovlákná
30 mají rozměry 300 až 900 nm.

Pokusy o zvláknění tohoto roztoku elektrostatickým zvlákňováním v elektrickém poli mezi zvlákňovací elektrodou a sběrnou elektrodou, kdy polymerní matrice se zvlákňuje zčásti povrchu zvlákňovací elektrody přivrácené ke sběrné elektrodě, například z rotační válcové zvlákňovací elektrody podle CZ 294274 (EP1673493) nebo strunových zvlákňovacích elektrod podle CZ PV 2006-545 (WO2008/028428) nebo CZ PV 2007-485 (WO2009/010020) byly neúspěšné.

Cílem vynálezu je vyvinout způsob zvlákňování polystyrenu vhodný pro průmyslové využití, který by používal zdravotně co nejméně závadná rozpouštědla a byl proveditelný na zvlákňovacích strojích, u nichž se polymerní matrice zvlákňuje zčásti povrchu zvlákňovací elektrody přivrácené ke sběrné elektrodě.

Podstata vynálezu

Cíle vynálezu je dosaženo způsobem podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že polystyren se v limonenu rozpustí při teplotě vyšší, než je jeho teplota tání a zároveň nižší než je teplota varu použitého limonenu a pak se ochladí na teplotu 20 až 30 °C, načež se do tohoto roztoku přidá alespoň jedno polárně aprotické rozpouštědlo a organická sůl, čímž se zvýší vodivost výsledného roztoku pro zvlákňování. Tímto způsobem lze zvlákňovat roztok polystyrenu o libovolné molekulové hmotnosti.

Organická sůl se do roztoku polystyrenu v limonenu přidává buď v pevném skupenství nebo předem rozpuštěná v polárně aprotickém rozpouštědle. Přidávání organické soli v pevném skupenství se provádí po předcházejícím přidání polárně aprotického rozpouštědla s následným mícháním až do úplného rozpuštění.

Výše uvedený způsob prodlužuje přípravu roztoku pro zvlákňování a proto je výhodnější organickou sůl se před přidáním rozpustit v polárně aprotickém rozpouštědle a přidávat ji ve formě roztoku, který se mísí s roztokem polystyrenu v limonenu.

Ve výhodném provedení vynálezu je organickou solí kvarterní amoniová sůl nebo směs kvarterních amoniových solí.

Limonen se volí ze skupiny (R)-(+)-limonen, racemická směs (R)/(S)-limonen, (S)-(-)-limonen, d-limonen a dipenten.

- 5 Poměr limonenu a polárně aprotického rozpouštědla, případně směsi polárně aprotických rozpouštědel je od 40:1 do 1:1. Mimo tento interval buď ke zvlákňování nedochází nebo je vrstva vytvořených vláken nekvalitní s velmi silnými vlákny a obsahuje makrodefekty, tedy kapky a stříkance.

- 10 Polárně aprotickým rozpouštědlem je s výhodou N,N-dimethylformamid (DMF) a poměr limonenu a DMF v roztoku pro zvlákňování je 2:1.

V jiném výhodném provedení jsou polárně aprotická rozpouštědla tvořena směsí N-methylpyrrolidonu a dimethylsulfoxidu, přičemž rozpouštědlové složení výsledného roztoku pro zvlákňování je 77% limonenu, 11,5% N-methylpyrrolidonu (NMP) a 11,5% dimethylsulfoxidu (DMSO).

15

Přehled obrázků na výkrese

- Na přiložených výkresech jsou znázorněny nanovlákněné vrstvy, které jsou výsledkem zvlákňování podle jednotlivých příkladů provedení vynálezu. Na jednotlivých obrázcích výkresů je znázorněna na Obr. 1a, 1b, 1c vrstva nanovlákněného polystyrenu vytvořená na rotační elektrodě, z 18% roztoku polystyrenu v (R)-(+)-limonenu : DMF v poměru 2:1, přičemž Obr. 1a je ve zvětšení 150x, Obr. 1b ve zvětšení 600x a Obr. 1c ve zvětšení 5000x, na Obr. 1 vrstva nanovlákněného polystyrenu vytvořená na rotační elektrodě, z 18% roztoku polystyrenu v (R)-(+)-limonenu : DMF v poměru 2:1 ve zvětšení 5000x, na Obr. 2 vrstva vytvořená z 18% roztoku PS v (R)-(+)-limonenu, s vodivostí zvýšenou na 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 3% TEAB v DMF, na Obr. 3 vrstva vytvořená z 18% roztoku PS v (S)-(-)-limonenu, s vodivostí zvýšenou nad 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pomocí 3% roztoku TEAB v DMF, na Obr. 4 vrstva nanovlákněného polystyrenu vytvořená z roztoku PS v racemické směsi (R)/(S)-limonenu o 18% koncentraci PS, s vodivostí zvýšenou pomocí 3% roztoku TEAB v DMF, na Obr. 5 vrstva nanovlákněného polystyrenu vytvořená podle příkladu 5, na Obr. 6 vrstva

30

nanovlákněného polystyrenu vytvořená podle příkladu 6 a na Obr. 7 vrstva nanovlákněného polystyrenu vytvořená podle příkladu 7. U všech Obr. 3 až 8 je ve variantě a) zvětšení 150x, ve variantě b) zvětšení 600x a ve variantě c) zvětšení 5000x.

5

Příklady provedení vynálezu

Pro zvláknění byl využit stroj NANOSPIDER, vyráběný společností Elmarco, který používá rotační zvláknovací elektrody nebo strunové zvláknovací elektrody.

Nízkomolekulární polystyren ($M_w < 20.000$) se rozpouští v limonenu již při pokojové teplotě téměř okamžitě, nicméně pokud použijeme polystyren o vyšší molekulové hmotnosti ($M_w > 20.000$), pak je jeho rozpouštění při pokojové teplotě nedokonalé a k úplnému rozpuštění dojde až při zvýšení teploty, která zároveň zkrátí čas rozpouštění. Pokud tedy budeme rozpouštět polystyren o neznámé molekulové hmotnosti (M_w), pak nejlépe při teplotě vyšší než $100\text{ }^\circ\text{C}$, tedy při teplotě vyšší než je jeho teplota tání. Aby mohlo být rozpouštění úspěšné, nesmí teplota při rozpouštění přesáhnout teplotu varu použitého limonenu. Po úplném rozpuštění se roztok ochladí na teplotu okolí, která se pohybuje v intervalu 20 až $30\text{ }^\circ\text{C}$ a smíchá se s roztokem organické soli v polárně aprotickém rozpouštědle, například kvarterní amoniové soli v N,N-dimethylformamidu (DMF), čímž se zvýší jeho vodivost nad $1\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. S rostoucí vodivostí roztoku stoupá i výkon procesu. Ideální je vodivost kolem $30\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Nicméně ve vztahu k typu polárně aprotického rozpouštědla je nutné volit množství organické soli tak, aby nedošlo k nežádoucímu zasolení roztoku. Nejmenší možné množství je $0,2\text{ g}$ nasyceného roztoku kvarterní amoniové soli v DMF na 10 g roztoku polystyrenu v limonenu. Pokud v této směsi zvyšujeme koncentraci DMF na úkor limonenu do poměru limonen : DMF = 2 : 1 (hmotnostní poměr), dochází ke značnému nárůstu výkonu zvláknovacího procesu až na $0,4\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$. Zároveň také dochází ke zmenšování průměru nanovláken o desítky nanometrů. Při dalším zvyšování koncentrace DMF (až do poměru DMF:Limonen 1:1, hm.) se průměr

20
25
30

nanovláken zvětšuje a výkon celého zvlákňovacího procesu klesá o desetiny $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$. Zároveň se rapidně zhoršuje kvalita nanovlákněné vrstvy, přibývá množství stříkanců, plochých vláken a nerozštěpených kapek, které jak v makroměřítku tak mikroměřítku narušují rovnoměrnost a kompaktnost nanovlákněné vrstvy.

Organickou sůl lze do roztoku polystyrénu v limonenu přidávat i v pevném skupenství poté, co bylo přidáno potřebné množství polárně aprotického rozpouštědla. Problémem je prodloužení času přípravy roztoku pro zvlákňování. Proto bude v níže uvedených příkladech popisováno přidávání organické soli předem rozpuštěné v polárně aprotickém rozpouštědle.

Příklad 1

200 g roztoku polystyrenu bylo připraveno následujícím způsobem: 36 g polystyrenu (výrobce Scientific polymer products, Inc.) o molekulové hmotnosti M_w 260,000 bylo smícháno s 109,3 g (R)-(+)-limonenu (výrobce Sigma – Aldrich). Směs byla poté zahřívána na 150 °C a za stálého míchání udržována na této teplotě po dobu 120 minut, výsledkem byl čirý roztok polystyrenu v limonenu. Roztok byl ochlazen na teplotu okolí, která leží v intervalu 20 až 30 °C a poté k němu bylo přimícháno 54,7g N,N'-dimethylformamidu (DMF) (výrobce Penta). Výsledná koncentrace polystyrenu v roztoku byla 18 % hmotnostních (w/w) a viskozita při 24 °C 510 mPas. Do takto připraveného roztoku bylo přidáno 4,8 ml 3 % roztoku tetraethylammonium bromidu v DMF, přičemž vodivost roztoku stoupla nad hodnotu $1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Ke zvlákňování byl použit stroj NANOSPIDER společnosti Elmarco s rotační strunovou zvlákňovací elektrodou a válcovou sběrnou elektrodou při vzdálenosti elektrod větší než 20 cm a menší než 30 cm a napětí 60-70 kV. Rychlost otáčení zvlákňovací elektrody byla $8 \text{ ot}\cdot\text{min}^{-1}$. Jako podkladový materiál byl použit polypropylenový spunbond s antistatickou úpravou (firma Pegas) a zvlákňování probíhalo při relativní vlhkosti vzduchu 10 až 50 % a teplotách vzduchu 20-25 °C. Výsledkem zvlákňování je nanovlákněná vrstva s vlákny o průměrech $340 \pm 80 \text{ nm}$, která je znázorněna na obr. 1a - 1d.

Příklad 2

200 g roztoku polystyrenu bylo připraveno následujícím způsobem: 36 g polystyrenu o Mw 260,000 bylo smícháno s 164 g (R)-(+)-limonenu. Směs byla poté zahřívána na 150 °C a za stálého míchání udržována na této teplotě po dobu 120 minut. Výsledkem byl čirý roztok polystyrenu v limonenu. Roztok byl poté ochlazen na teplotu okolí, přičemž výsledná koncentrace polystyrenu v limonenu byla 18 % hmotnostních (w/w) a viskozita při 25 °C byla 470 mPas. U takto připraveného roztoku byla vodivost zvýšena přidáním 4,8 ml 3 % roztoku tetraethylammonium bromidu v DMF přibližně nad hodnotu 3 μS/cm.

10 Zvlákňování probíhalo stejně jako u příkladu 1.

Výsledná nanovlákněná vrstva je znázorněna na obr. 3a - 3c.

Příklad 3

200 g roztoku polystyrenu bylo připraveno následujícím způsobem: 36 g polystyrenu o Mw 260,000 bylo smícháno s 164 g (S)-(-)-limonenu. Směs byla poté zahřívána na 150°C a po dobu 120 minut na této teplotě udržována za stálého míchání. Výsledkem byl čirý roztok polystyrenu v limonenu. Roztok byl poté zchlazen na teplotu okolí, výsledná koncentrace polystyrenu byla 18 % hmotnostních (w/w) a viskozita při 25°C 470 mPas. U takto připraveného roztoku byla vodivost zvýšena přidáním 4,8 ml 3 % roztoku tetraethylammonium bromidu v DMF.

Zvlákňování probíhalo stejně jako u příkladu 1. Výsledná nanovlákněná vrstva je znázorněna na obr. 4a – 4c.

Příklad 4

200 g roztoku polystyrenu bylo připraveno následujícím způsobem: 36 g polystyrenu o Mw 260,000 bylo smícháno s 164 g racemické směsi (R)/(S)-limonenu. Směs byla poté zahřívána na 150°C a po dobu 120 minut na této teplotě udržována. Výsledkem byl čirý roztok polystyrenu v limonenu. Roztok byl poté zchlazen na laboratorní teplotu, výsledná koncentrace polystyrenu byla

18 % hmotnostních (w/w) a viskozita při 25 °C 470 mPas. Takto připravený roztok byl zvodivěn přidáním 4,8 ml 3 % roztoku tetraethylammonium bromidu v DMF.

Zvlákňování probíhalo stejně jako u příkladu 1. Výsledná nanovlákněná vrstva je znázorněna na obr. 5a – 5c.

Příklad 5

200 g roztoku polystyrenu bylo připraveno následujícím způsobem: 42 g polystyrenu o Mw 260,000 bylo smícháno s 121,8 g (R)-(+)-limonenu. Směs byla poté zahřívána na 150°C a po dobu 120 minut udržována na této teplotě za stálého míchání. Výsledkem byl čirý roztok polystyrenu v limonenu. Roztok byl zchlazen na teplotu okolí a poté k němu bylo přimícháno 18,1 g N-methylpyrrolidonu. Zároveň bylo v oddělené nádobě připraveno 18,1 g nasyceného roztoku tetraethylammonium bromidu v dimethylsulfoxidu. Tento roztok byl poté přikapán za stálého míchání do roztoku polystyrenu v limonenu a N-methylpyrrolidonu. Výsledná koncentrace polystyrenu v roztoku byla 21 % hmotnostních (w/w).

Zvlákňování probíhalo stejně jako u předchozích příkladů, pouze otáčky zvlákňovací elektrody byly 2 ot/min.

Výsledná nanovlákněná vrstva je znázorněna na obr. 6.

Příklad 6

200 g roztoku polystyrenu bylo připraveno následujícím způsobem: 40 g polystyrenu o Mw 260,000 bylo smícháno s 123,2 g (R)-(+)-limonenu. Směs byla poté zahřívána na 150°C a po dobu 120 minut na této teplotě udržována za stálého míchání. Výsledkem byl čirý roztok polystyrenu v limonenu. Roztok byl zchlazen na teplotu okolí a poté k němu bylo přimícháno 18,4 g N-methylpyrrolidonu. Zároveň bylo v oddělené nádobě připraveno 18,4 g nasyceného roztoku tetraethylammonium bromidu v dimethylsulfoxidu. Tento roztok byl poté přikapán za stálého míchání do roztoku polystyrenu

v limonenu a N-methylpyrrolidonu. Výsledná koncentrace polystyrenu v roztoku byla 20 % hmotnostních (w/w).

Zvlákňování bylo prováděno stejně jako u příkladu 5.

Výsledná nanovlákněná vrstva je znázorněna na obr. 7a – 7c.

5

Příklad 7

200 g roztoku polystyrenu bylo připraveno následujícím způsobem: 38 g polystyrenu o Mw 260,000 bylo smícháno s 124,6 g (R)-(+)-limonenu. Směs byla poté zahřívána na 150 °C a po dobu 120 minut na této teplotě udržována za stálého míchání, výsledkem byl čirý roztok polystyrenu v limonenu. Roztok byl zchlazen na teplotu okolí a poté k němu bylo přimícháno 18,6 g N-methylpyrrolidonu. Zároveň bylo v oddělené nádobě připraveno 18,6g nasyceného roztoku tetraethylammonium bromidu v dimethylsulfoxidu. Tento roztok byl poté přikapán za stálého míchání do roztoku polystyrenu v limonenu a N-methylpyrrolidonu. Výsledná koncentrace polystyrenu v roztoku byla 19% (w/w).

15

Zvlákňování bylo prováděno stejně jako u příkladu 5.

Výsledná nanovlákněná vrstva je znázorněna na obr. 8a – 8c. Roztoky s koncentrací polystyrenu nad 25% poskytují nekvalitní vrstvu s velmi silnými vlákny, množstvím makrodefektů (kapky, stříkance); rozsah optimálních koncentrací je 16-19% (optimum 18%); zředěnější roztoky poskytují tenká vlákna s korálovými mikrodefekty v nanovlákněné vrstvě.

20

Z roztoků polystyrenu v organických rozpouštědlech se na zařízení NANOSPIDER podařilo zvláknit pouze polystyren rozpuštěný ve směsi tetrahydronaftalenu a N, N-dimethylformamidu v poměru 1:1, a to až po zvýšení jeho vodivosti pomocí kvarterní amoniové soli. Vytvořená nanovlákněná měla průměr 50 až 260 nm.

25

Průmyslová využitelnost

Způsobu podle vynálezu lze využít k průmyslové výrobě nanovlákněných vrstev z polystyrenu.

30

PATENTOVÉ NÁROKY

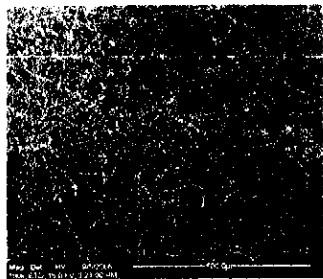
1. Způsob výroby nanovláken elektrostatickým zvlákňováním polymerních matric obsahujících polystyren rozpuštěný v přírodním rozpouštědle limonenu, **vyznačující se tím, že** polystyren se v limonenu rozpustí,^[JM6] načež se do tohoto roztoku přidá alespoň jedno polárně aprotické rozpouštědlo a organická sůl, čímž se zvýší vodivost výsledného roztoku pro zvlákňování.
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** se polystyren rozpustí při zvýšené teplotě, nejlépe vyšší než je teplota tání polystyrenu a nižší než je teplota varu limonenu, a po rozpuštění polystyrenu se roztok ochladí na teplotu okolí.
3. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** po přidání polárně aprotického rozpouštědla se přidá organická sůl v pevném skupenství, která se v roztoku rozpustí.
4. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** organická sůl se před přidáním rozpustí v polárně aprotickém rozpouštědle a do roztoku polystyrenu v limonenu se přidává ve formě roztoku.
5. Způsob podle libovolného z předcházejících nároků, **vyznačující se tím, že** organickou solí je kvarterní amoniová sůl.
6. Způsob podle libovolného z předcházejících nároků, **vyznačující se tím, že** limonen se volí ze skupiny (R)-(+)-limonen, racemická směs (R)/(S)-limonen, (S)-(-)-limonen, d-limonen a dipenten.
7. Způsob podle libovolného z předcházejících nároků, **vyznačující se tím, že** poměr limonenu a polárně aprotického rozpouštědla, případně směsi polárně aprotických rozpouštědel je od 40:1 do 1:1 .

8. Způsob podle libovolného z předcházejících nároků, **vyznačující se tím, že** polárně aprotickým rozpouštědlem je N,N-dimethylformamid (DMF) a poměr limonenu a DMF v roztoku pro zvlákňování 2:1.

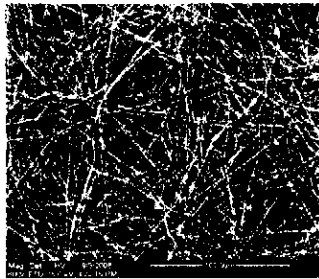
5 9. Způsob podle libovolného z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím, že** polárně aprotická rozpouštědla jsou tvořena směsí N-methylpyrrolidonu a dimethylsulfoxidu, přičemž rozpouštědlové složení výsledného roztoku pro zvlákňování je 77% limonenu, 11,5% N-methylpyrrolidonu (NMP) a 11,5% dimethylsulfoxidu (DMSO).

1/2

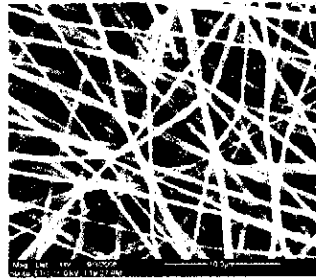
PV 2010-430
31.05.10



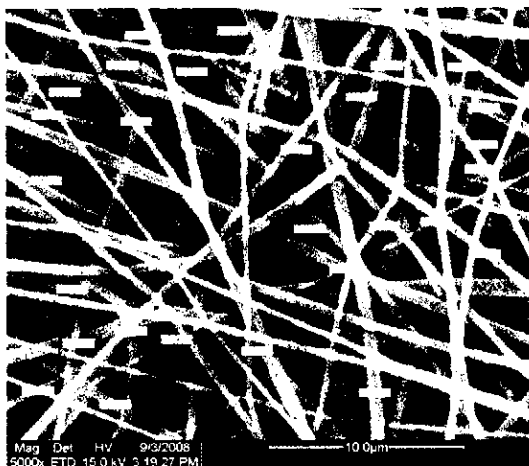
Obr. 1a



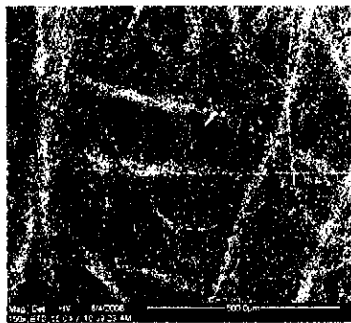
Obr. 1b



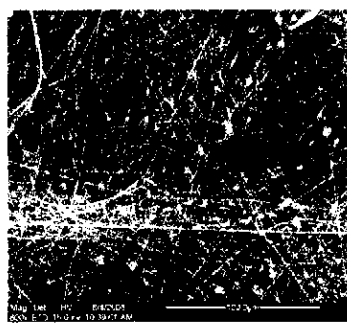
Obr. 1c



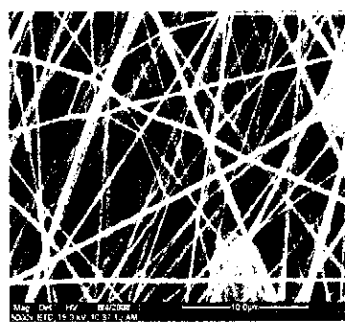
Obr. 2



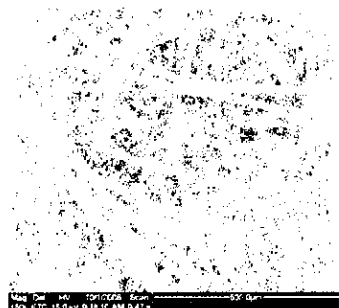
Obr. 3a



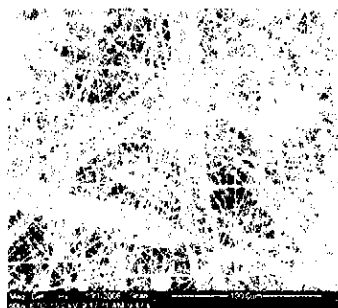
Obr. 3b



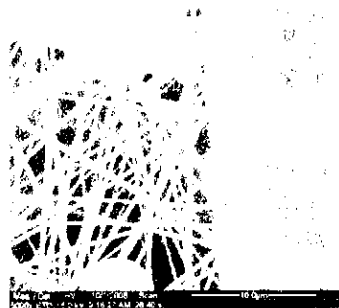
Obr. 3c



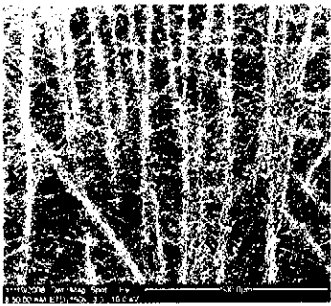
Obr. 4a



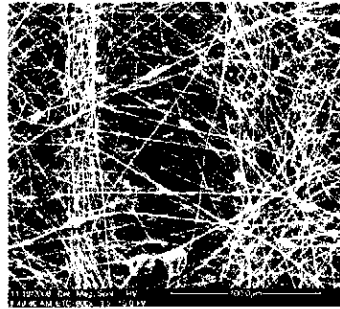
Obr. 4b



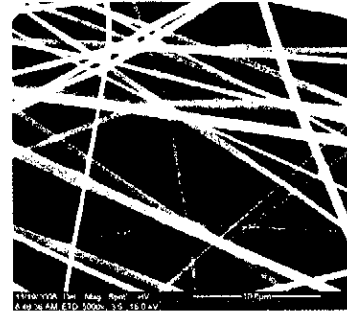
Obr. 4c



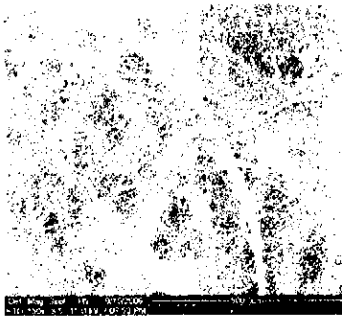
Obr. 5a



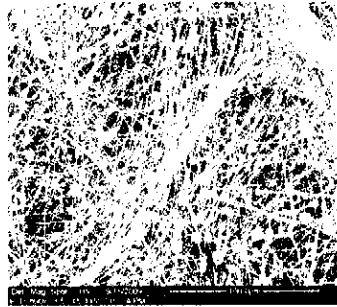
Obr. 5b



Obr. 5c



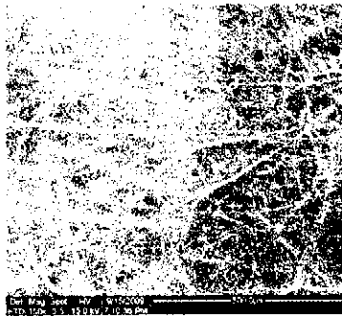
Obr. 6a



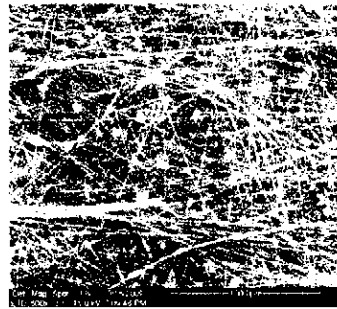
Obr. 6b



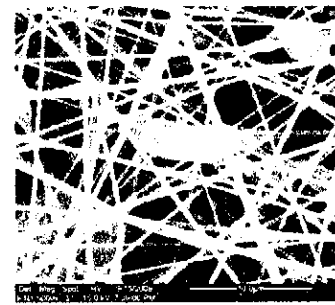
Obr. 6c



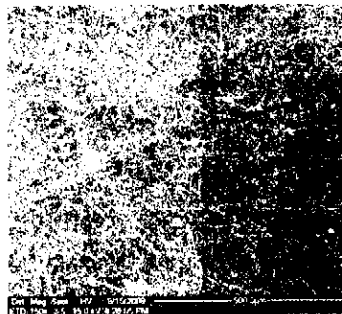
Obr. 7a



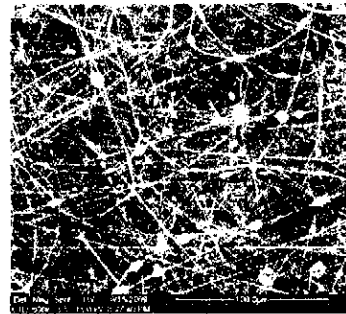
Obr. 7b



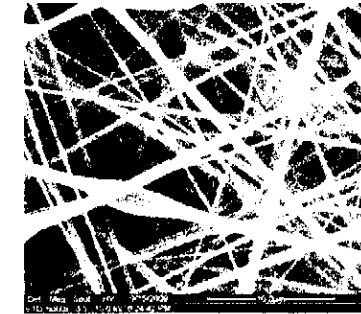
Obr. 7c



Obr. 8a



Obr. 8b



Obr. 8c

CATION AND ANION EXCHANGERS FROM NANOFIBROUS POLYSTYRENE FOR FAST WATER TREATMENT

Jaromír Marek¹, Milan J. Beneš², Luděk Jelínek³

¹Elmarco s.r.o., Nano division, Svárovská 1393/7, 460 10 Liberec Růžodol, Czech Republic,
jaromir.marek@elmarco.com

²Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Heyrovského nám.2, 162
06 Praha 6 - Břevnov, Czech Republic, benes@imc.cas.cz

³Department of Power Engineering, Institute of Chemical Technology, Technická 5, 166 28 Praha, Czech
Republic, ludek.jelinek@vscht.cz

Abstract

The main goal of this study was to prepare and characterize ion exchangers on nanofibrous polystyrene matrix. Starting nanofibers were sulfonated and crosslinked at the same time by sulfuric acid. Strongly acidic cation exchanger was obtained in such a way. Anion exchanger was prepared by reaction of ethylene diamine with sulfochlorides on nanofibers acquired from sulfogroups. The polymer matrix was made from polystyrene nanofibers prepared by Nanospider™ technology from regenerated polystyrene.

Various types postpolymerization reactions and other methods of crosslinking were studied. Greatly diverse behavior between nano- and microsize materials was observed. The sorption properties of nanofibrous ion exchangers were compared to the granular ion exchangers resulting in rapidly faster kinetics of fibrous ion exchangers.

The starting polymer matrix was polystyrene because the common ion exchangers are based on this polymer^{1,2}. The nanofibers of polystyrene were prepared by Nanospider™ technology.

In principle the electrospinning by Nanospider™ is a modified process for the production of nanofibers and nanofiber layers via the electrostatic fiber spinning of polymer solutions¹⁷. As opposed to other methods in the public domain, Nanospider™ technology does not utilize jets or capillaries for the production of fibers, but utilizes a rotating drum partially submerged in a polymer solution. The main advantage of this technology is the significant increase in production capacity.

Polystyrene nanofibers prepared by Nanospider™ technology can be spun from mixture of aromatic solvents and polar aprotic solvents. We used aromatic solvents based on the natural terpenoids¹⁰. These solvents are pretty cheap, ecological and environmental friendly¹¹. Also we can use recycled expanded polystyrene, its foams (extruded polystyrene) or copolymers of polystyrene (like acrylonitrile butadiene styrene or maleic anhydrid) can be used as a starting material for spinning..

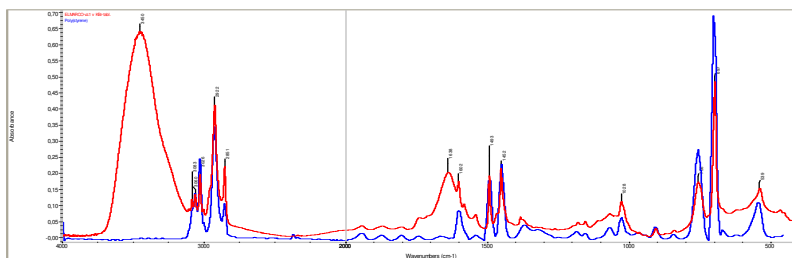


Fig 1 Infrared spectra of nanofibrous polystyrene made by Nanospider technology (red) and polystyrene standard (blue).

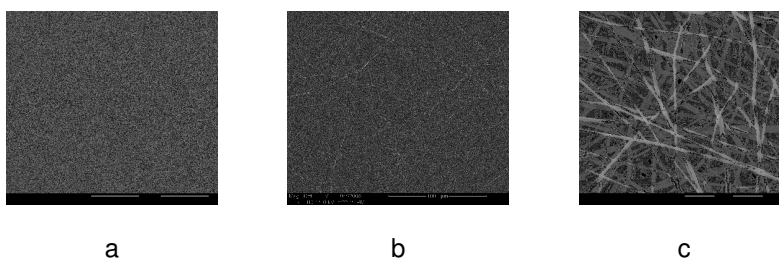


Fig 2 Polystyrene nanofibers prepared by Nanospider™ technology – starting material: recycled polystyrene, spun from aromatic solvents based on the aromatic terpenoids^[10] – the fiber diameter is about 90 to 350 nm; a) magnification 150, b) magnification 600, c) magnification 5000

As a sulfonated polystyrene is water soluble crosslinking for ion exchange purposes before, during or after introduction ionogenic groups is indispensable. Crosslinking during the electrospinning analogical to crosslinking of polyvinylalcohol was not successful. Also radiation crosslinking did not give desirable effect. The ratio of agent and initiator was 2:1. Either the concentration of agent was too low to reach the crosslinking effect or the high concentration disturbed the process of electrospinning. Peppas, Regas and Valkanas^{12,13,14} described suspension polymerization with Friedel-Crafts catalysts. But the polystyrene nanofibers compared to another polystyrene material (like microfibers) showed diametrically different behaviour of nanofibers. So these methods can not be applied for the nanofibrous material.

Sulfonation of polystyrene by sulfuric acid is the standard method for introduction strongly acidic cation exchanging groups. This reaction is simple in the case of crosslinked copolymer styrene divinylbenzene particles used for production common ion exchanger. By noncrosslinked PS nanofibers is necessary to find optimal conditions for preparation product having acceptable exchange capacity but still insoluble in water. At higher degree of substitution is product soluble without crosslinking. Fortunately by sulfonation of PS with sulfuric acid proceeds in small extent crosslinking Sulfogroups Kucera and Jancar⁵ published „sulfonation of polymers“ possibility of crosslinking by sulfone crosslinkages in their review. Because of the presence of relatively highly reactive -SO₃H groups, crosslinking reaction between the molecules of the sulfonated product occur.

As we knew it is possible to sulfonate non-crosslinked polystyrene nanofibers to the low conversion of functional groups^{2,3}, we started optimizing sulfonation for the purpose of crosslinking.

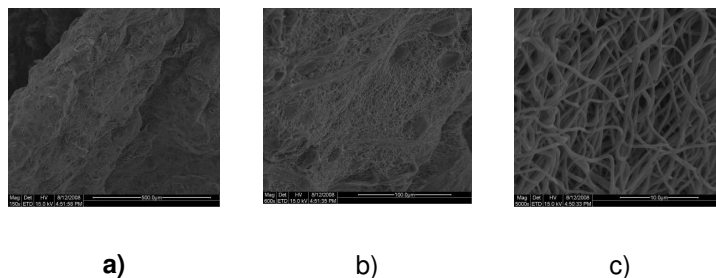


Fig 3 Nanofibrous polystyrene sulfonated and crosslinked by sulfobridges; a) magnification 150, b) magnification 600, c) magnification 500

After successful sulfonation crosslinking and functionalization the polystyrene nanofibers increase their diameter from about 350 nm to 500 nm. The weight of nanofibrous samples increases to 150%. Sulfones are very stable compounds. The nanofibrous polystyrene is then insoluble in common organic solvents like toluene or acetone also by heating. Their decomposition can be achieved only by melting with alkaline hydroxides^{15,16}.

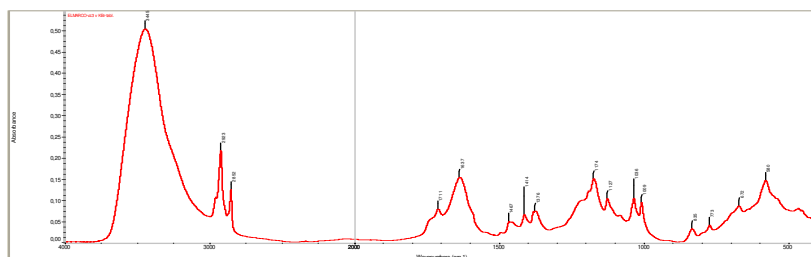


Fig 4 Infrared spectra of nanofibrous polystyrene strong acid cation exchanger crosslinked by sulfone bridges

Ar-SO₂-Ar 1360 – 1335 cm⁻¹, 1170 – 1160 cm⁻¹ s

-SO₃- H+ 2600, 2250, 1680 cm⁻¹, 1230 – 1120 cm⁻¹, 1120 – 1025 cm⁻¹ s

These spectra show the presence of sulfo groups (peaks at 2600, 2250, 1680 cm⁻¹, 1230 – 1120 cm⁻¹, 1120 – 1025 cm⁻¹) and sulfone crosslinkages (peaks at 1360 – 1335 cm⁻¹, 1170 – 1160 cm⁻¹). This nanofibrous product swells significantly in solution treated (when we immerse the sample into the water its weight increases more than 25 times). After drying, this matter is very fragile.

Polystyrene nanofibers with sulfone crosslinkages and sulfone functional groups were analyzed with Elemental vario EL III.

Sample	%C	%H	%S
A	35.67	6.055	14.75
B	36.18	6.072	14.88
C	46.95	5.442	14.071
D	46.95	5.496	14.219

Table 1 Elemental analysis of crosslinked sulfonated nanofibrous polystyrene

These samples show high concentration of sulfur, two times higher than strong acid cation exchangers (~ 5%). Part of its sulfur is in the form of sulfon.

The physical and chemical properties of this material can be improved by adding crosslinking agent into the sulfonating solution. This crosslinking agent (e.g. formaldehyde) introduces methylene bridges beside of sulfone bridges.

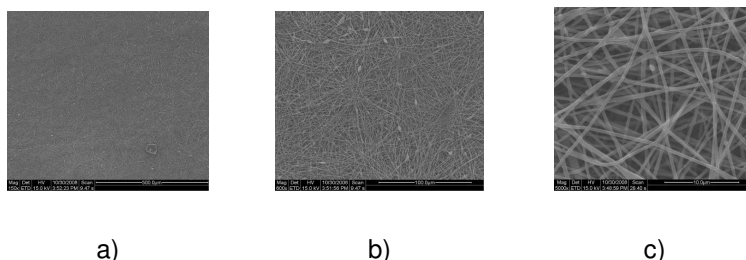


Fig 5 Polystyrene nanofibers crosslinked with methylene bridges; a) magnification 150, b) magnification 600, c) magnification 5000

This product differs from sulfon crosslinked polystyrene especially in physical properties – in micro scale the diameter of nanofibers does not change (200 – 350 nm) and in macro scale the membrane keeps its elastic properties also after drying. The swelling behavior enables water uptake under 1g per 1g of dry material. This material is very stable in high temperature it does not change its morphological structure after 2 hours in 220 °C.

Functionalization of sulfone crosslinked polystyrene with sulfone functional groups proceeds during sulfonation, as it can be seen in infrared spectrum of this material. The ion exchange capacity of sulfone crosslinked nanofibrous polystyrene is around 5,2 meq/g.

Functionalization of methylene crosslinked material proceeds similarly to functionalization of common granular ion exchangers, in hot concentrated sulfuric acid.

The ion exchange capacity of this methylene crosslinked polystyrene nanofibrous is around 1 meq/g.

Sulfonated polystyrene we can convert to anion exchanger via sulfochloride derivatives followed by reaction with di/polyamine. This way is more environmentally friendly and not so hazardous that chloromethylation with chloromethyl methyl ether. The ion exchange capacity of this nanofibrous polystyrene anion exchangers is 1,3 meq/g.

Method for measuring ion exchange capacity was acid-base titration. Ion exchange capacity (IEC) is the measure of the number of replaceable H^+ ions per unit mass of the exchange material. The effluent was collected in a flask, and measured by titration to a phenolphthalein end-point against a known molarity solution.

Sample	type	Functional group	Ion exchange capacity [meq / g dry matter]
FNF - 1	Nanofibers	$-SO_3H$	5,5 – 6,2
FNF – 2	Nanofibers	$-SO_3H$	6,1-6,3
FNF – 3	Nanofibers	$--SO_3H$	4,8 – 5,9
FNF – 4	Nanofibers	$--SO_3H$	3,9- 4,2

Table 2 The ion exchange capacity related to the neutralizing solution. Neutralizing solution after sulfonation of nanofibrous polystyrene is for FNV 1 – methanol, for FNV 2 it is hot saturated hydroxide in ethanol, FNV 3 – ethanol, FNV 4 – ethanol mixed with acetone

Trade mark	Company	Type	Functional group	Ion exchange capacity [meq / g dry exchanger]	In data sheet of material
HCR-S/S	Dowex	resin	-R-SO ₃ ⁻	5,0	2 eq /l
K-5P	Promion	microfibers	-COOH	5,3	3-8 meq /g dry matter
K-1	IPOC ^a	microfibers	-R-SO ₃ ⁻	2,4	3 meq /g dry matter
FNF*	Elmarco ltd.	nanofibers	-R-SO ₃ ⁻	5,2	3,8 meq /g

Note: ^a Institute of Physical Organic Chemistry of the National, Academi of Science of Belorus; ^bEvaluated in MEGA a.s.

Table 3 Comparison of ion exchange capacity between granular and fibrous ion exchangers

Compared to the granular ion exchangers, fibrous sulfonic cation exchanger exhibits excellent kinetic features. These features are expressed by no lag in acid-base titration in comparison with granular ion exchangers. The half-time of sorption by fibrous ion-exchangers is more than 20 times shorter⁷.

These features allow water treatment even in filtration through 10- or 20-mm filtering bed at a high flow velocity⁶. The use of thin-fiber close-packed fibrous ion exchangers considerably simplifies control of the permeability and hydrodynamic resistance of filtering beds to ensure the required conditions for water treatment.

All the tested fibrous sulfonic cation exchangers, irrespective of the bed height, are more efficient sorbents for preparation of deeply purified water than the granular resin.

The use of the filtering beds prepared from close-packed thin-fiber ion exchangers can be promising in development of small high-performance filtering units for deep water purifying. In water purification we can use the advantage of selectivity of chosen functional groups (e.g. for fast and specific sorption of highly toxic or radioactive pollutants like Hg, U, Cd) Further potential applications are as support of catalytically active metal ions or in biotechnology. In nuclear engineering we can decontaminate the surface selectively, treat small volumes of concentrated solutions or big volumes with low concentration of radioactive substances. We can utilize preconcentration of ions on the surface of nanofibrous ion exchangers in analytical chemistry (chromatography etc.).

REFERENCES

- [1] An, H., Shin, C., Chase, G. G., Ion exchanger using electrospun polystyrene nanofibers Journal of Membrane Science 2006, 283, 84-87.
- [2] Matsumoto, H., Wakamatsu, Y., Minagawa, M., Tanioka, A., Preparation of ion-exchange fiber fabrics by electrospray deposition. Journal of Colloid Interface Science 2006, 293, 143-150. I
- [3] Wakamatsu, Y., Matsumoto, H., Minagawa, M., Tanioka, A. Effect of ion-exchange nanofiber fabrics on water splitting in bipolar membrane. Journal of Colloid Interface Science 2006, 300, 442-445.

- [4] Shin, C., An, H., Chase, G. G., Comparison of ion exchange performance of polystyrene nanofiber cation exchanger and glass fibers coated with poly(styrene-co-divinylbenzene) *Chemical Engineering and Technology* 2006, 29, 364-367.
- [5] F. KUCERA and J. Jancar; Homogeneous and Heterogeneous Sulfonation of Polymers: A Review; *Polymer engineering and science*, May 1998, Vol. 38, No. 5.
- [6] V. S. Soldatov, A. A. Shunkevich, and V. V. Martsinkevich; Comparative Study of Water Softening with Granular and Fibrous Ion Exchangers; *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol. 74, No. 9, 2001. pp. 1477 – 1480.
- [7] <http://www.promion.kaluga.ru/>
- [8] Ramakrishna, S.; Fujihara, K.; Teo, W.; Lim, T.; Ma, Z.: An Introduction to Electrospinning and Nanofibers ISBN10: 9812564543 ISBN13: 06/01/2005
- [9] Gopal, R., Zuwei, M., Kaur, S., and Ramakrishna, S. Surface modification and application of functionalized polymer nanofibers. *Topics in Applied Physics 109 (Molecular Building Blocks for Nanotechnology)*, 72-91. 2007.
- [10] Shin Ch., Chase G.G.; Nanofibers from recycle waste expanded polystyrene using natural solvent; *Polymer bulletin* 2005, vol. 55, n°3, pp. 209-215.
- [11] Noguchi T. M., Myachita Y.I.H.; Watanabe; Method and apparatus for recycling styrene resin; Sony corporation; US 6169121; Jan.2, 2001.
- [12] N. A. Peppas, K.P.Staller; Friedel-Crafts crosslinking methods for polystyrene modification; *Polymer Bulletin* 8; p. 233 – 237; (1982)
- [13] F. P. Regas, C. J. Papadoyannis; Suspension crosslinking of polystyrene with friedel-crafts catalysts; *Polymer Bulletin* 3; p. 279 – 284; (1980)
- [14] Valkanas N. P., Vrekou V. D., Theodoropoulos A. G., Valkanas G. N., Konstantakopoulos I. C., Cross-linking regulators in one-step synthesis of macronet ion-exchangers. *Journal of Materials Science* 31 (18), 4831-4836 (1996).
- [15] Economy J., Dominguez L., Benak K., Polymeric ion exchange fibers; US 6706361 B1; Mar.16, 2004.
- [16] D'Agostino, Cooley G.E., Newton M., Bouchal K., Method for the preparation of cation exchange membranes doped with insoluble metal salts; Jan., 6, 1998. US 5705534.
- [17] www.elmarco.com

Ion exchange materials with antimicrobial properties

Jaromír Marek¹

¹*Technical University of Liberec, Studentská 2/1402, Liberec, 461 17, Czech Republic*

*Corresponding author's email: jaromir.marek@tul.cz

Presenting author's email address:

1st author's email address: jardikm@seznam.cz

Abstract

Polymers, biopolymers and resins containing quarternary ammonium groups exhibit antibacterial and antifungal properties. Strong base ion exchange resins in the granular form are mostly functionalized with the quarternary ammonium salts. It was approved that this groups especially when doped with iodide also exhibit antimicrobial properties. When heterogenous ion exchange membranes are being prepared by milling strong base ion exchange resin and mixing with inert binder by high temperature, it tends to degrade (by Hoffman elimination) the quarternary ammonium groups while creating weak base ion exchange material. Anion exchange membranes doped with silver are also described. This work compares antimicrobial properties of anion exchange membranes doped and non-doped in different environment (liquid and gas) and durability of the antimicrobial properties and the resistance against fouling.

Keywords: Ion exchange, antibacterial, antimicrobial, membranes, strong base exchangers, fouling

1. Introduction

The ion exchange membranes so as the other types of water treatment membranes suffer from fouling. The fouling includes anorganic and organic matter including microbiology. The growth of microbiology on the surface of membranes is the objective of this work. Ion exchange membranes represents heterogenous and homogenous membranes. Due to the charge of the membranes we can recognize cation and anion exchange membranes. This work is focused on heterogenous membranes especially anion exchange type. The reason is that anion exchange heterogenous membranes are being prepared from the strong anion exchange granular resin. This resin contains quarternary ammonium groups which are widely known for its antimicrobial properties. Current water treatment and air conditioning systems representing state-of-the-art in this technology use ion exchange based membranes. The membranes should also exhibit antimicrobial properties because of their durability in the system. Regarding preparation of membranes from the material with antimicrobial properties it can be expected that anion exchange type of membranes should exhibit these features. Despite these facts it does not happen – neither cation nor anion exchange membranes suffer from the fouling.. This work should make an overview of the behavior of the ion exchange materials and its treatment by preparation of the heterogenous membranes according to their antimicrobial properties and it should reveal the weak side of technological processes and describe possible solutions.

2. Microbiological characterization of ion exchange materials

2.1 Ion exchange materials doped with antimicrobial agents

In the past it was observed that materials consisting of ion exchange materials doped with iodide [1] or silver [2] clearly exhibited antimicrobial properties.

2.2 Anion exchange materials itself for disinfection

In this work it is analysed whether the ion exchange material itself exhibits antibacterial properties also.

Preparation of anion exchange heterogenous membranes and microbial characterization of used material reveals many important facts not related only with the antifouling process.

First step of preparation of heterogenous anion exchange membranes is milling the anion exchange granular resins. Commonly is being used strong base resin containing quarternary ammonium groups. As mentioned before, this groups exhibit antimicrobial properties so it is obvious that the powder should exhibit these properties also.

The above mentioned idea was characterised by the Cornell test. During the first 120 minutes the anion exchange milled material exhibited antimicrobial properties resulting in decreasing number of colonies of St.Gallinarum.

Table 1: Cornell test of anion exchange materials

Material	Contact time	Concentration of test bacteria	Additional dilution	CPU Number
Control₀	T ₀	10 ⁴ S.g./ml		394
	T30	10 ⁴ S.g./ml		362
	T60	10 ⁴ S.g./ml		275
	T120	10 ⁴ S.g./ml		335
	T240	10 ⁴ S.g./ml		301
Control₁	T30	10 ⁴ S.g./ml		> 2.10 ³
	T30	10 ⁴ S.g./ml	1:20	308
	T60	10 ⁴ S.g./ml		> 2.10 ³
	T60	10 ⁴ S.g./ml	1:20	282
	T120	10 ⁴ S.g./ml		811
	T120	10 ⁴ S.g./ml	1:20	49
	T240	10 ⁴ S.g./ml	1:20	732
Sample "a"	T30	10 ⁴ S.g./ml		Contamination
	T30	10 ⁴ S.g./ml	1:20	
	T60	10 ⁴ S.g./ml		
	T60	10 ⁴ S.g./ml	1:20	
	T120	10 ⁴ S.g./ml		
	T120	10 ⁴ S.g./ml	1:20	
	T240	10 ⁴ S.g./ml	1:20	
Sample "b"	T30	10 ⁴ S.g./ml		Contamination
	T30	10 ⁴ S.g./ml	1:20	
	T60	10 ⁴ S.g./ml		
	T60	10 ⁴ S.g./ml	1:20	
	T120	10 ⁴ S.g./ml		
	T120	10 ⁴ S.g./ml	1:20	
	T240	10 ⁴ S.g./ml	1:20	

Legend:

Control₀	bacterial suspension only
Control₁	Cation exchange membrane
Sample "a"	Anion exchange membrane
Sample "b"	duplicate of sample "a"
Contact time	contact time of material with bacterial suspension
CPU	Colony producing Units / ml
Contamination	very high proportion of contaminating bacteria
Test bacteria	Staphylococcus gallinarum CCM 3572

On the other hand anion exchange membrane did not showed any antimicrobial properties during first 2 hrs. This result would be explained as degradation of quarternary group during melting anion exchange powder with inert binder and supporting polyester textile at 130°C. Due to this fact the membranes were analysed by infrared spectroscopy. It should have approved the lack of the quarternary ammonium groups in the membrane. The results were suprising, in both – the anion exchange powder and ion exchange membrane it was detected quarternary ammonium groups. The stretching vibration of N-C at 3000 cm⁻¹, and then deform.vibration of N-(CH₃)₃⁺ at 1490, 1419 and 975 cm⁻¹ proves the presence of this strong base functional group.

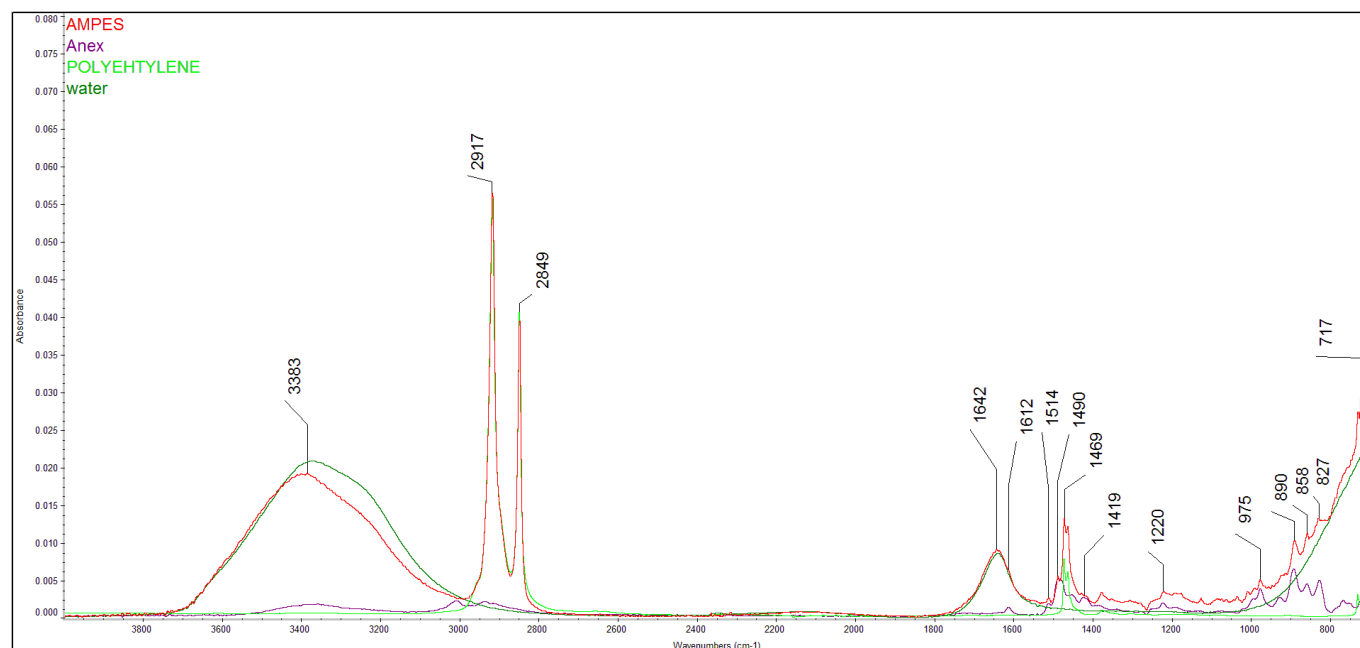


Fig.1: IR spectrum of anion exchange membrane (AMPES = anion exchange membrane, Anex = anion exchange powder, polyethylene = inert binder in membrane)

Nevertheless during next hours of Cornell test the anion exchange powder was also contaminated as the membrane. This was next unexpected fact showing that presence of this quarternary ammonium salt e.g. strong base group does not necessarrilly means the antimicrobial properties.

2.3 Cation exchange material

From the Cornell test it is also clearly visible that the cation exchange powder and cation exchange membrane both exhibit antimicrobial properties. This next surprising fact could be easily explained by the presence of strongly acidic sulfonic groups. After 120 minutes it was 49 colonies and after 240 minutes 35 colonies covering the surface of membrane. This result show strong antibacterial features of strongly acidic cation exchange membranes.

3. Conclusion

Despite of the expactations that strongly basic anion exchange materials should exhibit the antibacterial features due to presence of quarternary ammonium functional group it was observed that the bacterial colony grows easily on them. It was also expected that heterogenous anion exchange membranes prepared from the strongly basic anion exchange granules will suffer from the heat treatment followed by the loss of the desirable group (quarternary ammonium) by the Hoffman elimination but the membranes analysed by infrared spectroscopy proved the presence of this group while also did not exhibit the antimicrobial properties similarly as the raw material.

Surprisingly the most efficient antimicrobial properties exhibited strongly acidic cation exchange materials – both the granules and the membranes.

This fact can effectively be used in the future technologies including air conditioning and water treatment when utilizing only one type of membranes.

4. Acknowledgement

The authors wish to acknowledge the intergovernmental Chinese-Czech project called “Design and Structural Adjustment of Smart Thermoregulation Nanofibers and their Application” program reg. numb. LTACH-17014 (in the program „Interxcellence – interaction“ from Czech Ministry of Education) with Zhejiang Sci-tech University.

References

- [1] Polievkova E., Hubalek J., Krivcik J., Drbohlavova J., Ion exchange membrane with antimicrobial effect. In: EEA Grants: <https://www.ceitec.cz/e/f32955>
- [2] Taylor S.L., Fina L.R., Lambert J.L., New Water Disinfectant: an Insoluble Quaternary Ammonium Resin-Triiodide Combination that Releases Bactericide on Demand: *App. And Environm. Microbiology*, American Society for microbiology: November 1970 vol. 20 no. 5:720-722.

Shock electro dialysis using nanofibrous membranes

Jaromír Marek

Technical University of Liberec | Studentská 2 | 461 17 Liberec | Czech Republic

E-mail: jaromir.marek@tul.cz

ABSTRACT

Shock electro dialysis represents state-of-the-art in water desalination and purification. Technology based on the latest theories describing the behaviour of ion transport in water and membranes published by Nikonenko et al. was realized in laboratories of M.I.T. by Bazants group. Standard shock electro dialysis utilizes commercially available membranes while this work used nanofibrous ion exchange membranes prepared by Nanospider technology. The key feature enabling realization of shock electro dialysis process is porous media incorporated in the electro dialysis stack. Though nanofibrous membranes exhibit high porosity the promising results were expected. Results and discussion shows the basic comparison of standard and nanofibrous membranes used for this type of water treatment.

INTRODUCTION

The name of shock electro dialysis is derived from the theory of shock waves. This waves represent rapid change of one the physical or chemical values in any phenomena (explosion, lithotripsy etc.). When the shock wave passes through the environment, the energy does not change but the entrophy increases. In the case of water treatment shock wave means rapid change of density (concentration). The name electro dialysis was chosen because the main components for water treatment using shock waves utilize device and components analogical to that of standard electro dialysis.

THEORY

In standard electro dialysis there is a boundary layer closed to the surface of membranes. Boundary layer also represents limiting current. In the case of shock electro dialysis [1] the boundary layer is enhanced into the space between membranes so as it can be used as a source of desalinated water. This is shock wave passing through the solution inbetween the membranes [2]. So it is obvious we do not need repetitively alternating pair of anion and cation exchange membranes because the boundary layer is independent on the type of the membrane. So in this case we use set of cation exchange membranes. In the case of shock electro dialysis invented at M.I.T. these are Nafion membranes. The aim of this study was to use nanofibrous cation exchange membranes and also set of anion exchange nanofibrous membranes.

EXPERIMENT

Model solution was NaCl in concentration of 1 mM. Applied voltage (on Gamry potentiostat Reference 3000) was 3,5 V to achieve 0,1 mA. The surface of membranes and electrodes was 2 cm². The thickness of frit was 3 mm. The flow rate was maximally 0,1 ml/min. Commonly utilized membranes are nafion, backing is transparent polymethyl methacrylate.

The cation exchange nanofibrous membranes were prepared by Nanospider technology. Polymer matrix was polystyrene and functional group sulfonic.

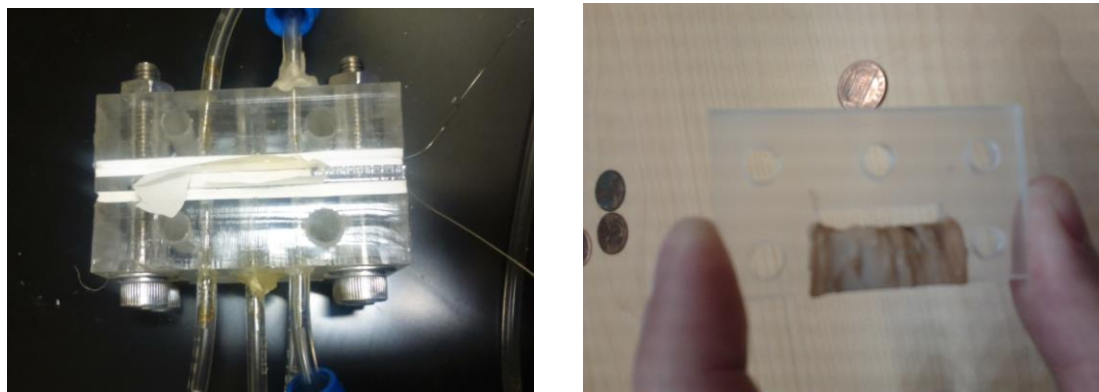
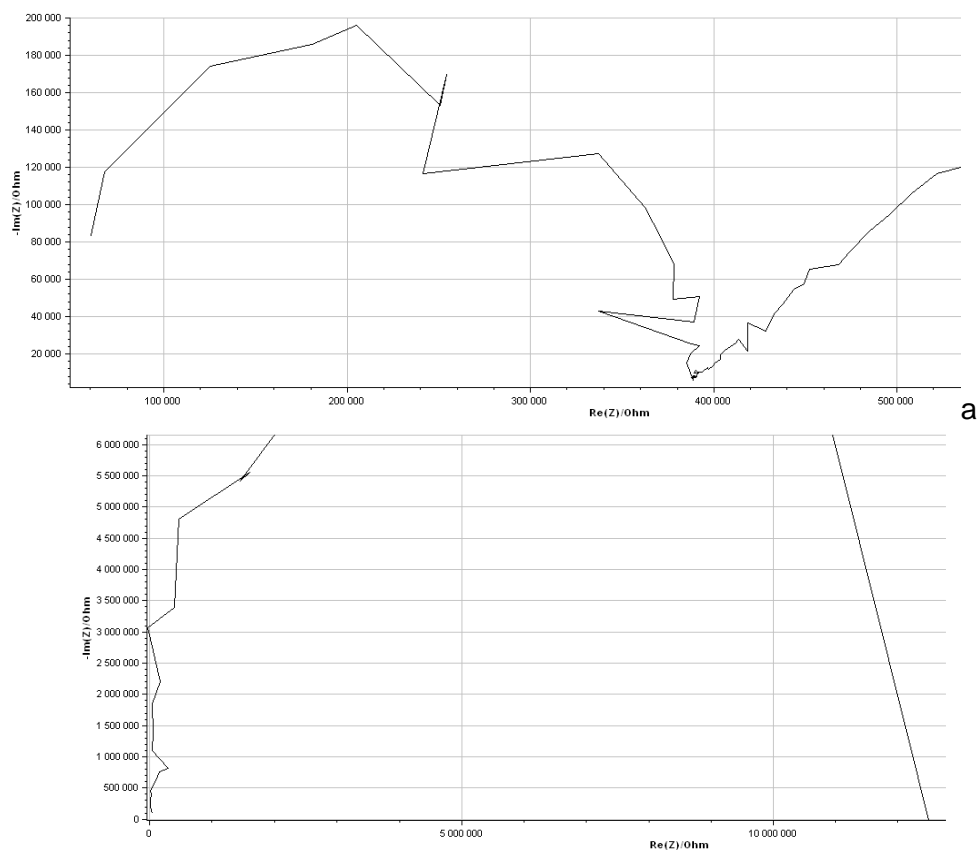


Fig. 1: Central part of shock electro dialysis modul covered by a) nanofibrous anion exchange membrane (left) b) nanofibrous cation exchange membrane (right)

DISCUSSION

The effectivity of nanofibrous membranes in shock electro dialysis modul was compared to standard nafion membranes by desalination process. The concentration in model solutions (1 mM NaCl) was measured by EIS (electrochemical impedance spectroscopy) because of low volume of the inlet and outlet solutions so conductometer could not been used (except diluting method).



b

Fig. 2: Reference sample a) 1mM NaCl (left) b) 0 mM NaCl (right) in deionized water plotted in Nyquist diagram (real vs. imaginary component of impedance)

For 1 mM NaCl solution in deionized water the real part of impedance was 400 kΩ. The method used for monitoring voltage and current was chronopotentiometry.

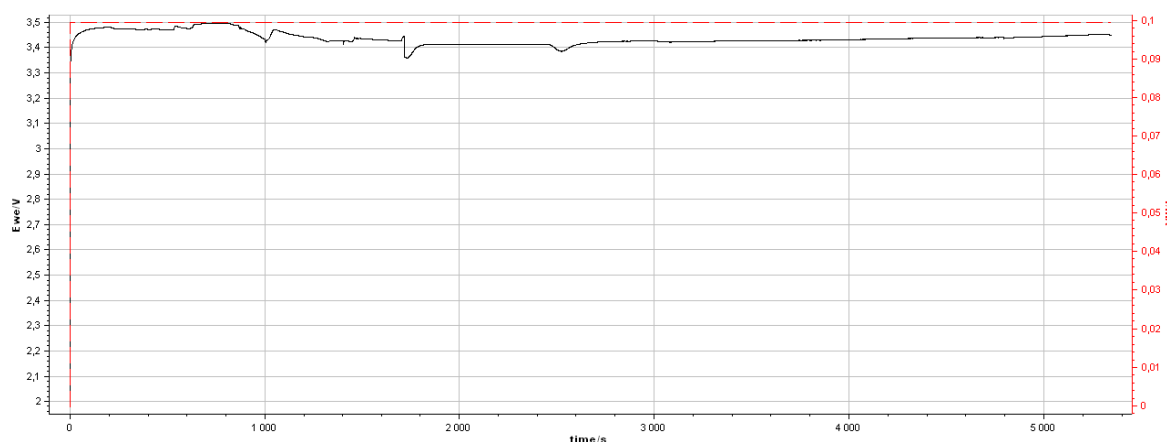


Fig. 3: Chronopotentiometry for 1 membrane pair in shock electro dialysis with nanofibrous cation exchange membranes.

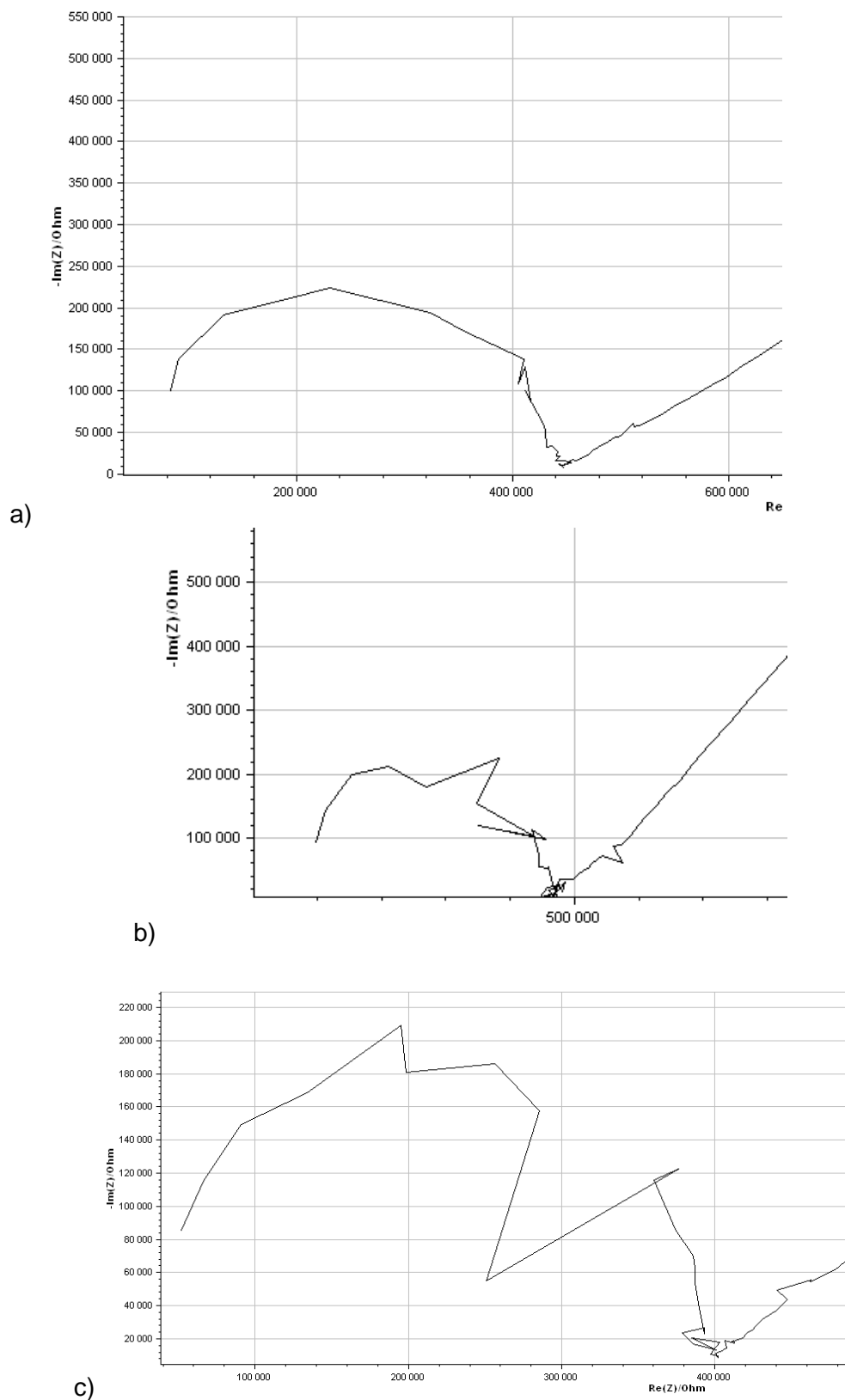


Fig. 4: EIS diagram of a) (left, top) nonfunctionalised polystyrene nanofibrous membranes, b) (right, top) anion exchange nanofibrous polystyrene membranes, c) cation exchange nanofibrous polystyrene membranes

Regarding impedance the best desalination in one-through shock electro dialysis process was maximally 20% (for anion exchange membranes) of salt rejection. For nonfunctionalized polystyrene membranes the desalination was 10% (rejected salts). And for cation exchange nanofibrous membranes there was not any change.

CONCLUSIONS

Functionalised nanofibrous membranes seems not to be ideal component for the process of shock electro dialysis. The main problem might be bad mechanical stability causing internal leaking between the chambers and mixing of diluate, concentrate and electrodes streams. The best desalination results were achieved by nanofibrous anion exchange polystyrene membranes but even these results may not differ from efficiency of standard electro dialysis.

ACKNOWLEDGMENTS

This research was realized by the support of Technological Agency of Czech Republic in project “Development of new materials and development of new methods of water treatment based on ion exchange membranes” (ref.n. TH02030889).

REFERENCES

1. A. Mani, T.A. Zangle, J.G. Santiago, On the propagation of concentration polarization from microchannel/nanochannel interfaces. Part I: analytical model and characteristic analysis, *Langmuir* 25 (2009) 3898–3908
2. V. Nikonenko, N. Pismenskaya, E. Belova, P. Sizat, P. Huguet, G. Pourcelly, C. Larchet, Intensive current transfer in membrane systems: modeling, mechanisms and application in electro dialysis, *Adv. Colloid Interface Sci.* 160 (2010) 101–123.

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

24357

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLUVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2012 - 25815**
(22) Přihlášeno: **26.03.2012**
(47) Zapsáno: **01.10.2012**

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:
B01J 47/08 (2006.01)
B01D 61/48 (2006.01)

(73) Majitel

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, CZ.
MemBrain s.r.o., Stráž pod Ralskem, CZ

(72) Puvodce.

Mališ Jakub Ing., Železný Brod, CZ
Bouzek Karel Prof. Dr. Ing., Kladno, CZ
Marek Jaromir Ing., Zásada, CZ

(54) Název užitého vzoru:

Iontovýměnné lože tvořené boxy z funkcionalizovaného mikrovlákna se směsnou ionexovou výplní

CZ 24357 U1

Iontovýměnné lože tvořené boxy z funkcionalizovaného mikrovlákna se směsnou ionexovou výplní

Oblast techniky

5 Technické řešení se týká iontovýměnného lože, jež je používáno v jednotkách pro elektrodeionizaci vodných roztoků. Membránový modul pro elektrodeionizaci je v diluátových komorách opatřen iontovýměnným materiálem, který má za úkol zlepšit transport iontů z jádra roztoku k povrchu membrán, zvýšit vodivost odsolovaného roztoku a na rozhraní katex/anex generovat H^+ a OH^- skupiny, které regenerují iontovýměnný materiál.

Dosavadní stav techniky

10 Diluátové komory membránových modulů používaných k separaci iontů z vodných roztoků jsou vyplněny iontovýměnným materiálem. V současné době je nejčastěji používán iontovýměnný materiál ve formě perliček o průměru 0,3 až 0,7 mm. Nevýhodou perličkových ionexů je gelová difuze, jež probíhá v materiálu ionexu. Vzhledem k faktu, že gelová difuze je nejpomalejší děj v popisovaném procesu iontové výměny, jedná se o řídicí děj. Z tohoto důvodu je snaha o použí-
15 vání perliček o co nejmenším průměru. Lože tvořené perličkovým ionexem vykazuje jistý hydrodynamický odpor, který roste spolu se snižujícím se průměrem jednotlivých perliček. Z hlediska hydrodynamického odporu je proto snaha o používání perliček s co největším průměrem, které však vykazují významnou gelovou difuzi. V průběhu provozu membránového modulu dochází k rozmývání směsného iontovýměnného lože na oblast s převahou anexu s nižší hustotou a katexu s vyšší hustotou. Další nevýhodou perličkových loží je nebezpečí vyplavování perliček z vlastní diluátové komory. Z tohoto důvodu je snaha o vývoj jiného iontovýměnného ionexu, který by řešil tyto problémy.

20 Problémy s rozplavováním a vyplavováním ionexu stejně jako problémy s hydrodynamickým odporem a gelovou difuzí se podařilo vyřešit použitím funkcionalizovaných mikrovláken. Tato mikrovlákna však mají v porovnání s perličkovým ionexem mnohem menší celkovou iontově výměnnou kapacitu na jednotku objemu.

V případě úpravy vody pro pitné účely je potřeba z vody odstranit jak anionty tak kationty. Pokud se jedná o úpravu vody pro energetické aplikace je potřeba z vody odstranit do vysokého stupně veškeré ionty a soli.

Podstata technického řešení

30 Problém s vyplavováním a rozplavováním lože tvořeného perličkovým ionexem se podařilo vyřešit umístěním perliček ionexu do boxů z funkcionalizovaného mikrovlákna. Jedná se o komerčně dostupné funkcionalizované mikrovlákno. Box vytvořený z funkcionalizovaného mikrovlákna vyplňuje diluátovou komoru po celé její šířce a výšce, ale ne po celé její délce. Boxy vytvořené z funkcionalizovaných mikrovláken typu katex i anex jsou vyplněny směsným ionexem ve formě perliček, který je tvořen jak ionexem typu anex, tak ionexem typu katex (mix-bead). Jednotlivé boxy funkcionalizovaných mikrovláken vyplněné směsným ionexem ve formě perliček jsou střídavě řazeny, tak aby vyplnily celou diluátovou komoru.

Objasnění výkresů

40 Obr. 1 - čelní pohled (nárys) diluátové komory s jednotlivými boxy z funkcionalizovaných mikrovláken s výplní tvořenou směsným ionexem ve formě perliček.

Obr. 2 - boční řez diluátovou komorou s jednotlivými boxy z funkcionalizovaných mikrovláken s výplní tvořenou směsným ionexem ve formě perliček.

Příklad uskutečnění technického řešení

Boxy tvořené funkcionalizovaným mikrovláknom typu katex 6 i anex 5 jsou vyplněny směsným ionexem ve formě perliček 7. Tyto boxy z funkcionalizovaného mikrovlákna typu anex 5 a katex 6 se směsnou ionexovou výplní ve formě perliček 7 jsou střídavě řazeny mezi rozdělovacími mřížkami 4 standardního komerčně dodávaného polymerního rámečku 2 s otvory 3 pro přívod a odvod kapaliny. Boxy z funkcionalizovaného mikrovlákna 6 a 5 vyplněné směsným ionexem ve formě perliček 7 v polymerním rámečku 2 s rozdělovacími mřížkami 4 jsou umístěny mezi iontovýmenné membrány 1.

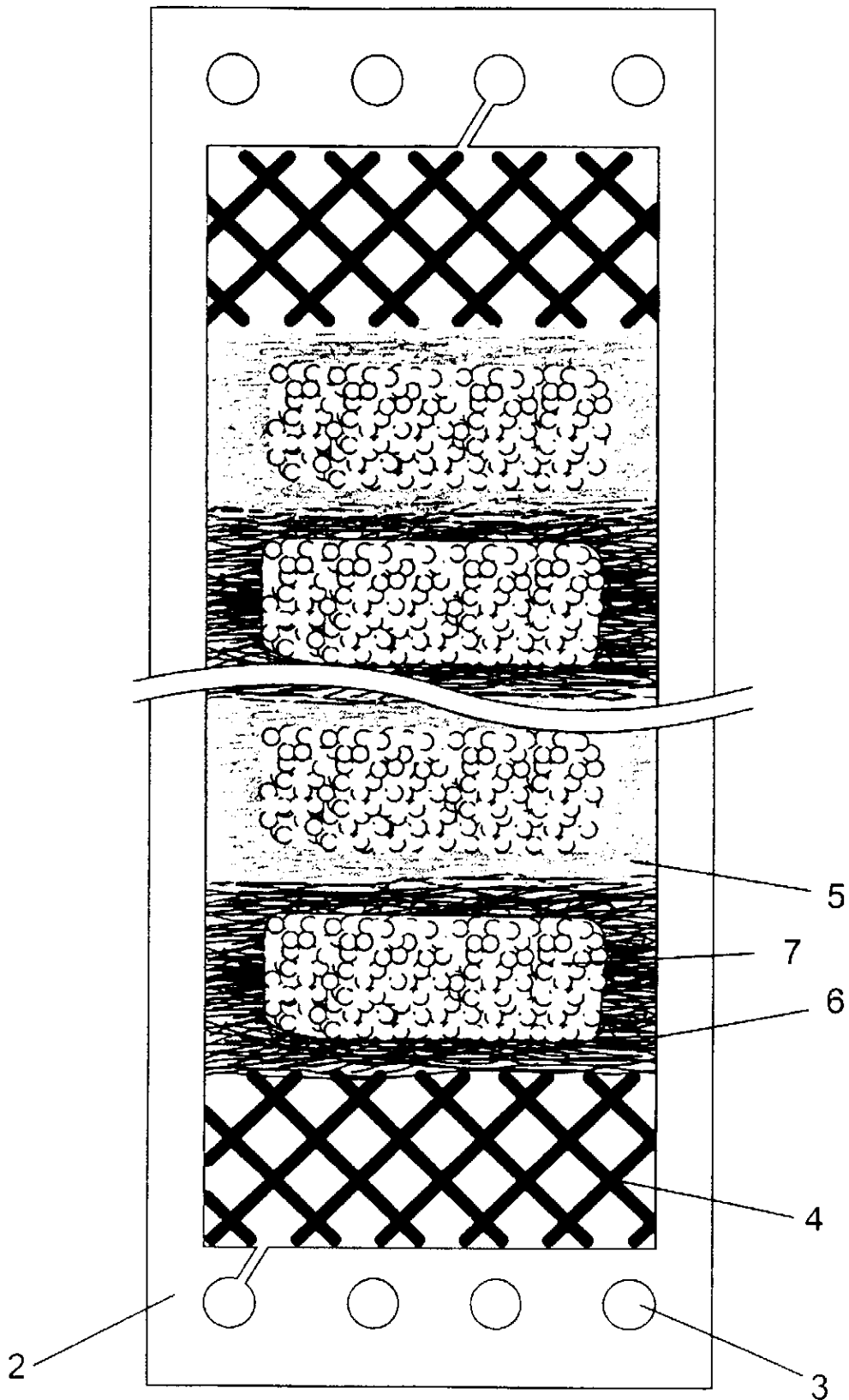
Průmyslová využitelnost

Iontovýmienné lože tvořené boxy z funkcionalizovaného mikrovlákna se směsnou ionexovou výplní lze s výhodou použít v membránových modulech pro elektrodialýzu, jež jsou určeny pro odsolování roztoků do vysokého stupně. Nulová gelová difuze na funkcionalizovaném mikrovláknu zajišťuje extrémní rychlost probíhajících iontovýmienných dějů. Použití iontovýmienného materiálu ve formě perliček umožňuje odsolení do vysokého stupně. Umístění ionexu ve formě perliček do boxů z funkcionalizovaného mikrovlákna zabraňuje vyplavování jednotlivých perliček katexu a anexu z lože. Vzhledem k faktu, že diluátová komora je opatřena několika boxy, nedochází k výraznějšímu rozplavování směsného lože ionexu ve formě perliček. Skutečnost, že materiál rámečku i vlastní část lože tvořená perličkovým ionexem je hydrodynamicky propustná, má za následek zvýšení intenzity promíchávání roztoku. Na rozhraní katex/anex může docházet k rozkladu vody na H^+ a OH^- ionty, které dále regenerují jednotlivé složky ionexového lože. Volbou rozdílných typů funkcionalizovaných mikrovláken může docházet k rozkladu vody jak na rozhraní perlička/perlička, tak na rozhraní mikrovlákno/perlička a dokonce i na rozhraní mikrovlákno/mikrovlákno. Tuto technologii tak lze s úspěchem použít v procesech úpravy pitné vody, vody pro energetické aplikace, výrobu polovodičů, farmakochemii, nebo odstraňování nežádoucích solí z důlních vod.

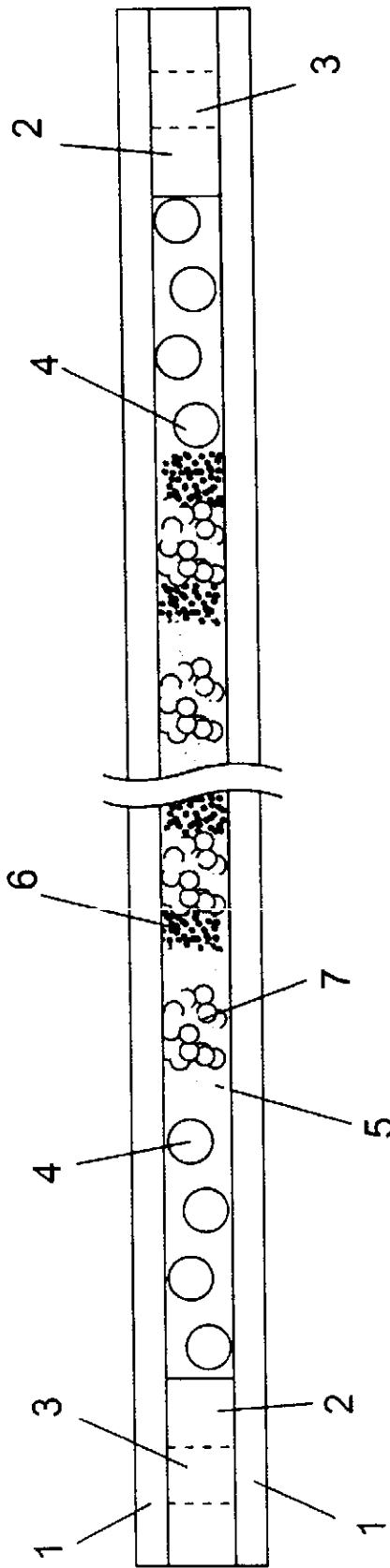
N Á R O K Y N A O C H R A N U

1. Iontovýmienné lože, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že boxy funkcionalizovaného mikrovlákna (5, 6) jsou střídavě umístěny do polymerního rámečku (2) s přívodními a odvodními otvory (3) a rozdělovací mřížkou (4).
- 30 2. Iontovýmienné lože podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že boxy funkcionalizovaného mikrovlákna typu katex (6) i anex (5) jsou vyplněny směsným ionexem ve formě perliček (7).
- 35 3. Iontovýmienné lože podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že polymerní rámeček (2) s boxy z funkcionalizovaného mikrovlákna (5, 6) vyplněné směsným ionexem ve formě perliček (7) je umístěný mezi dvě iontovýmienné membrány (1).

2 výkresy



OBR. 1



OBR. 2

Konec dokumentu

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

24358

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.

B01J 47/08 (2006.01)

B01D 61/48 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRUMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2012 - 25816**

(22) Přihlášeno: **26.03.2012**

(47) Zapsáno: **01.10.2012**

(73) Majitel:

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, CZ
MemBrain s.r.o., Stráž pod Ralskem, CZ

(72) Puvodce:

Mališ Jakub Ing., Železný Brod, CZ
Bouzek Karel Prof. Dr. Ing., Kladno, CZ
Marek Jaromír Ing., Zásada, CZ

(54) Název užitého vzoru.

Iontovýmienné lože tvořené boxy z funkcionalizovaného mikrovlákna se směsnou ionexovou výplní a předřazeným funkcionalizovaným nanovláknem fixovaným na nosné mřížce

CZ 24358 U1

Iontovýměnné lože tvořené boxy z funkcionalizovaného mikrovlákna se směsnou ionexovou výplní a předřazeným funkcionalizovaným nanovláknem fixovaným na nosné mřížce

Oblast techniky

5 Technické řešení se týká iontovýměnného lože, jež je používáno v jednotkách pro elektrodeionizaci vodných roztoků. Membránový modul pro elektrodeionizaci je v diluátových komorách opatřen iontovýměnným materiálem, který má za úkol zlepšit transport iontů z jádra roztoku k povrchu membrán, zvýšit vodivost odsolovaného roztoku a na rozhraní katex/anex generovat H^+ a OH^- skupiny, které regenerují iontovýměnný materiál.

Dosavadní stav techniky

10 Diluátové komory membránových modulů používaných k separaci iontů z vodných roztoků jsou vyplněny iontovýměnným materiálem. V současné době je nejčastěji používán iontovýměnný materiál ve formě perliček o průměru 0,3 až 0,7 mm. Nevýhodou perličkových ionexů je gelová difuze, jež probíhá v materiálu ionexu. Vzhledem k faktu, že gelová difuze je nejpomalejší děj v popisovaném procesu iontové výměny, tak se jedná o řídicí děje. Z tohoto důvodu je snaha o používání perliček o co nejmenším průměru. Lože tvořené perličkovým ionexem vykazuje jistý hydrodynamický odpor, který roste spolu se snižujícím se průměrem jednotlivých perliček. Z hlediska hydrodynamického odporu, je proto snaha o používání perliček s co největším průměrem, které však vykazují významnou gelovou difuzi. V průběhu provozu membránového modulu dochází k rozmývání směsného iontovýměnného lože na oblast s převahou anexu s nižší hustotou a katexu s vyšší hustotou. Další nevýhodou perličkových loží je nebezpečí vyplavování perliček z vlastní diluátové komory. Z tohoto důvodu je snaha o vývoj jiného iontovýměnného ionexu, který by řešil tyto problémy. Problémy s rozplavováním a vyplavováním ionexu stejně jako problémy s hydrodynamickým odporem a gelovou difuzí se podařilo vyřešit použitím funkcionalizovaných mikrovláken. Tato mikrovlákna však mají v porovnání s perličkovým ionexem mnohem menší celkovou iontově výměnnou kapacitu na jednotku objemu. Jednou z cest jak zvýšit celkovou iontově výměnnou kapacitu na jednotku objemu při zachování výhod funkcionalizovaných mikrovláken, je použití funkcionalizovaných nanovláken. Funkcionalizovaná nanovláknata vykazují vyšší celkovou iontově výměnnou kapacitu na jednotku objemu než funkcionalizovaná mikrovlákna. Nedochozí u nich k rozplavování a vymývání iontově výměnného materiálu z diluátových komor. Funkcionalizovaná nanovláknata jsou dodávána ve formě netkané textilie. Nevýhodou netkané textilie z funkcionalizovaných nanovláken je její nízká mechanická pevnost. Při volném uložení do diluátových komor dochází k jejímu unášení protékajícím roztokem a následnému zachycení na síťce rozdělovačů. Vzniklá vrstva vykazuje vysoký hydrodynamický odpor.

35 V případě úpravy vody pro pitné účely je potřeba z vody odstranit jak anionty, tak kationty. Pokud se jedná o úpravu vody pro energetické aplikace je potřeba z vody odstranit do vysokého stupně veškeré ionty a soli.

Podstata technického řešení

40 Problém s vyplavováním a rozplavováním lože tvořeného perličkovým ionexem se podařilo vyřešit umístěním perliček ionexu do boxů z funkcionalizovaného mikrovlákna. Jedná se o komerčně dostupné funkcionalizované mikrovlákno. Box vytvořený z funkcionalizovaného mikrovlákna vyplňuje diluátovou komoru po celé její šířce a výšce, ale ne po celé její délce. Boxy vytvořené z funkcionalizovaných mikrovláken typu katex i anex jsou vyplněny směsným ionexem ve formě perliček, který je tvořen jak ionexem typu anex tak ionexem typu katex (mixbead).

45 Jednotlivé boxy funkcionalizovaných mikrovláken vyplněné směsným ionexem ve formě perliček jsou střídavě řazeny, tak aby vyplnily část diluátové komory. Zbývající objem diluátové komory je vyplněn netkanou textilií z funkcionalizovaných nanovláken, jež jsou z důvodu nízké mechanické pevnosti fixovány na nosné mřížky. Tyto mřížky jsou vyrobeny z polyethylenu PE.

nebo polyethyltereftalátu PET. Mřížky jsou přiřiznuty na rozměr diluátové komory. Na přiřiznuté mřížky je navinuta netkaná textilie z funkcionalizovaných nanovláken. Vzniklý blok polymerní mřížky omotané netkanou textilií z funkcionalizovaných nanovláken je následně vložen do zbývající volné části diluátové komory.

5 Objasnění výkresů

Obr. 1 - čelní pohled (nárýs) diluátové komory s jednotlivými boxy z funkcionalizovaných mikrovláken s výplní tvořenou směsným ionexem ve formě perliček a předřazeným funkcionalizovaným nanovláknem fixovaným na nosné mřížce.

10 Obr. 2 - boční řez diluátovou komorou s jednotlivými boxy z funkcionalizovaných mikrovláken s výplní tvořenou směsným ionexem ve formě perliček a předřazeným funkcionalizovaným nanovláknem fixovaným na nosné mřížce.

Příklad uskutečnění technického řešení

15 Boxy tvořené funkcionalizovaným mikrovláknem typu katex 6 i anex 5 jsou vyplněny směsným ionexem ve formě perliček 7. Tyto boxy z funkcionalizovaného mikrovlákna typu anex 5 a katex 6 se směsnou ionexovou výplní ve formě perliček 7 jsou střídavě řazeny do části prostoru mezi rozdělovacími mřížkami 4 standardního komerčně dodávaného polymerního rámečku 2 s otvory 3 pro přívod a odvod kapaliny. Zbývající prostor mezi rozdělovacími mřížkami 4 je vyplněn nosnými mřížkami 9, jež jsou opatřeny netkanou textilií z funkcionalizovaného nanovláknem 8. Boxy z funkcionalizovaného mikrovlákna 6 a 5 vyplněné směsným ionexem ve formě perliček 7, spolu s nosnými mřížkami 9 opatřenými funkcionalizovaným nanovláknem 8, v polymerním rámečku 2 s rozdělovacími mřížkami 4 jsou umístěny mezi iontovýmenné membrány 1.

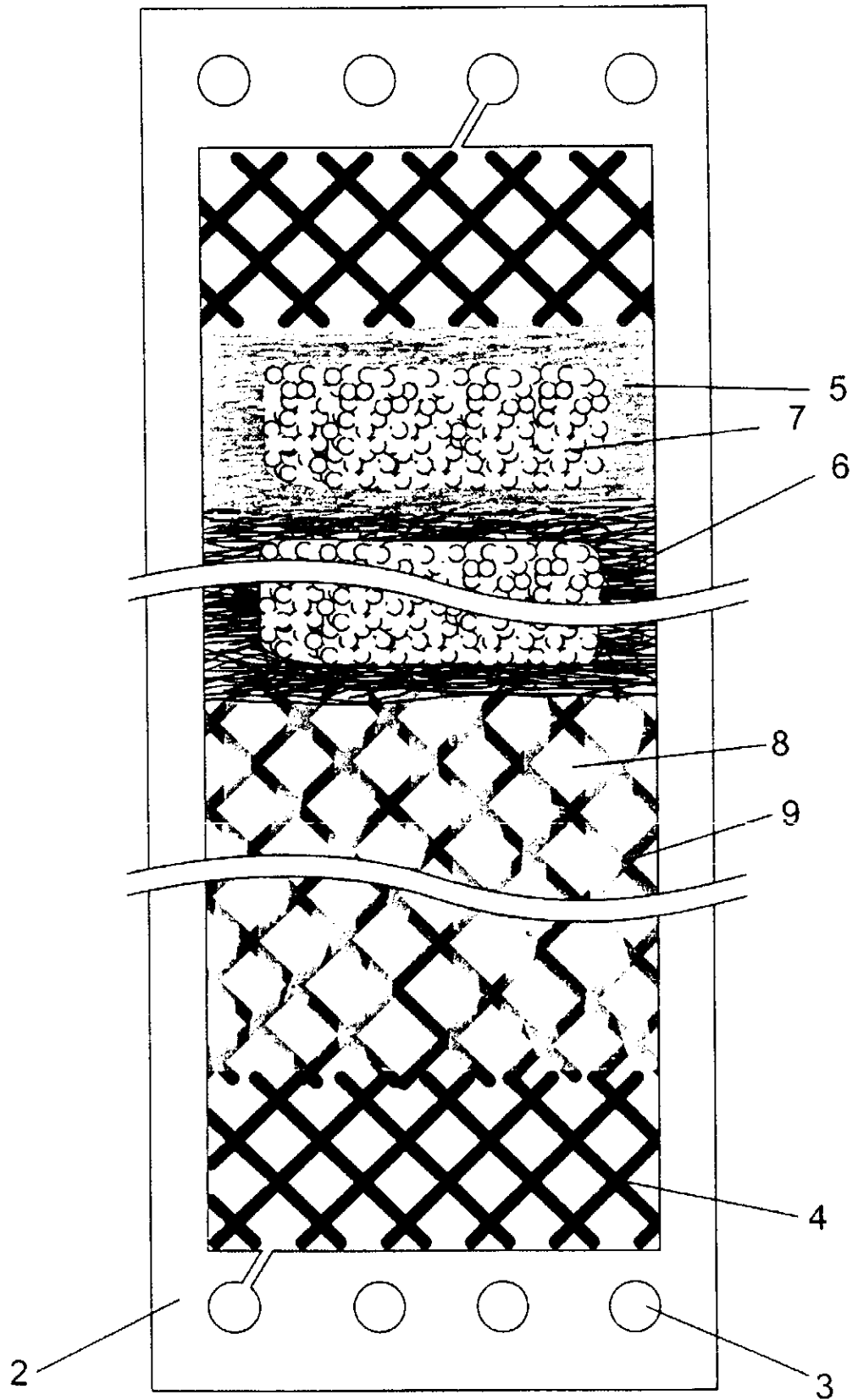
Průmyslová využitelnost

25 Iontovýmenné lože tvořené boxy z funkcionalizovaného mikrovlákna se směsnou ionexovou výplní a předřazeným funkcionalizovaným nanovláknem fixovaným na nosné mřížce lze s výhodou použít v membránových modulech pro elektrodialýzu, jež jsou určeny pro odsolování velkých objemů roztoků do vysokého stupně. Nulová gelová difuze na funkcionalizovaném mikrovlákně zajišťuje extrémní rychlost probíhajících iontovýmenných dějů. Použití iontovýmenného materiálu ve formě perliček umožňuje odsolení do vysokého stupně. Umístění ionexu ve formě perliček do boxů z funkcionalizovaného mikrovlákna zabraňuje vyplavování jednotlivých perliček katexu a anexu z lože. Vzhledem k faktu, že diluátová komora je opatřena několika boxy, nedochází k výraznějšímu rozplavování směsného lože ionexu ve formě perliček. Skutečnost, že materiál rámečku i vlastní část lože tvořená perličkovým ionexem je hydrodynamicky propustná, má za následek zvýšení intenzity promíchávání roztoku. Na rozhraní katex/anex může docházet k rozkladu vody na H^+ a OH^- ionty, které dále regenerují jednotlivé složky ionexového lože. Volbou rozdílných typů funkcionalizovaných mikrovláken může docházet k rozkladu vody jak na rozhraní perlička/perlička tak na rozhraní mikrovlákno/perlička, a dokonce i na rozhraní mikrovlákno/mikrovlákno. Fixace na planárních polymerních mřížkách významně zvyšuje dobu styku roztoku s iontovýmenným materiálem a umožňuje tak vyšší stupeň odsolení v průběhu jednoho průchodu modulem. Skutečnost, že jako opora je použita polymerní mřížka se zvlněným povrchem, má za následek zvýšení intenzity promíchávání roztoku. Natažení netkané textilie tvořené iontovýmenným nanovláknem na polymerní mřížku má za následek výrazné snížení hydrodynamického odporu iontovýmenného lože. Tuto technologii tak lze s úspěchem použít v procesech úpravy pitné vody, vody pro energetické aplikace, výrobu polovodičů, farmakochemii nebo odstraňování nežádoucích solí z důlních vod.

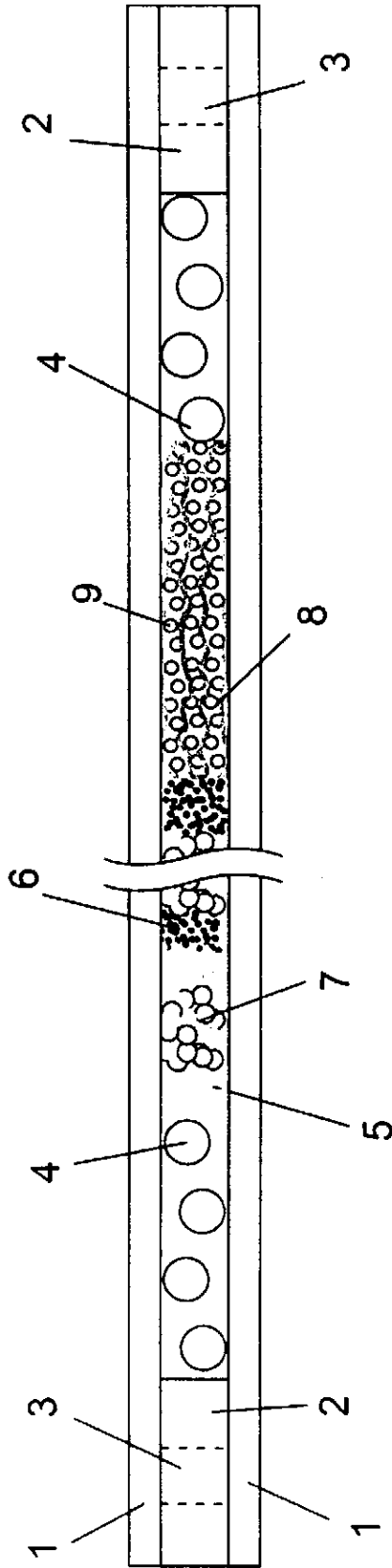
NÁROKY NA OCHRANU

- 5 1. Iontovýmienné lože, **vyznačující se tím**, že boxy funkcionalizovaného mikrovlákna (5, 6) jsou střídavě umístěny v části prostoru mezi rozdělovací mřížkou (4) polymerního rámečku (2) s přívodními a odvodními otvory (3), kdy zbývající prostor mezi rozdělovacími mřížkami (4) je vyplněn nosnou mřížkou (9).
2. Iontovýmienné lože podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že nosná mřížka (9) je opatřena netkanou textilií z funkcionalizovaného nanovlákna (8).
3. Iontovýmienné lože podle některého z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že nosná mřížka (9) je vyrobena z polyethylenu nebo z polyethylentereftalátu.
- 10 4. Iontovýmienné lože podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že boxy funkcionalizovaného mikrovlákna typu katex (6) i anex (5) jsou vyplněny směsným ionexem ve formě perliček (7).
- 15 5. Iontovýmienné lože podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že polymerní rámeček (2) s boxy z funkcionalizovaného mikrovlákna (5, 6) vyplněnými směsným ionexem ve formě perliček (7) a polymerní mřížkou (9) s netkanou textilií z funkcionalizovaného nanovlákna (8) je umístěn mezi dvě iontovýmienné membrány (1).

2 výkresy



OBR. 1



OBR. 2

Konec dokumentu

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

24359

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

B01J 47/08 (2006.01)

B01D 61/48 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLUVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2012 - 25817**

(22) Přihlášeno: **26.03.2012**

(47) Zapsáno: **01.10.2012**

(73) Majitel:

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, CZ
MemBrain s.r.o., Stráž pod Ralskem, CZ

(72) Puvodce:

Mališ Jakub Ing., Železný Brod, CZ
Bouzek Karel Prof. Dr. Ing., Kladno, CZ
Marck Jaromír Ing., Zásada, CZ

(54) Název užitného vzoru:

Iontovýměnné lože tvořené boxy z funkcionalizovaného mikrovlákna s ionexovou výplní s opačným nábojem

CZ 24359 U1

Iontovýměnné lože tvořené boxy z funkcionalizovaného mikrovlákna s ionexovou výplní s opačným nábojem

Oblast techniky

5 Technické řešení se týká iontovýměnného lože, jež je používáno v jednotkách pro elektrodeionizaci vodných roztoků. Membránový modul pro elektrodeionizaci je v diluátových komorách opatřen iontovýměnným materiálem, který má za úkol zlepšit transport iontů z jádra roztoku k povrchu membrán, zvýšit vodivost odsolovaného roztoku a na rozhraní katex/anex generovat H^+ a OH^- skupiny, které regenerují iontovýměnný materiál.

Dosavadní stav techniky

10 Diluátové komory membránových modulů používaných k separaci iontů z vodných roztoků jsou vyplněny iontovýměnným materiálem. V současné době je nejčastěji používán iontovýměnný materiál ve formě perliček o průměru 0,3 až 0,7 mm. Nevýhodou perličkových ionexů je gelová difuze, jež probíhá v materiálu ionexu. Vzhledem k faktu, že gelová difuze je nejpomalejší děj v popisovaném procesu iontové výměny, lze ji označit i jako řídicí děj. Z tohoto důvodu je snaha o
15 používání perliček s co nejmenším průměrem. Lože tvořené perličkovým ionexem vykazuje jistý hydrodynamický odpor, který roste spolu se snižujícím se průměrem jednotlivých perliček. Z hlediska hydrodynamického odporu tak je snaha o používání perliček s co největším průměrem, které však vykazují významnou gelovou difuzi. V průběhu provozu membránového modulu dochází k rozplavování směsného iontovýměnného lože na oblast s převahou anexu s nižší hustotou
20 a katexu s vyšší hustotou. Další nevýhodou perličkových loží je nebezpečí vyplavování perliček z vlastní diluátové komory. Z tohoto důvodu je snaha o vývoj jiného iontovýměnného ionexu, který by řešil tyto problémy. Problémy s rozplavováním a vyplavováním ionexu stejně jako problémy s hydrodynamickým odporem a gelovou difuzí se podařilo vyřešit použitím funkcionalizovaných mikrovláken. Tato mikrovlákna však mají v porovnání s perličkovým ionexem mnohem
25 menší celkovou iontově výměnnou kapacitu na jednotku objemu.

V případě úpravy vody pro pitné účely je potřeba z vody odstranit jak anionty tak kationty. Pokud se jedná o úpravu vody pro energetické aplikace je potřeba z vody odstranit veškeré ionty a soli.

Podstata technického řešení

30 Problém s vyplavováním lože tvořeného perličkovým ionexem se podařilo vyřešit umístěním perliček ionexu do boxů z funkcionalizovaného mikrovlákna. Jedná se o komerčně dostupné funkcionalizované mikrovlákno. Box vytvořený z funkcionalizovaného mikrovlákna vyplňuje diluátovou komoru po celé její šířce a výšce, ale ne po celé její délce. Box vytvořený z funkcionalizovaného mikrovlákna typu katex je vyplněn ionexem ve formě perliček typu anex. Box vytvořený z funkcionalizovaného mikrovlákna typu anex je vyplněn ionexem ve formě perliček
35 typu katex. Jednotlivé boxy funkcionalizovaných mikrovláken vyplněné ionexem ve formě perliček jsou střídavě řazeny, tak aby vyplnily celou diluátovou komoru.

Objasnění výkresů

40 Obr. 1 - čelní pohled (nárys) diluátové komory s jednotlivými boxy z funkcionalizovaných mikrovláken s výplní tvořenou ionexem ve formě perliček.

Obr. 2 - boční řez diluátovou komorou s jednotlivými boxy z funkcionalizovaných mikrovláken s výplní tvořenou ionexem ve formě perliček.

Příklad uskutečnění technického řešení

Boxy tvořené funkcionalizovaným mikrovláknem typu anex 5 jsou vyplněny ionexem ve formě perliček typu katex 6. Boxy tvořené funkcionalizovaným mikrovláknem typu katex 7 jsou vyplněny ionexem ve formě perliček typu anex 8. Tyto boxy z funkcionalizovaného mikrovlákna typu anex 5 a katex 7 s ionexovou výplní ve formě perliček typu katex 6 a anex 8 jsou střídavě řazeny mezi rozdělovacími mřížkami 4 standardního komerčně dodávaného polymerního rámečku 2 s otvory 3 pro přívod a odvod kapaliny. Boxy z funkcionalizovaného mikrovlákna 5 a 7 vyplněné ionexem ve formě perliček 6 a 8 v polymerním rámečku 2 s rozdělovacími mřížkami 4 jsou umístěny mezi iontovýmenné membrány 1.

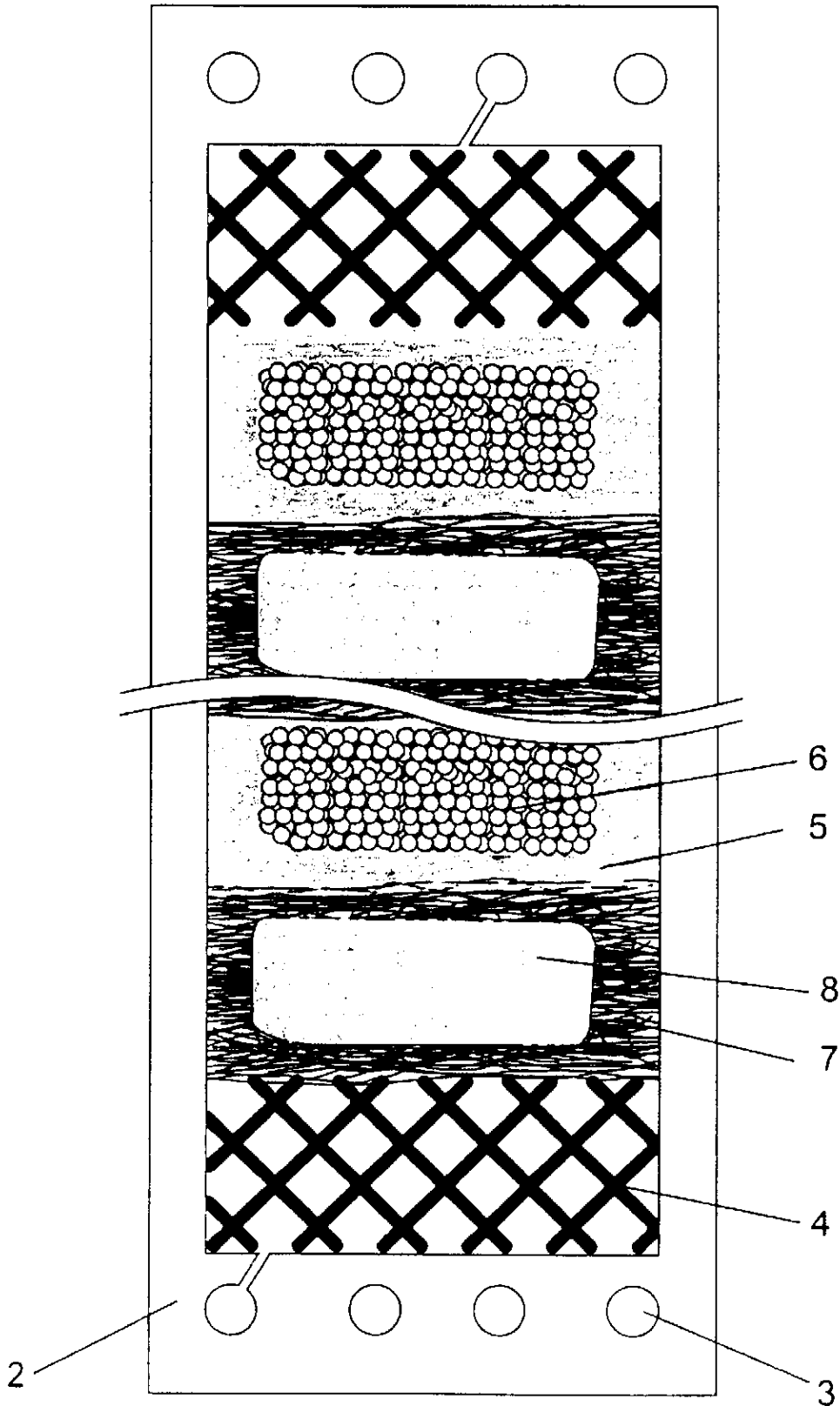
10 Průmyslová využitelnost

Ionťovýmenné lože tvořené boxy z funkcionalizovaného mikrovlákna s ionexovou výplní s opačným nábojem lze s výhodou použít v membránových modulech pro elektrodiályzu, jež jsou určeny pro odsolování roztoků do vysokého stupně. Nulová gelová difuze na funkcionalizovaném mikrovlákně zajišťuje extrémní rychlost probíhajícíich ionťovýmenných dějů. Použití ionťovýmenného materiálu ve formě perliček umožňuje odsolení do vysokého stupně. Umístění ionexu ve formě perliček do boxů z funkcionalizovaného mikrovlákna zabraňuje vyplavování jednotlivých perliček katexu a anexu z lože. Skutečnost, že materiál rámečku i vlastní část lože tvořená perličkovým ionexem je hydrodynamicky propustná, má za následek zvýšení intenzity promíchávání roztoku. Na rozhraní katex/anex může docházet k rozkladu vody na H^+ a OH^- ionty, které dále regenerují jednotlivé složky ionexového lože. Volbou vhodné výplně ionexu ve formě perliček lze dosáhnout přednostního odstranění některých ionťů z roztoků. V případě úpravy vody pro pitné účely, tak lze selektivně odstranit z roztoku NO_3^- , NO_2^- nebo SO_4^{2-} při zachování koncentrací HCO_3^- a CO_3^{2-} . Tuto technologii tak lze s úspěchem použít v procesech úpravy pitné vody, vody pro energetické aplikace, výrobu polovodičů, farmakochemii, nebo odstraňování nežádoucích solí z důlních vod.

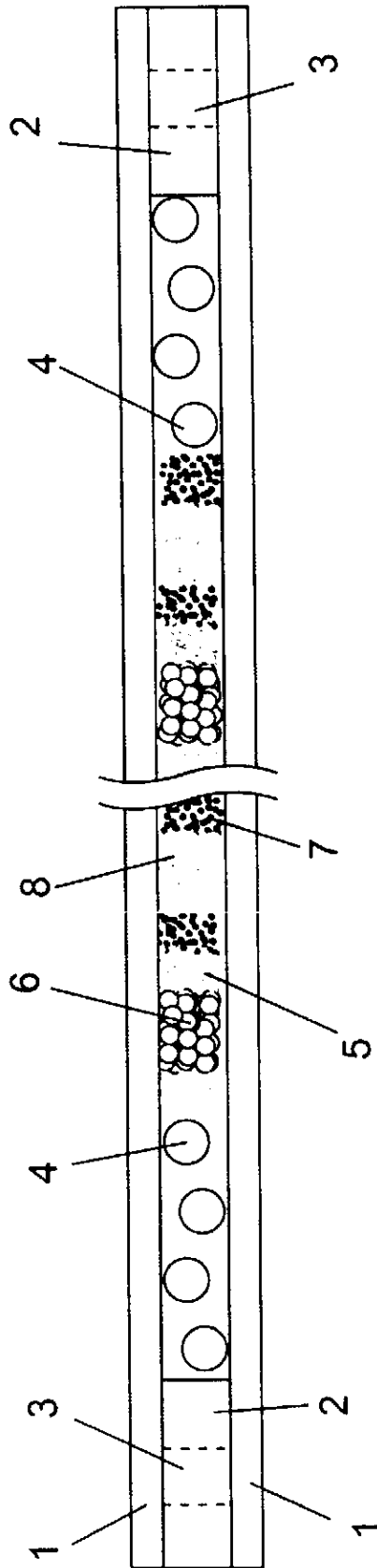
N Á R O K Y N A O C H R A N U

1. Ionťovýmenné lože, **vyznačující se tím**, že boxy funkcionalizovaného mikrovlákna (5, 7) jsou střídavě umístěny do polymerního rámečku (2) s přívodními a odvodními otvory (3) a rozdělovací mřížkou (4).
- 30 2. Ionťovýmenné lože podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že box funkcionalizovaného mikrovlákna typu katex (7) je vyplněn ionexem ve formě perliček typu anex (8).
3. Ionťovýmenné lože podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že box funkcionalizovaného mikrovlákna typu anex (5) je vyplněn ionexem ve formě perliček typu katex (6).
- 35 4. Ionťovýmenné lože podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že polymerní rámeček (2) s boxy z funkcionalizovaného mikrovlákna (5, 7) vyplněné ionexem ve formě perliček (6, 8) je umístěn mezi dvě ionťovýmenné membrány (1).

2 výkresy



OBR. 1



OBR. 2

Konec dokumentu

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

24360

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

B01J 47/08 (2006.01)

B01D 61/48 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLUVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2012 - 25818**

(22) Přihlášeno: **26.03.2012**

(47) Zapsáno: **01.10.2012**

(73) Majitel:

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, CZ
MemBrain s.r.o., Stráž pod Ralskem, CZ

(72) Původce:

Mališ Jakub Ing., Železný Brod, CZ
Bouzek Karel Prof. Dr. Ing., Kladno, CZ
Marek Jaromír Ing., Zásada, CZ

(54) Název užitečného vzoru:

Ionověměnné lože tvořené boxy z funkcionalizovaného mikrovlákna s ionexovou výplní se shodným nábojem

CZ 24360 U1

Iontovýmienné lože tvořené boxy z funkcionalizovaného mikrovlákna s ionexovou výplní se shodným nábojem

Oblast techniky

5 Technické řešení se týká iontovýmienného lože jenž je používáno v jednotkách pro elektrodeionizaci vodných roztoků. Membránový modul pro elektrodeionizaci je v diluátových komorách opatřen iontovýmienným materiálem, který má za úkol zlepšit transport iontů z jádra roztoku k povrchu membrán, zvýšit vodivost odsolovaného roztoku a na rozhraní katex/anex generovat H^+ a OH^- skupiny, které regenerují iontovýmienný materiál.

Dosavadní stav techniky

10 Diluátové komory membránových modulů používaných k separaci iontů z vodných roztoků jsou vyplněny iontovýmienným materiálem. V současné době je nejčastěji používán iontovýmienný materiál ve formě perliček o průměru 0,3 až 0,7 mm. Nevýhodou perličkových ionexů je gelová difuze, jež probíhá v materiálu ionexu. Vzhledem k taktu, že gelová difuze je nejpomalejší děj v popisovaném procesu iontové výměny, tak je i dějem řídicím. Z tohoto důvodu je snaha o použí-
 15 vání perliček o co nejmenším průměru. Lože tvořené perličkovým ionexem vykazuje jistý hydrodynamický odpor, který roste spolu se snižujícím se průměrem jednotlivých perliček. Z hlediska hydrodynamického odporu tak je snaha o používání perliček s co největším průměrem, které však vykazují významnou gelovou difuzi. V průběhu provozu membránového modulu dochází k rozmývání směsného iontovýmienného lože na oblast s převahou anexu s nižší hustotou a katexu s vyšší hustotou. Další nevýhodou perličkových loží je nebezpečí vyplavování perliček z vlastní diluátové komory. Z tohoto důvodu je snaha o vývoj jiného iontovýmienného ionexu, který by řešil tyto problémy. Problémy s rozplavováním a vyplavováním ionexu stejně jako problémy s hydrodynamickým odporem a gelovou difuzí se podařilo vyřešit použitím funkcionalizovaných mikrovláken. Tato mikrovlákna však mají v porovnání s perličkovým ionexem mnohem menší
 20 celkovou iontově výměnnou kapacitu na jednotku objemu. V případě kyselých důlních výluhů obsahujících mědnaté, zinečnaté nebo nikelnaté ionty jsou používány specifické iontovýmienné materiály tvořené pouze ionexy se zápornou funkční skupinou (katex).

Podstata technického řešení

30 Problém s vyplavováním lože tvořeného perličkovým ionexem se podařilo vyřešit umístěním perliček ionexu do boxů z funkcionalizovaného mikrovlákna. Jedná se o komerčně dostupné funkcionalizované mikrovlákno. Box vytvořený z funkcionalizovaného mikrovlákna vyplňuje diluátovou komoru po celé její šířce a výšce, ale ne po celé její délce. Všechny boxy mohou být v případě výrazně vyšší koncentrace jednoho z odstraňovaných iontů vyplněny stejným typem ionexu ve formě perliček. V případě zpracování vod s podobnou koncentrací různých kationtů,
 35 lze jednotlivé boxy vyplnit ionexem ve formě perliček s vyšší selektivitou pro požadovaný ion.

Objasnění výkresů

Obr. 1 - čelní pohled (nárys) diluátové komory s jednotlivými boxy z funkcionalizovaných mikrovláken s výplní tvořenou ionexem ve formě perliček.

40 Obr. 2 - boční řez diluátovou komorou s jednotlivými boxy z funkcionalizovaných mikrovláken s výplní tvořenou ionexem ve formě perliček.

Příklad uskutečnění technického řešení

Jednotlivé boxy 6 tvořené funkcionalizovaným mikrovlákem typu katex jsou vyplněny ionexem ve formě 5 perliček typu katex. Tyto boxy 6 z funkcionalizovaného mikrovlákna jsou spolu s ionexem ve formě perliček umístěny mezi rozdělovacími mřížkami 4 standardního komerčně

dodávaného polymerního rámečku 2 s otvory 3 pro přívod a odvod kapaliny. Boxy 6 z funkcionalizovaného mikrovlákna vyplněné ionexem ve formě perliček 5 v polymerním rámečku 2 s rozdělovacími mřížkami 4 jsou umístěny mezi iontovýmenné membrány 1.

Průmyslová využitelnost

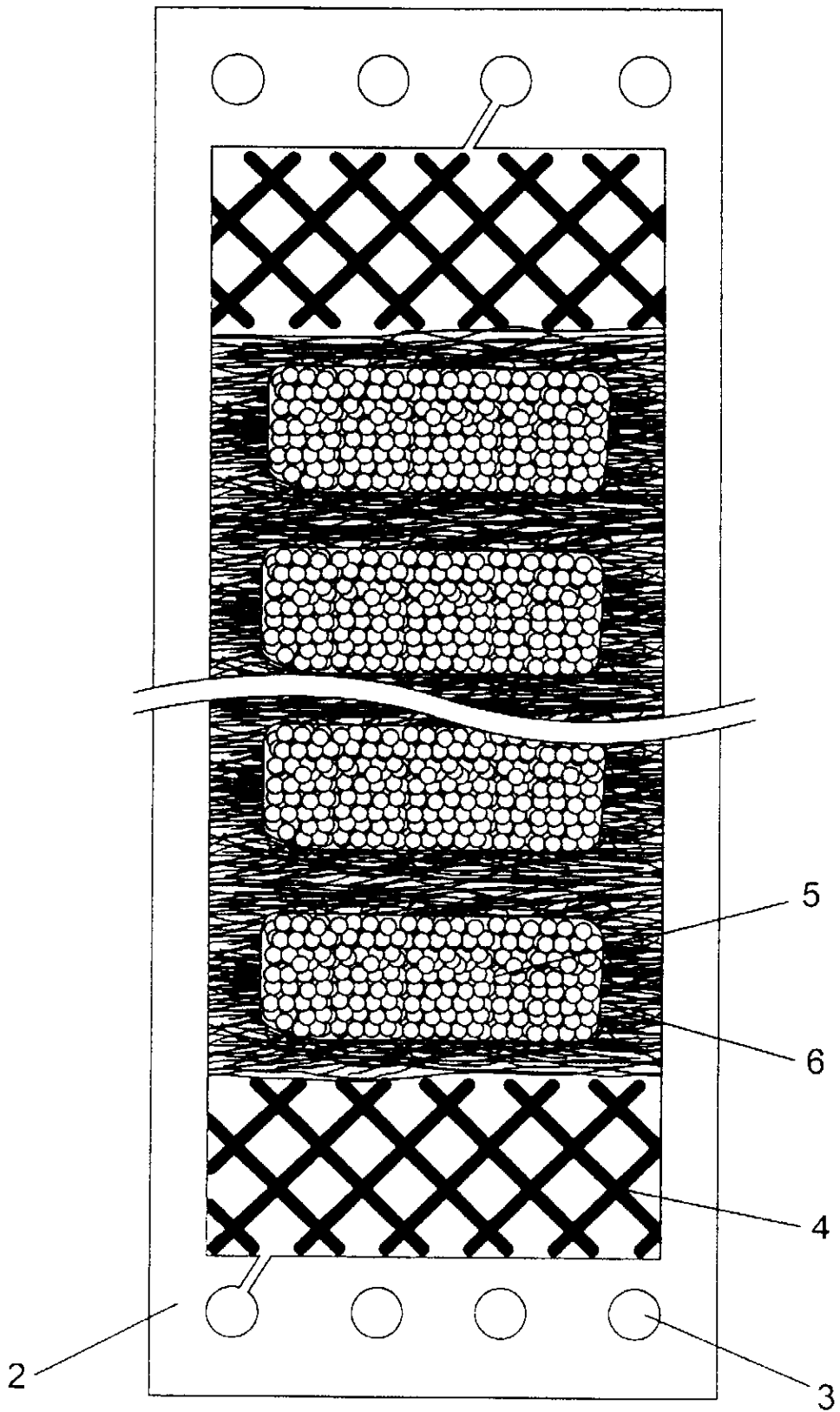
- 5 Iontovýmenné lože tvořené boxy z funkcionalizovaného mikrovlákna s ionexovou výplní se shodným nábojem lze s výhodou použít v membránových modulech pro elektrodialýzu, jež jsou určeny pro odsolování roztoků do vysokého stupně pro odstraňování toxických kationtů kovů. Nulová gelová difuze na funkcionalizovaném mikrovláknu zajišťuje extrémní rychlost probíhající-
10 cích iontovýmenných dějů. Použití iontovýmenného materiálu ve formě perliček umožňuje odsolení do vysokého stupně. Umístění ionexu ve formě perliček do boxů z funkcionalizovaného mikrovlákna zabraňuje vyplavování jednotlivých perliček katexu z lože. Skutečnost, že materiál rámečku i vlastní část lože tvořená perličkovým ionexem je hydrodynamicky propustná má za
15 následek zvýšení intenzity promíchávání roztoku. Tuto technologii tak lze s úspěchem použít v hydrometalurgických procesech, při zpracovávání starých galvanických lázní nebo odstraňování toxických kationtů kovů z důlních vod.

N Á R O K Y N A O C H R A N U

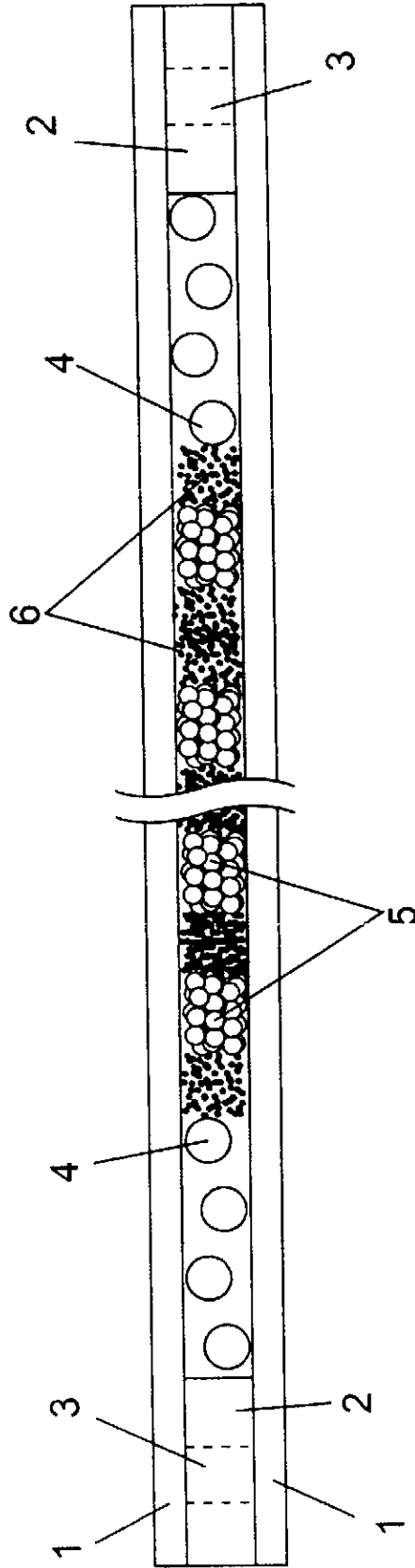
1. Iontovýmenné lože, **vyznačující se tím**, že boxy (6) z funkcionalizovaného mikrovlákna typu katex jsou vyplněny ionexem ve formě perliček (5) typu katex.
- 20 2. Iontovýmenné lože podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že boxy (6) funkcionalizovaného mikrovlákna s ionexem ve formě perliček (5) jsou umístěny do polymerního rámečku (2) s přívodními a odvodními otvory (3) a rozdělovací mřížkou (4).
3. Iontovýmenné lože podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že polymerní rámeček (2) s boxy (6) z funkcionalizovaného mikrovlákna vyplněnými ionexem ve formě perliček (5) je umístěný mezi dvě iontovýmenné membrány (1).

25

2 výkresy



OBR. 1



OBR. 2

Konec dokumentu

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

24361

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.

B01J 47/08 (2006.01)

B01D 61/48 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRUMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2012 - 25819**
(22) Přihlášeno: **26.03.2012**
(47) Zapsáno: **01.10.2012**

(73) Majitel:

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, CZ
MemBrain s.r.o., Stráž pod Ralskem, CZ

(72) Původce:

Mališ Jakub Ing., Železný Brod, CZ
Paidar Martin Ing. Ph.D., Praha, CZ
Marek Jaromír Ing., Zásada, CZ

(54) Název užitného vzoru:

Fázové iontovýměnné lože tvořené funkcionalizovaným mikrovláknom

CZ 24361 U1

Fázové iontovýměnné lože tvořené funkcionalizovaným mikrovlákmem

Oblast techniky

Technické řešení se týká iontovýměnného lože, jež je používáno v jednotkách pro elektrodeionizaci vodných roztoků. Membránový modul pro elektrodeionizaci je v diluátových komorách opatřen iontovýměnným materiálem, který má za úkol zlepšit transport iontů z jádra roztoku k povrchu membrán, zvýšit vodivost odsolovaného roztoku a na rozhraní katex/anex generovat H^+ a OH^- skupiny, které regenerují iontovýměnný materiál.

Dosavadní stav techniky

Diluátové komory membránových modulů používaných k separaci iontů z vodných roztoků jsou vyplněny iontovýměnným materiálem. V současné době je nejčastěji používán iontovýměnný materiál ve formě perliček o průměru 0,3 až 0,7 mm. Nevýhodou perličkových ionexů je gelová difuze, jež probíhá v materiálu ionexu. Vzhledem k faktu, že gelová difuze je nejpomalejší děj v popisovaném procesu iontové výměny, tak je i dějem řídicím. Z tohoto důvodu je snaha o používání perliček s co nejmenším průměrem. Lože tvořené perličkovým ionexem vykazuje jistý hydrodynamický odpor, který roste spolu se snižujícím se průměrem jednotlivých perliček. Z hlediska hydrodynamického odporu je proto snaha o používání perliček s co největším průměrem, které však vykazují významnou gelovou difuzi. V průběhu provozu membránového modulu dochází k rozmývání smíšeného iontovýměnného lože na oblast s převahou anexu s nižší hustotou a katexu s vyšší hustotou. Další nevýhodou perličkových loží je nebezpečí vyplavování perliček z vlastní diluátové komory. Z tohoto důvodu je snaha o vývoj jiného iontovýměnného ionexu, který by řešil tyto problémy. Problémy s rozplavováním a vyplavováním ionexu stejně, jako problémy s hydrodynamickým odporem a gelovou difuzí se podařilo vyřešit použitím funkcionalizovaných mikrovláken. Tato mikrovlákna však mají v porovnání s perličkovým ionexem mnohem menší celkovou iontově výměnnou kapacitu na jednotku objemu.

Podstata technického řešení

Problém s vyplavováním a rozplavováním lože tvořeného perličkovým ionexem se podařilo vyřešit jeho nahrazením fázovým ložem z funkcionalizovaného mikrovlákna. Jedná se o komerčně dostupné funkcionalizované mikrovlákno. Smotek funkcionalizovaného mikrovlákna vyplňuje diluátovou komoru po celé její šířce a výšce, ale ne po celé její délce. Jednotlivé smotky funkcionalizovaných mikrovláken jsou střídavě řazeny, tak aby vyplnily celou diluátovou komoru.

Objasnění výkresů

Obr. 1 - čelní pohled (nárys) diluátové komory s jednotlivými smotky funkcionalizovaných mikrovláken řazených střídavě za sebe.

Obr. 2 - boční řez diluátovou komorou s jednotlivými smotky funkcionalizovaných mikrovláken řazených střídavě za sebe.

Příklad uskutečnění technického řešení

Jednotlivé smotky funkcionalizovaných mikrovláken typu katex 6 a anex 5 jsou střídavě řazeny mezi rozdělovacími mřížkami 4 standardního komerčně dodávaného polymerního rámečku 2 s otvory 3 pro přívod a odvod kapaliny. Smotky z funkcionalizovaných mikrovláken 5 a 6 v polymerním rámečku 2 s rozdělovacími mřížkami 4 jsou umístěny mezi iontovýměnné membrány 1.

Průmyslová využitelnost

5 Fázové iontovýměnné lože tvořené funkcionalizovaným mikrovlákmem lze s výhodou použít v membránových modulech pro elektrodialýzu, jež jsou určeny pro odsolování velkých objemů roztoků s vysokým obsahem solí. Nulová gelová difuze zajišťuje extrémní rychlost probíhajících iontovýměnných dějů. Skutečnost, že mikrovlákna jsou hydrodynamicky propustná má za následek zvýšení intenzity promíchávání roztoku. Na rozhraní katex/anex může docházet k rozkladu vody na H^+ a OH^- ionty, které dále regenerují jednotlivé složky ionexového lože. Vzhledem ke krátké době styku roztoku s iontovýměnným materiálem o nízké celkové výměnné kapacitě na jednotku objemu nelze toto lože použít při odsolování do vysokého stupně odsolení. Tuto technologii tak lze s úspěchem použít v procesech úpravy pitné vody a vody pro energetické aplikace.

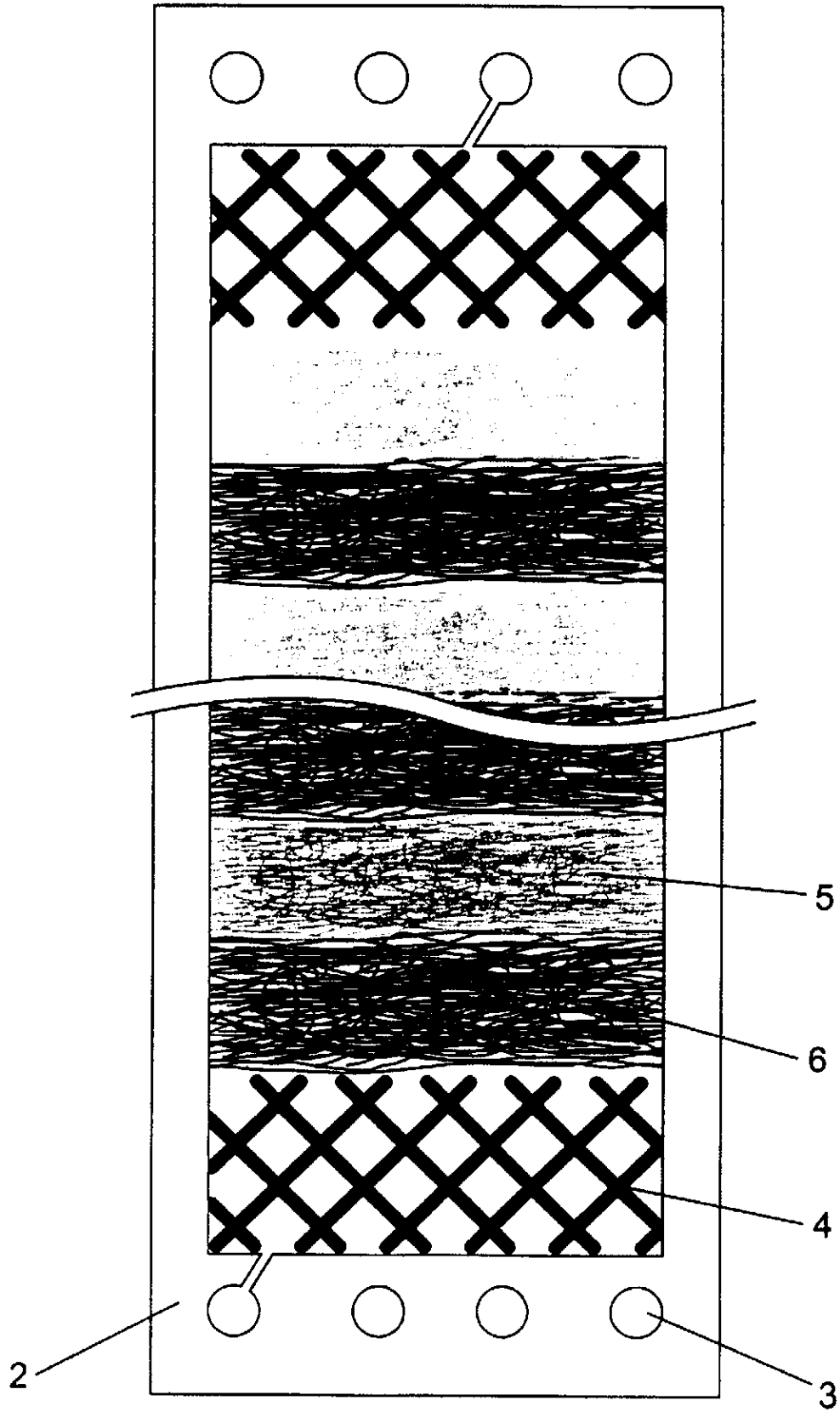
N Á R O K Y N A O C H R A N U

1. Ionťovýměnné lože, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že smotky funkcionalizovaného mikrovlákna (5, 6) typu katex a anex jsou střídavě umístěny do polymerního rámečku (2) s přívodními a odvodními otvory (3) a rozdělovací mřížkou (4).

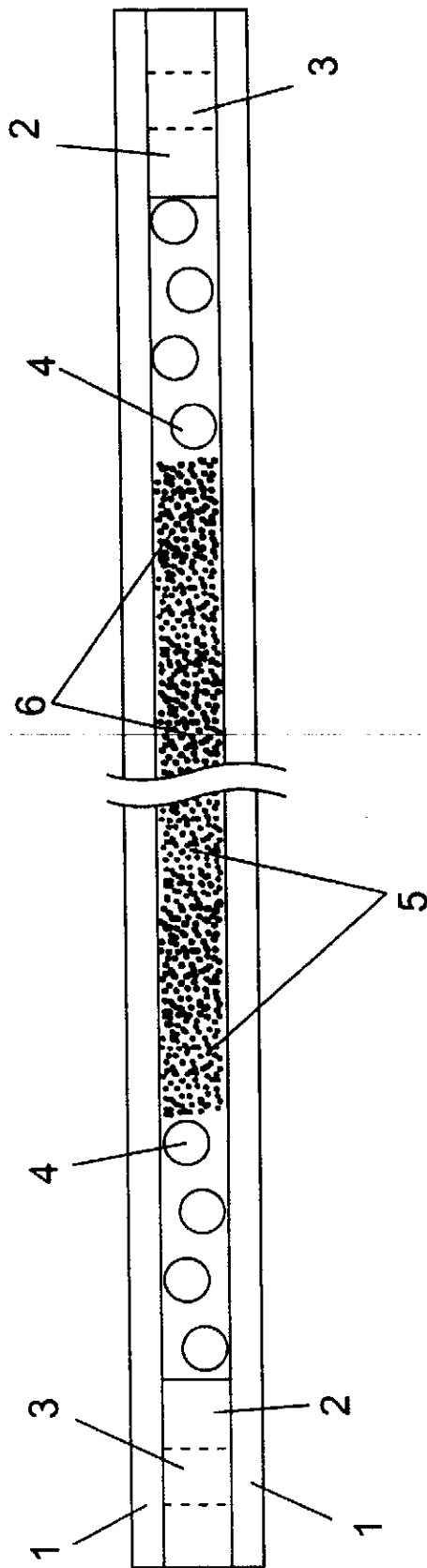
2. Ionťovýměnné lože podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že polymerní rámeček (2) se smotky z funkcionalizovaného mikrovlákna (5, 6) je umístěný mezi dvě ionťovýměnné membrány (1).

20

2 výkresy



OBR. 1



OBR. 2

Konec dokumentu

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

24362

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

B01J 47/08 (2006.01)

B01D 61/48 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLŮVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2012 - 25820**

(22) Přihlášeno: **26.03.2012**

(47) Zapsáno: **01.10.2012**

(73) Majitel:

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, CZ
MemBrain s.r.o., Stráž pod Ralskem, CZ

(72) Původce:

Mališ Jakub Ing., Železný Brod, CZ
Paidar Martin Ing. Ph.D., Praha, CZ
Marek Jaromír Ing., Zásada, CZ

(54) Název užitého vzoru:

Iontovýmienné lože tvořené funkcionalizovaným nanovláknem fixovaným na nosné mřížce

CZ 24362 U1

Iontovýmienné lože tvořené funkcionalizovaným nanovláknem fixovaným na nosné mřížce

Oblast techniky

Technické řešení se týká iontovýmienného lože, jež je používáno v jednotkách pro elektrodeionizaci vodných roztoků. Membránový modul pro elektrodeionizaci je v diluátových komorách opatřen iontovýmienným materiálem, který má za úkol zlepšit transport iontů z jádra roztoku k povrchu membrán, zvýšit vodivost odsolovaného roztoku a na rozhraní katex/anex generovat H^+ a OH^- skupiny, které regenerují iontovýmienný materiál.

Dosavadní stav techniky

Diluátové komory membránových modulů používaných k separaci iontů z vodných roztoků jsou vyplněny iontovýmienným materiálem. V současné době je nejčastěji používán iontovýmienný materiál ve formě perliček o průměru 0,3 až 0,7 mm. Nevýhodou perličkových ionexů je gelová difuze, jež probíhá v materiálu ionexu. Vzhledem k faktu, že gelová difuze je nejpomalejší děj v popisovaném procesu iontové výměny, tak je i dějem řídicím. Z tohoto důvodu je snaha o používání perliček o co nejmenším průměru. Lože tvořené perličkovým ionexem vykazuje jistý hydrodynamický odpor, který roste spolu se snižujícím se průměrem jednotlivých perliček. Z hlediska hydrodynamického odporu tak je snaha o používání perliček s co největším poloměrem, které však vykazují významnou gelovou difuzi. V průběhu provozu membránového modulu dochází k rozplavování směsného iontovýmienného lože na oblast s převahou anexu s nižší hustotou a katexu s vyšší hustotou. Další nevýhodou perličkových loží je nebezpečí vyplavování perliček z vlastní diluátové komory. Z tohoto důvodu je snaha o vývoj jiného iontovýmienného ionexu, který by řešil tyto problémy. Problémy s rozplavováním a vyplavováním ionexu stejně jako problémy s hydrodynamickým odporem a gelovou difuzí se podařilo vyřešit použitím funkcionalizovaných mikrovláken. Tato mikrovláknata však mají v porovnání s perličkovým ionexem mnohem menší celkovou iontově výměnnou kapacitu na jednotku objemu. Jednou z cest zvýšení celkové iontově výměnné kapacity na jednotku objemu při zachování výhod funkcionalizovaných mikrovláken je použití funkcionalizovaných nanovláken. Funkcionalizovaná nanovláknata vykazují vyšší celkovou iontově výměnnou kapacitu na jednotku objemu než funkcionalizovaná mikrovláknata. Nedochozí u nich k rozplavování a vymývání iontovýmienného materiálu z diluátových komor. Funkcionalizovaná nanovláknata jsou dodávána ve formě netkané textilie. Nevýhodou netkané textilie z funkcionalizovaných nanovláken je její nízká mechanická pevnost. Při volném uložení do diluátových komor dochází k jejímu unášení protékajícím roztokem a následnému zachycení na síťce rozdělovačů. Vzniklá vrstva vykazuje vysoký hydrodynamický odpor.

Podstata technického řešení

Problém s nízkou mechanickou pevností se podařilo vyřešit fixováním netkané textilie z funkcionalizovaných nanovláken na polymerní mřížky. Tyto mřížky jsou vyrobeny z polyethylenu PE, nebo polyethylentereftalátu PET. Mřížky jsou přizpůsobeny na rozměr diluátové komory. Na přizpůsobené mřížce je navinuta netkaná textilie z funkcionalizovaných nanovláken. Vzniklý blok polymerní mřížky omotané netkanou textilií z funkcionalizovaných nanovláken je následně vložen do diluátové komory.

Objasnění výkresů

Obr. 1 - čelní pohled (nárys) diluátové komory s nanovlákněným ionexem fixovaným na polymerní mřížku.

Obr. 2 - boční řez diluátovou komorou s nanovlákněným ionexem fixovaným na polymerní mřížku.

Příklad uskutečnění technického řešení

Netkaná textilie tvořená funkcionalizovaným nanovláknem 6 je navinuta na polymerní mřížky 5, jež jsou vloženy mezi rozdělovací mřížkami 4 do standardního komerčně dodávaného polymerního rámečku 2 s otvory 3 pro přívod a odvod kapaliny. Netkaná textilie z funkcionalizovaných nanovláken 6 navinutá na polymerní mřížky 5 a polymerní rámeček 2 s rozdělovacími mřížkami 4 jsou umístěny mezi iontovýměnné membrány 1.

Průmyslová využitelnost

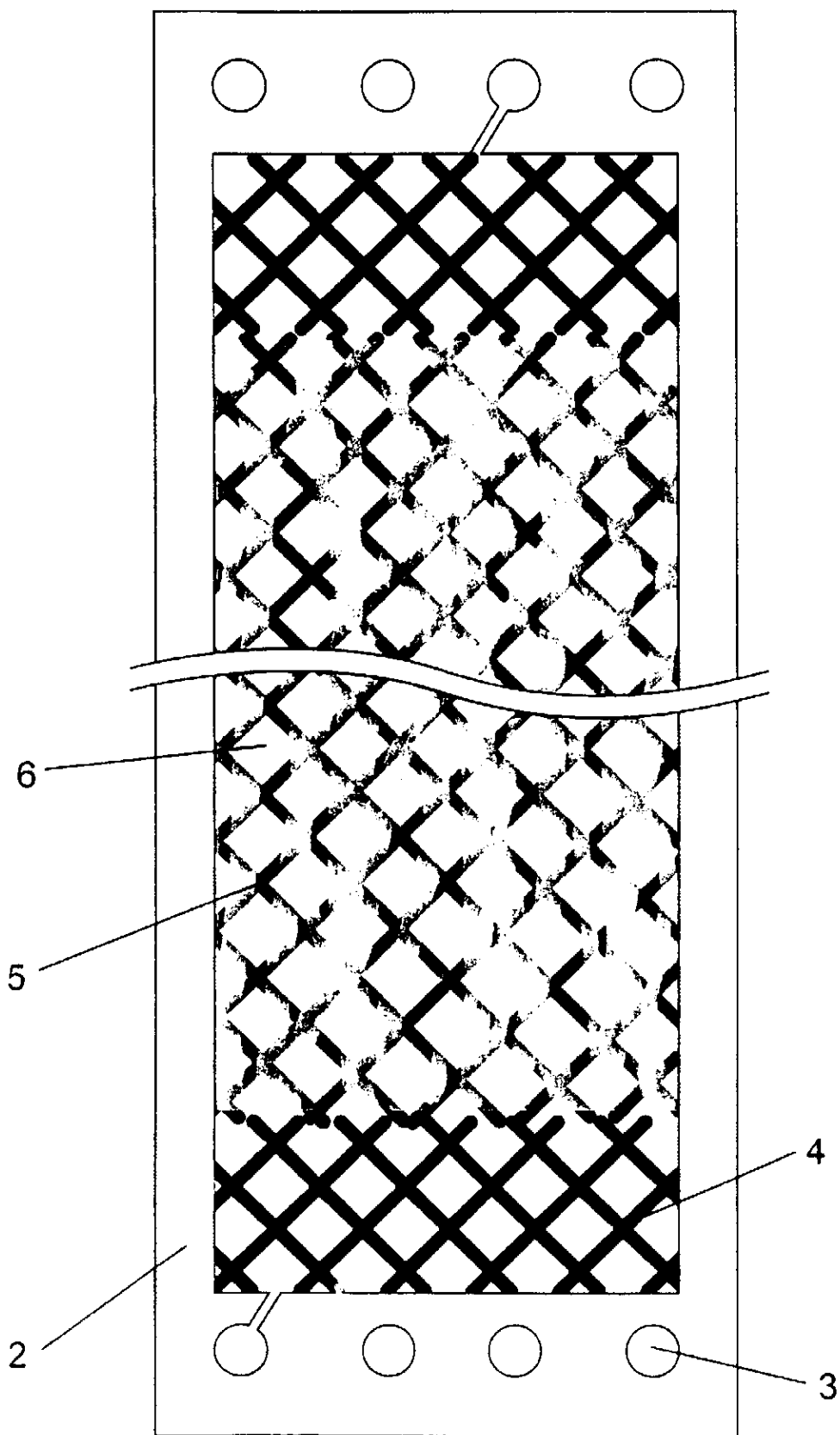
Iontovýmienné lože tvořené funkcionalizovaným nanovláknem fixovaným na nosné mřížce lze s výhodou použít v membránových modulech pro elektrodialýzu, jež jsou určeny pro odsolování roztoků s vysokým obsahem solí. Nulová gelová difuze zajišťuje extrémní rychlost probíhajících iontovýmienných dějů. Fixace na planárních polymerních mřížkách významně zvyšuje dobu styku roztoku s iontovýmienným materiálem a umožňuje tak vyšší stupeň odsolení v průběhu jednoho průchodu modulem. Skutečnost, že jako opora je použita polymerní mřížka se zvlněným povrchem má za následek zvýšení intenzity promíchávání roztoku. Natažení netkané textilie tvořené iontovýmienným nanovláknem na polymerní mřížku má za následek výrazné snížení hydrodynamického odporu iontovýmienného lože. Tuto technologii tak lze s úspěchem použít v procesech úpravy pitné vody, vody pro energetické aplikace, výrobu polovodičů, farmakochemii, nebo odstraňování nežádoucích solí z důlních vod.

N Á R O K Y N A O C H R A N U

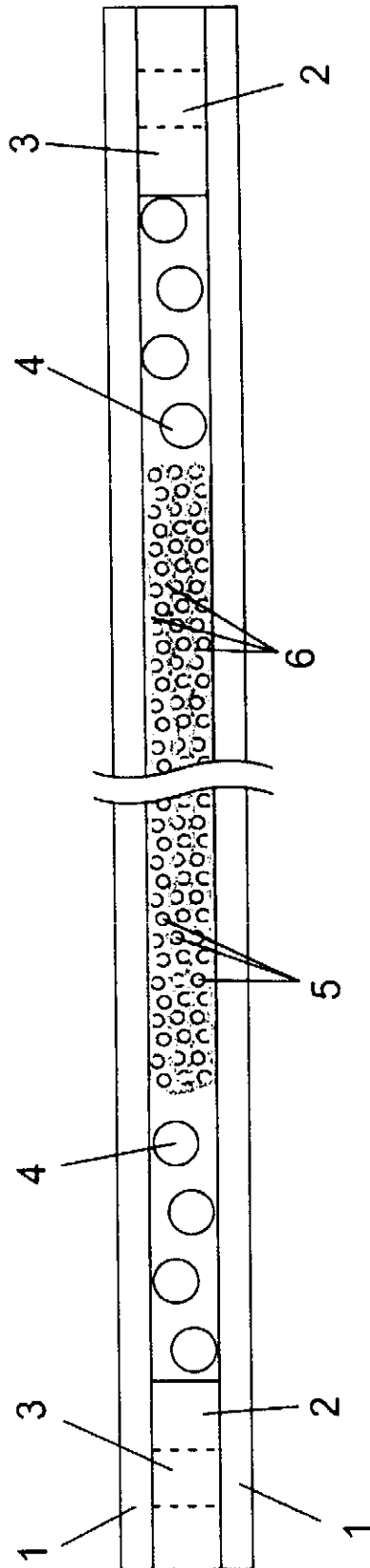
1. Iontovýmienné lože, **vyznačující se tím**, že obsahuje polymerní mřížku (5) opatřenou netkanou textilií z funkcionalizovaného nanovláknem (6).
2. Iontovýmienné lože podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že polymerní mřížka (5) je vyrobena z polyethylenu nebo z polyethylentereftalátu.
3. Iontovýmienné lože podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že polymerní mřížka (5) opatřená netkanou textilií z funkcionalizovaného nanovláknem (6) je umístěna do polymerního rámečku (2) s přívodními a odvodními otvory (3) a rozdělovací mřížkou (4).
4. Iontovýmienné lože podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že polyethylenový rámeček (2) opatřený polymerní mřížkou (5) s netkanou textilií z funkcionalizovaného nanovláknem (6) je umístěn mezi dvě iontovýmienné membrány (1).

30

2 výkresy



OBR. 1



OBR. 2

Konec dokumentu

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

24363

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

B01J 47/08 (2006.01)

B01D 61/48 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRUMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2012 - 25821**

(22) Přihlášeno: **26.03.2012**

(47) Zapsáno: **01.10.2012**

(73) Majitel:

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, CZ.
MemBrain s.r.o., Stráž pod Ralskem, CZ

(72) Původce:

Mališ Jakub Ing., Železný Brod, CZ
Páidar Martin Ing. Ph.D., Praha, CZ
Marek Jaromír Ing., Zásada, CZ

(54) Název užitého vzoru:

**Iontovyměnné lože tvořené funkcionalizovaným nanovláknem fixovaným
na funkcionalizovaném mikrovlákně**

CZ 24363 U1

Iontovýměnné lože tvořené funkcionalizovaným nanovláknem fixovaným na funkcionalizovaném mikrovláknu

Oblast techniky

5 Technické řešení se týká iontovýměnného lože, jež je používáno v jednotkách pro elektrodeionizaci vodných roztoků. Membránový modul pro elektrodeionizaci je v diluátových komorách opatřen iontovýměnným materiálem, který má za úkol zlepšit transport iontů z jádra roztoku k povrchu membrán, zvýšit vodivost odsolovaného roztoku a na rozhraní katex/anex generovat H^+ a OH^- skupiny, které regenerují iontovýměnný materiál.

Dosavadní stav techniky

10 Diluátové komory membránových modulů používaných k separaci iontů z vodných roztoků jsou vyplněny iontovýměnným materiálem. V současné době je nejčastěji používán iontovýměnný materiál ve formě perliček o průměru 0,3 až 0,7 mm. Nevýhodou perličkových ionexů je gelová difuze, jež probíhá v materiálu ionexu. Vzhledem k faktu, že gelová difuze je nejpomalejší děj v popisovaném procesu iontové výměny, tak je i dějem řídicím. Z tohoto důvodu je snaha o použí-
 15 vání perliček s co nejmenším průměrem. Lože tvořené perličkovým ionexem vykazuje jistý hydrodynamický odpor, který roste spolu se snižujícím se průměrem jednotlivých perliček. Z hlediska hydrodynamického odporu je proto snaha o používání perliček s co největším průměrem, které však vykazují významnou gelovou difuzi. V průběhu provozu membránového modulu dochází k rozmývání smíšeného iontovýměnného lože na oblast s převahou anexu s nižší hustotou a
 20 katexu s vyšší hustotou. Další nevýhodou perličkových loží je nebezpečí vyplavování perliček z vlastní diluátové komory. Z tohoto důvodu je snaha o vývoj jiného iontovýměnného ionexu, který by řešil tyto problémy. Problémy s rozplavováním a vyplavováním ionexu stejně jako problémy s hydrodynamickým odporem a gelovou difuzí se podařilo vyřešit použitím funkcionalizovaných mikrovláken. Tato mikrovlákna však mají v porovnání s perličkovým ionexem mnohem menší celkovou iontovou výměnnou kapacitu na jednotku objemu. Jednou z cest zvýšení celkové iontově-výměnné kapacity na jednotku objemu při zachování výhod funkcionalizovaných mikrovláken je použití funkcionalizovaných nanovláken. Funkcionalizovaná nanovláknata vyka-
 25 zují vyšší celkovou iontově-výměnnou kapacitu na jednotku objemu než funkcionalizovaná nanovláknata. Nedochozí u nich k rozplavování a vymývání iontovýměnného materiálu z diluátových komor. Funkcionalizovaná nanovláknata jsou dodávána ve formě netkané textilie. Nevýhodou netkané textilie z funkcionalizovaných nanovláken je její nízká mechanická pevnost. Při volném uložení do diluátových komor dochází k jejímu unášení protékajícím roztokem a následnému zachycení na síťce rozdělovačů. Vzniklá vrstva vykazuje vysoký hydrodynamický odpor.

Podstata technického řešení

35 Problém s nízkou mechanickou pevností se podařilo vyřešit fixováním netkané textilie z iontovýměnného materiálu na smotek z funkcionalizovaného mikrovlákna. Jedná se o komerčně dostupné funkcionalizované mikrovlákno. Smotek mikrovlákna obalený textilií z funkcionalizovaného nanovláknata vyplňuje diluátovou komoru po celé její šířce a výšce, ale ne po celé její délce. Smotek tvořený funkcionalizovaným mikrovláknem typu katex je obalen netkanou textilií z funkcionalizovaného nanovláknata typu anex. Smotek tvořený funkcionalizovaným mikrovláknem typu anex je obalen netkanou textilií z funkcionalizovaného nanovláknata typu katex. Jednotlivé smotky funkcionalizovaných mikrovláken omotané funkcionalizovanými nanovláknaty jsou střídavě
 40 řazeny, tak aby vyplnily celou diluátovou komoru.

Objasnění výkresů

Obr. 1 - čelní pohled (nárys) diluátové komory s jednotlivými smotky funkcionalizovaných mikrovláken obalených netkanou textilií z funkcionalizovaných nanovláken řazených střídavě za sebe.

- 5 Obr. 2 - boční řez diluátovou komorou s jednotlivými smotky funkcionalizovaných mikrovláken obalených netkanou textilií z funkcionalizovaných nanovláken řazených střídavě za sebe.

Příklad uskutečnění technického řešení

Netkaná textilie tvořená funkcionalizovaným nanovláknem typu katex 6 je navinuta na smotek tvořený funkcionalizovaným mikrovláknem typu anex 5. Netkaná textilie tvořená funkcionalizovaným nanovláknem typu anex 8 je navinuta na smotek tvořený funkcionalizovaným mikrovláknem typu katex 7. Tyto smotky funkcionalizovaného mikrovlákna typu anex 5 a katex 7 jsou střídavě řazeny mezi rozdělovacími mřížkami 4 standardního komerčně dodávaného polymerního rámečku 2 s otvory 3 pro přívod a odvod kapaliny. Smotky z funkcionalizovaných mikrovláken 5 a 7 opatřené netkanou textilií z funkcionalizovaných nanovláken 6 a 8 v polymerním rámečku 2 s rozdělovacími mřížkami 4 jsou umístěny mezi iontovýměnné membrány 1.

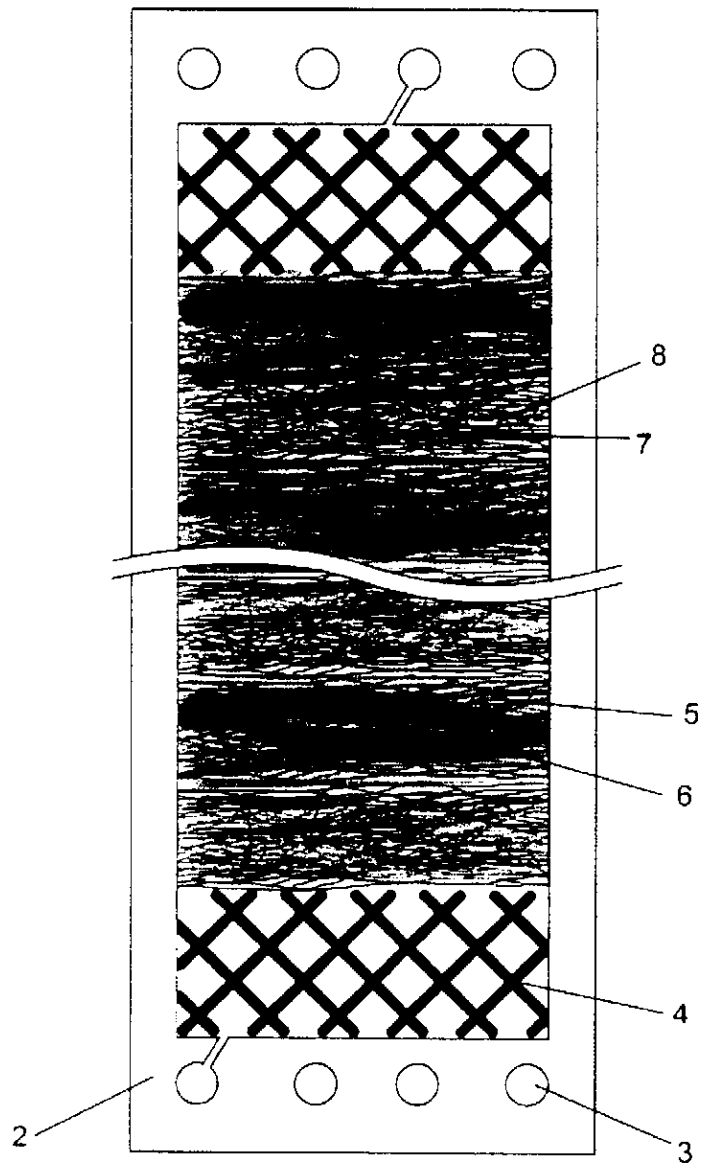
Průmyslová využitelnost

Iontovýměnné lože tvořené funkcionalizovaným nanovláknem fixovaným na nosné mřížce lze s výhodou použít v membránových modulech pro elektrodialýzu, jež jsou určeny pro odsolování velkých objemů roztoků s vysokým obsahem solí. Nulová gelová difuze zajišťuje extrémní rychlost probíhajících iontovýměnných dějů. Fixace na smotcích z funkcionalizovaného mikrovlákna významně zvyšuje dobu styku roztoku s iontovýměnným materiálem a umožňuje tak vyšší stupeň odsolení v průběhu jednoho průchodu modulem, protože v tomto případě je i nosný materiál iontovýměnné aktivní. Skutečnost, že opora je hydrodynamicky propustná má za následek zvýšení intenzity promíchávání roztoku. Umístění netkané textilie tvořené iontovýměnným nanovláknem na smotky tvořené funkcionalizovaným mikrovláknem má za následek výrazné snížení hydrodynamického odporu iontovýměnného lože. Tuto technologii tak lze s úspěchem použít v procesech úpravy pitné vody, vody pro energetické aplikace, výrobu polovodičů, farmakochemii, nebo odstraňování nežádoucích solí z důlních vod.

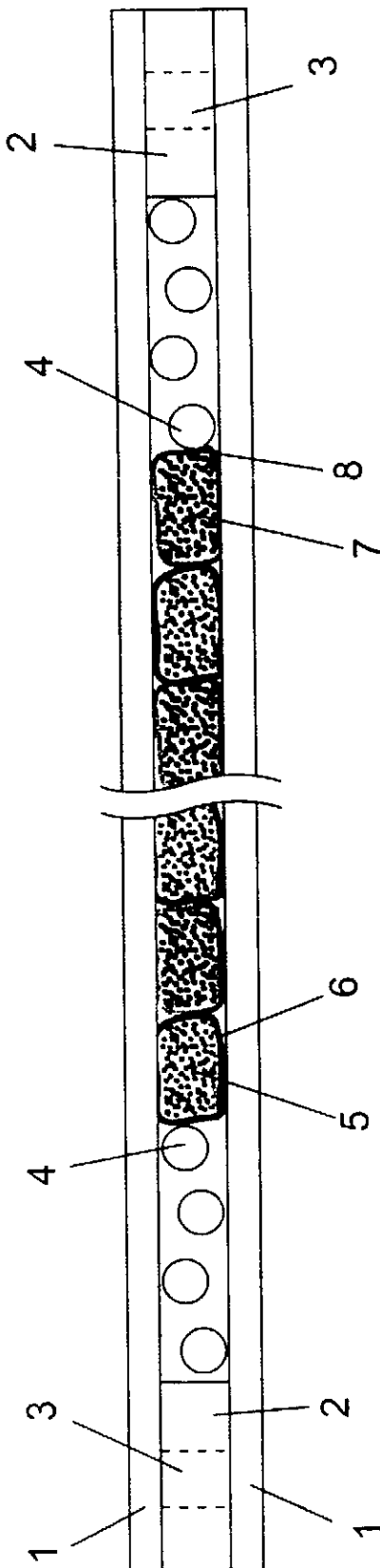
N Á R O K Y N A O C H R A N U

- 30 **1.** Iontovýměnné lože, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že smotky funkcionalizovaného mikrovlákna (5, 7) jsou střídavě umístěny do polymerního rámečku (2) s přívodními a odvodními otvory (3) a rozdělovací mřížkou (4).
- 2.** Iontovýměnné lože podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že smotek funkcionalizovaného mikrovlákna typu katex (7) je opatřen netkanou textilií tvořenou funkcionalizovaným nanovláknem typu anex (8).
- 35 **3.** Iontovýměnné lože podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že smotek funkcionalizovaného mikrovlákna typu anex (5) je opatřen netkanou textilií tvořenou funkcionalizovaným nanovláknem typu katex (6).
- 4.** Iontovýměnné lože podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že polymerní rámeček (2) se smotky z funkcionalizovaného mikrovlákna (5, 7) opatřeny netkanou textilií z funkcionalizovaného nanovláknem (6, 8) je umístěn mezi dvě iontovýměnné membrány (1).
- 40

2 výkresy



OBR. 1



OBR. 2

Konec dokumentu



Green one-step synthesis of ZnO/cellulose nanocrystal hybrids with modulated morphologies and superfast absorption of cationic dyes

Ying Guan^{a,c}, Hou-Yong Yu^{a,b,*}, Somia Yassin Hussain Abdalkarim^a, Chuang Wang^a, Feng Tang^a, Jaromir Marek^d, Wei-Lai Chen^a, Jiri Militky^d, Ju-Ming Yao^{a,**}

^a The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology of Ministry of Education, College of Materials and Textile, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China

^b State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China

^c Zhejiang Provincial Key Laboratory of Chemical Utilization of Forestry Biomass, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, China

^d Institute for Nanomaterials, Advanced Technologies And Innovations, Studentska 1402/2, Liberec, Czech Republic

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 December 2018

Received in revised form 23 February 2019

Accepted 17 March 2019

Available online 25 March 2019

Keywords:

ZnO/cellulose nanocrystal hybrids

Morphological modulation

Cationic dye absorption

ABSTRACT

Zinc oxide/cellulose nanocrystal (ZnO/CNC) hybrids with modulated morphologies were prepared by using bamboo CNC as templates via green one-step technique. The effect of pH values on the morphology, microstructure, thermal stability, antibacterial efficiency and dye absorption kinetics of hybrids were investigated. A possible mechanism for various hybrid morphologies at different pH values was provided. All the samples exhibited high antibacterial ratios of 91.4%–99.8% against both *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. ZnO/CNC8.5 gave quick removal efficiency with high dye removal ratios in methylene blue (MB, 93.55%) and malachite green (MG, 99.02%), especially >91.47% and 97.85% within 5 min. The absorption capacity could reach up to 46.77 mg/g for MB and 49.51 mg/g for MG. Besides, absorption kinetics showed that the absorption behavior followed the pseudo-second-order kinetic model ($R^2 > 0.99996$). Such ZnO/CNC hybrids show outstanding and low-cost adsorbent for efficient absorption of cationic dyes in wastewater treatment field.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In the past decade, zinc oxide/cellulose nanocrystal (ZnO/CNC) hybrids are well-known as a fast-developing functional material in the interdisciplinary fields due to their prominent applications in photocatalysts, antimicrobial products, sensor, medical dressings, food packaging and sustainable functional materials [1–6]. As a renewable raw material, biodegradable and non-toxic CNC possesses some attractive characteristics, such as large specific surface area, high aspect ratio, superior mechanical strength, and so on. In general, dispersion and compatibility can be identified as two grand challenges for CNC before their uses in new functional materials. Additionally, CNC is thought to be less reactive when compared to amorphous cellulose chains and the uses of only CNC as functional nanomaterials have shown some drawbacks arising from low antibacterial activity, stability against moisture and ultraviolet (UV) permeability, which can restrict their applications [7]. However, the hydroxyl groups on CNC surface provide reactive platforms for chemical modifications and introduction of additional

functional groups. Moreover, in order to furnish and exploit the new functionalities of CNC, ZnO nanoparticles have been incorporated into CNC products. Recently, ZnO/CNC hybrids have been proposed [3,6,8,9]. Compared to available metal nanoparticles, ZnO nanoparticles with relatively cheap cost have non-toxic nature, excellently antibacterial, electrical, photocatalytic, optical performance and various morphologies [10]. All the above performances make ZnO nanoparticles a good choice for the modification of CNC. Unfortunately, since the size of the ZnO nanoparticles is small, the surface free energy is high, and thus nanoparticles are easily agglomerated. The key to the successful preparation of the well-dispersed ZnO nanoparticles is to select suitable templates or process conditions [11]. The hybrid combination of CNC as templates with ZnO nanoparticles has become attractive, the attempts not only achieve prospect of modifying and functionalizing cellulose nanocrystals but also overcome the aggregation of ZnO nanoparticles. Therefore, more attempts have been undertaken on the synthesis of ZnO/CNC hybrids. A variety of fabrication/hybridization techniques have been used for the synthesis of ZnO/CNC hybrids, such as precipitation method, in situ solution casting technique and hydrothermal method [12–14]. CNCs using as template were from different cellulose sources. Experimental time, temperature, CNC concentration, weight/mass ratio and pH value were changed to modulate the shape and size of ZnO nanoparticles. So far, few publications have reported on the preparation of different morphologies of ZnO/CNC nanohybrids by

* Correspondence to: H.-Y. Yu, The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology of Ministry of Education, College of Materials and Textile, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China.

** Corresponding author.

E-mail addresses: phdyu@zstu.edu.cn (H.-Y. Yu), yaoj@zstu.edu.cn (J.-M. Yao).

various fabrication methods. Typical morphologies, mechanism for shape/size and applications of ZnO/CNC hybrids obtained by a variety of methodologies are summarized in Table 1. Little works for using bamboo cellulose nanocrystal as template in modulating ZnO/CNC morphologies at different pH values were reported.

In our previous reports (Table 1), CNC was extracted from viscose acetal fibers in a hydrothermal reaction kettle at 110 °C and carboxyl groups were introduced on CNC surface. Flower-like ZnO/CNC hybrids were successfully prepared by precipitation method at 110 °C in oil bath as well as 97.35% of MB dye was decomposed with hybrids after 8 h [13]. Carboxyl groups were introduced on CNC surface and the products demonstrated promising antimicrobial activity for *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) and *Escherichia coli* (*E. coli*). Besides, Azizi et al. reported that the CNC was prepared by sulfuric acid hydrolysis, and ZnO/CNC nanocomposites with irregular hexagonal shapes were synthesized in organic solvents at 80 °C and yielded effective antimicrobial activity [9]. However, the introduction of charged sulfate groups on the CNC surface compromised the thermostability of the ZnO/CNC nanocomposites. The onsets of thermal degradation of three samples were found below 230 °C. The above methods exhibited not only higher reaction temperatures but also some organic solvents, which were not efficient and eco-friendly for their commercialization in industrial applications. Longer degradation time of dye was needed and lower thermal degradation temperature was found for ZnO/CNC hybrids. The morphology was lack of diversity for the products. Generally, the unique performance properties of ZnO/CNC hybrids were dependent on their morphologies [15–17]. Therefore, there is still a challenge to develop a simple and environmentally friendly method using solely water in mild conditions to fabricate ZnO/CNC hybrids with multiple morphologies, effective antibacterial property and better absorption properties for wastewater treatment. One-step synthesis technique in this work has generated a great deal of interest in terms of green synthesis, facile operation and low temperature process.

In this work, a facile, green one-step synthesis technique was applied to fabricate ZnO/CNC hybrids at mild temperature of 80 °C using solely water solvent and bamboo cellulose nanocrystals were used as the biotemplate. The resulting products exhibited nearly spherical, thin sheet and flower-like morphologies at different pH values, and their possible formation mechanism was provided. The effects of different ZnO/CNC hybrids morphologies on the microstructure, antimicrobial, and dye absorption properties were evaluated. Moreover, the antibacterial properties against *Escherichia coli* (*E. coli*, Gram-negative)

and *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*, Gram-positive) bacteria were tested. We here report a detailed study of absorption properties for methylene blue (MB) and malachite green (MG) on nearly spherical ZnO/CNC hybrids.

2. Experiment

2.1. Materials

Hydrochloric acid (HCl), citric acid (C₆H₈O₇), sodium hydroxide (NaOH), zinc chloride (ZnCl₂), zinc nitrate hexahydrate (Zn(NO₃)₂·6H₂O) and MB (C₁₆H₁₈ClN₃S·3H₂O) were purchased from Guoyao Group Chemical Reagent Co. Ltd. (Shanghai, China). MG (C₅₂H₅₄N₄O₁₂) was purchased Shanghai Macklin Biochemical Co. Ltd. (Shanghai, China). Bamboo powder was supplied by Zhejiang Provincial Key Laboratory of Chemical Utilization of Forestry Biomass.

2.2. Isolation of CNC

The natural bamboo powder was placed in a plant pulverizer and the 20 mesh sieve components were collected for the preparation of CNC. At room temperature, the bamboo powder was soaked in a 1 mol/L NaOH solution for 12 h, then heated for 2 h at 80 °C with magnetic stirring, and finally washed with distilled water until the pH value kept at about 7 to obtain a higher purity α-Cellulose. The resulting α-Cellulose (8 g) were added into 400 mL HCl (6 mol/L)/citric acid (3 mol/L) mixed aqueous solution (v/v% 9:1). The mixture was heated at 80 °C for 6 h under continuous mechanical stirring. Upon completion, the obtained suspension was neutralized with NaOH aqueous solution until the pH value of the suspension was about 7. The CNC suspension was accumulated by centrifugation (12,000 rpm, 6 min) for three times. Freeze-drying of the CNC suspension at –40 °C for 48 h resulted in powdery CNC and then the rod-like CNC was obtained.

2.3. Preparation of ZnO/CNC hybrids

CNC (1 g) was added into Zn(NO₃)₂·6H₂O solution (0.1 mol/L, 16.8 mL), the pH value of mixture was adjusted to 7 by using NaOH solution (0.5 mol/L). Then, the mixture was heated to 80 °C. The NaOH solution (0.1 mol/L) was added dropwise to adjust the pH value to 8.5 under mechanical stirring for 30 min. Subsequently, we washed the suspension by centrifugations with deionized water (12,000 rpm at 10 °C

Table 1
Summary on synthesis methods and morphologies of functional ZnO/CNC hybrids using CNCs as templates.

Method	Nanocellulose source	Morphology	Mechanism for shape/size modulated	Applications/properties	Ref.
Precipitation	Filter paper CNC	Hexagonal shapes	Average ZnO size increased by increasing the weight ratio of Zn(AC) ₂ ·2H ₂ O to CNC	Antibacterial property	[9]
Low temperature precipitation	Bamboo pulp	Nanosheets and nanorods	Nanosheets to nanorods with the increase of carboxyl of carboxyl of TEMPO-oxidized cellulose	Photocatalytic activity	[44]
Reduction and precipitation	CMC	Nanoscaled ZnO	ZnO nanocomposites compared by two preparation routes	Adsorption and degradation	[35]
Bottom-up synthesis	Hydroxy-propyl methyl cellulose	Nanorods with wurtzite structure	The aspect ratio of nanorods was enhanced with increasing HPMC concentration	Photocatalytic property	[22]
Hydrothermal method	cellulose	Nano and microscale ZnO particles	Nano and microscale ZnO particles were prepared with the increasing of pH	Antibacterial activity	[6]
Ultrasonic-assisted in situ synthesis	Bacterial cellulose	Cauliflower fungus-like structure	ZnO crystalline size were determined by the immersion time and ultrasonic treatment time	Antibacterial activity	[26]
In situ formation	CMC	Spherical particles	ZnO nanoparticles size were influenced by zinc nitrate concentration	Antibacterial effects	[45]
Single step hydrothermal method	Seaweed cellulose	Flower-like ZnO nanorod clusters	Length and diameter of ZnO nanorods depend on the concentration of mineralizer	Antibacterial activity	[46]
Hydrothermal method	MCC	Sheet-like microstructures	ZnO microstructures were modified by the molar ratio to CNC	UV-shielding and antibacterial performances	[8]
Hydrothermal method	Bamboo power	Sheet-like and flower-like morphologies	Morphologies were modulated by different pH values	Antibacterial activity and absorption	This work

for 20 min) after cooling to room temperature. The resulting material was termed ZnO/CNC8.5 sample.

In a typical procedure, 0.4 g of CNC and 0.2726 g of ZnCl₂ were dissolved in 40 mL of distilled water under constant stirring. Then, the pH value of mixture was adjusted to 10.5 and 11.0 by using NaOH solution (0.5 mol/L) respectively. Finally, the mentioned solutions were transferred into two 50 mL of Teflon-lined stainless-steel autoclaves, and hydrothermal growth was carried out at 80 °C for 24 h. After treatment, the resultant autoclaves were rapidly cooled to room temperature. The resulting products are denoted as ZnO/CNC10.5 and ZnO/CNC11.0, respectively. The preparation process and mechanism are shown in Fig. 1.

2.4. Zeta potential test

The zeta potential values of CNC and ZnO/CNC hybrids in water were measured using a zeta potentiometer (Zetasizer Nano series nano-ZS90, Malvern, UK). A 2.5 mg/mL aqueous suspension of sample was prepared and then diluted to a 0.01% aqueous suspension and measured in triplicate at 25 °C. The average zeta potential values of CNC and ZnO/CNC hybrids were shown in Table 2.

2.5. Carboxyl content analysis

The carboxyl contents of CNC and ZnO/CNC hybrids were determined by conductivity titration. The dried sample (0.02 g) was added to 0.01 mol/L HCl (50 mL) for 24 h. Then, 0.1 mol/L NaOH was added dropwise to the mixture so that the pH value was in the range of 2.5 to 3.0. Afterward, 0.01 mol/L NaOH was added at a rate of 0.1 mL/min by using pH stat until pH = 7. Finally, the carboxyl contents of the samples were determined from the conductivity and pH curves (Table 2).

2.6. Antibacterial activity determination

The antibacterial property of the samples was assessed by using *Escherichia coli* (*E. coli*, ATCC 25922) and *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*, ATCC 27217) as model Gram-negative and Gram-positive bacteria with qualitative agar disc diffusion method and quantitative mean colony-forming unit method [18]. The antibacterial ratio was

determined by counting the microorganism colonies or mean colony-forming units (cfu's) according to the following equation:

$$\text{Antibacterial ratio (\%)} = \left(\frac{N_0 - N}{N_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

First, two precultures of bacterial cells (*E. coli* and *S. aureus*) were mixed with the fluid medium (concentration 1×10^{-4}), respectively. Then the mixed liquid (100 μ L) was transferred to the solid medium in a sterile environment, and the solution was spread by a disinfected glass rod to cover the surface evenly. The samples (CNC, ZnO/CNC hybrids) were fixed on the culture dishes coated with *E. coli* or *S. aureus* and the dishes were put into the incubator to culture for 24 h at 37 °C. Finally, the inhibition zone was measured. In the mean colony-forming unit method, fresh precultures with fluid medium (100 μ L) of *S. aureus* and *E. coli* were mixed with samples (50 mg) and then set in the incubator (37 °C) for 12 h. Subsequently, the fluid mediums with bacterial cells (1 μ L) were spread on the plates. Viable microorganism colonies can be observed after incubation of 15 h at 37 °C.

2.7. Absorption experiments

We choose MB and MG as model cationic dyes for wastewater treatment. The absorption experiments were carried out in a batch process with different initial concentrations of dyes. The known weight (50 mg) of adsorbent material was added to 50 mL of the dye solutions with an initial concentration of 20 mg/L to 50 mg/L. The contents were shaken thoroughly using a mechanical shaker rotating with a speed of 120 rpm. A certain amount of solution (3 mL) was taken out at preset time intervals and centrifuged to measure the absorbance of the MB dye in the solution using a UV-vis spectrophotometer.

2.7.1. Absorption studies

The removal (*R*) percentages of MB/MG were calculated using Eq. (2), where q_e and q_t (mg/g) are the amounts of dye absorbed at equilibrium and time t (min), respectively, following Eqs. (3) and (4).

$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (3)$$

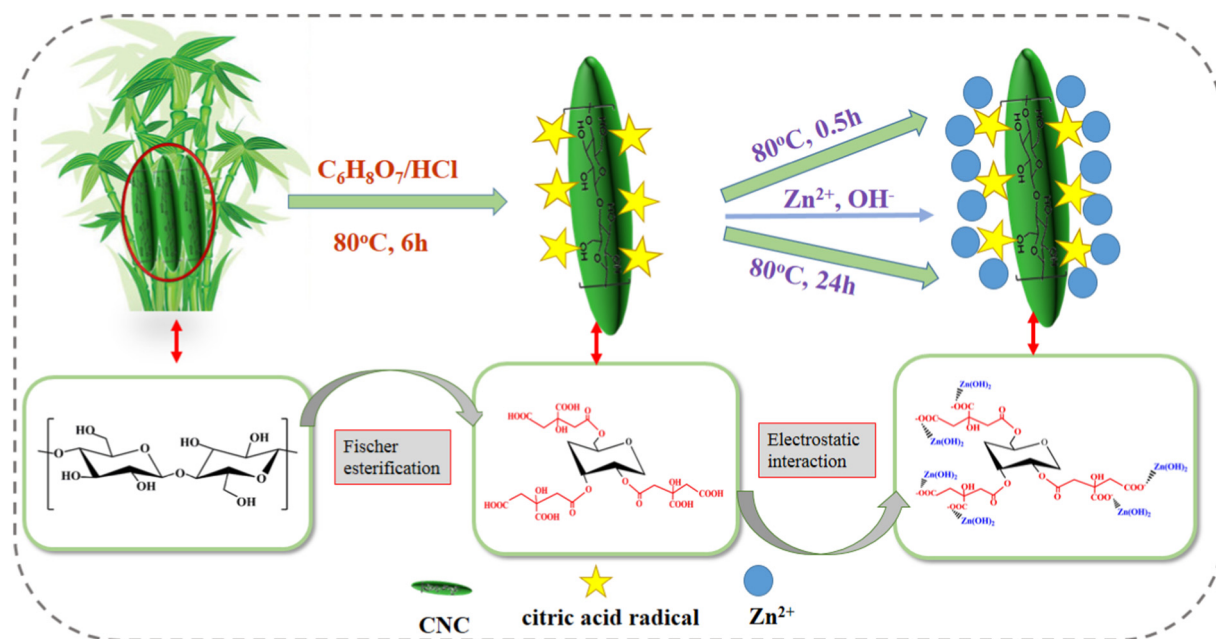


Fig. 1. Preparation process and formation mechanism of ZnO/CNC hybrids.

Table 2
Antibacterial activity and other parameters for CNC and ZnO/CNC hybrids prepared under different pH values.

Sample	$T_{5\%}^a$	Carboxyl content (mmol/g)	Zeta potential (mV)	Char yield (%)	ZnO content (%)	LOI ^b	Antibacterial ratio	
	(°C)						<i>E. coli</i> (%) ^c	<i>S. aureus</i> (%) ^c
CNC	288.2	1.13 ± 0.09	−32.4	12.4	–	22.5	–	–
ZnO/CNC8.5	267.5	0.77 ± 0.08	−9.9	49.5	37.1	37.3	99.6%	91.4%
ZnO/CNC10.5	312.8	0.75 ± 0.10	−8.9	67.4	55.0	44.5	99.7%	91.6%
ZnO/CNC11.0	312.1	0.74 ± 0.06	−8.5	84.1	71.7	51.1	99.8%	92.1%

^a $T_{5\%}$ was calculated from DTG curves.

^b LOI (Limiting oxygen index) = 17.5 + 0.4CR [13,29,49] (char yield evaluated at 600 °C).

^c Antibacterial ratios of *S. aureus* and *E. coli* obtained from antibacterial tests.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (4)$$

where C_0 , C_e and C_t represent the initial, equilibrium concentration of dye solutions (mg/L) and the concentration of dye solution at different time 't', whereas V and m represent the volume of the solution (L) and the mass of the used adsorbent (g), respectively.

2.7.2. Absorption kinetics models

Lagergren's pseudo-first-order equation, Ho's pseudo-second-order equation, and the intraparticle diffusion model were analyzed to study the time dependence of absorption process and further investigate the absorption mechanisms. The equations used were as follow:

Pseudo-first-order equation:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

Pseudo-second-order equation:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

where q_e and q_t (mg/g) are the amount of dye adsorbed at equilibrium and time t (min), k_1 (min^{-1}) is the pseudo-first-order rate constant, k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) is the pseudo-second-order rate constant.

2.8. Characterization of CNC and ZnO/CNC hybrids

The morphologies of CNC and ZnO/CNC hybrids were characterized by field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM, JSM-5610; JEOL, Japan), with the accelerating voltage parameter as 15 kV at room temperature. The potassium bromide (KBr) disc method was used to measure chemical structure via a Fourier-transform infrared (FT-IR) spectrometer (Nicolet 5700, Thermo Electron Corp) at ambient temperature. The wavenumber of FT-IR was scanned at the range 4000–400 cm^{-1} . The optical properties were characterized using UV-vis spectrophotometer (UV, Hitachi U-4150/3900, Japan). The X-ray powder diffraction (XRD) analysis was performed for investigation of crystal phase of the samples. The parameters of the X-ray powder diffractometer (ARL X'RA, Thermo Electron Corp.) are monochromatic Cu $K\alpha$ radiation at $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ in the 2θ range 15–80° at a scan rate of 2 deg/min. The X-ray generator tension and current were 40 kV and 30 mA, respectively. The thermostability was observed on thermogravimetric analysis (TGA) analyzer (Pyris Diamond I, PerkinElmer Corp). The samples (about 3–8 mg) were heated from 30 to 600 °C at the rate of 20 K/min under dynamic nitrogen atmosphere with a flow rate of 30 mL/min.

3. Results and discussion

3.1. Morphologies and dimensions

The morphologies of the CNC and the ZnO/CNC hybrids were characterized by using TEM and FE-SEM, respectively (Fig. 2). The shape of

neat CNC was nanorod with the diameter of 10.9 nm and a length of 101.7 nm in Fig. 2a. The pH of the solution was adjusted with NaOH. The anion OH^- was bonded to the cationic Zn^{2+} to form the monomer zinc hydroxide $\text{Zn}(\text{OH})_2$ and $\text{Zn}(\text{OH})_2$ dehydrated to form zinc oxide (ZnO) elementary particles. The shape of the ZnO/CNC hybrids showed different morphologies for each sample depending on the solution pH in Fig. 3. As shown in Fig. 2b, the nearly spherical ZnO nanoparticles with average diameter of 60 nm were obtained at pH 8.5. When pH value was at 8.5, the OH^- concentration was low, while the concentration of the carboxylate anion (COO^-) from carboxyl groups on the CNC template was high. The COO^- competed with OH^- and repelled each other and thus the COO^- anion of CNC was more dominant to attract the cationic Zn^{2+} than the OH^- anion. As the OH^- concentration increased (pH = 10.5), the new bonds between $\text{Zn}(\text{OH})_2$ monomers from two adjacent CNC templates were formed and then dehydrated to generate ZnO crystals. The ZnO crystals grew continuously, and eventually formed a two-dimensional sheet-like structure with the diameter 150–500 nm, the length 120–790 nm and the average thickness of 20 nm in Fig. 2c. Moreover, the surface of the sheet was not smooth and crossing sheets were assembled into a three-dimensional network structure. When the OH^- concentration continued to increase (pH = 11.0), a large amount of OH^- and Zn^{2+} to form $\text{Zn}(\text{OH})_2$ monomers. The new bonds are produced after two $\text{Zn}(\text{OH})_2$ monomer dehydration to assemble into ZnO nanoparticles along a certain orientation direction, so many ZnO nanorods with the diameter 120–330 nm and the length 840–2340 nm were easily assembled into flower-like structure based on CNC template (Fig. 2d). The pH of reaction was shown to have a significant effect on the size and structure of the ZnO nanoparticles. Sheet-like cellulose nanocrystal-zinc oxide nanohybrids were prepared by hydrothermal method in our previous work [19]. Hexagonal sheet-like CNC-ZnO nanohybrid exhibited a smooth surface and the size of ZnO was smaller compared with this work. Different morphologies were modulated by different sources of cellulose template. Mechanisms for modulated morphology/size were different in two works. ZnO microstructures were modified with increasing the molar ratio to CNC by Abdalkarim [8], but the effect on pH values was the dominant mechanism modulating ZnO nanoparticles morphologies in this work. The morphology and size of ZnO/CNC nanohybrid could significantly influence in various properties. The COO^- on the surface of CNC template exhibited adsorption on ZnO due to electrostatic attraction. ZnO nanoparticles formed via in situ growth. More and more fine ZnO nanoparticles aggregated on CNC template as pH values increased. It was obvious that zeta potentials shifted from −9.9 mV to −8.5 mV (Table 2).

3.2. Chemical structures

To understand the chemical structure of ZnO/CNC hybrids, all the samples were analyzed using FTIR spectroscopy (Fig. 4a). Similar characteristic bands were observed for CNC and ZnO/CNC hybrids, such as peaks at 3422, 1603 and 1048 cm^{-1} related to stretching, bending vibrations of O—H groups [20,21], and C—O—C stretching of glucose ring skeletal vibration, respectively [22]. Moreover, compared with CNC, a new absorption peak at 600–400 cm^{-1} assigned to Zn—O stretching vibration was found for the ZnO/CNC hybrids [9,23],

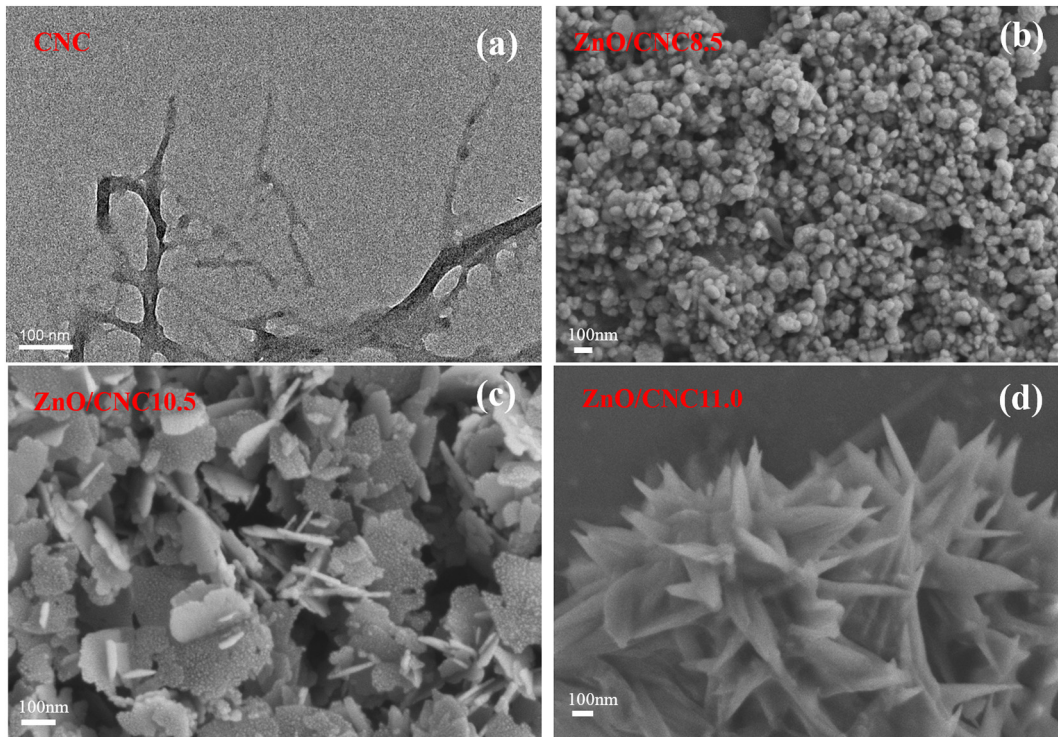


Fig. 2. FE-SEM images of CNC and ZnO/CNC hybrids.

illustrating the successful synthesis of ZnO on the CNC template. Zn—O peak locations of ZnO/CNC8.5, ZnO/CNC10.5 and ZnO/CNC11.0 were 463, 433 and 425 cm^{-1} , respectively. It hints a blue shift in the Zn—O absorption peak was observed for ZnO/CNC hybrids with increasing

pH values, due to changes in size and morphologies of ZnO nanoparticles. Further, compared to CNC, the in-plane —OH deformation peak position was shifted from 1637 cm^{-1} to 1603 cm^{-1} for ZnO/CNC8.5, confirming the interaction between CNC and Zn^{2+} [24]. Also, the band

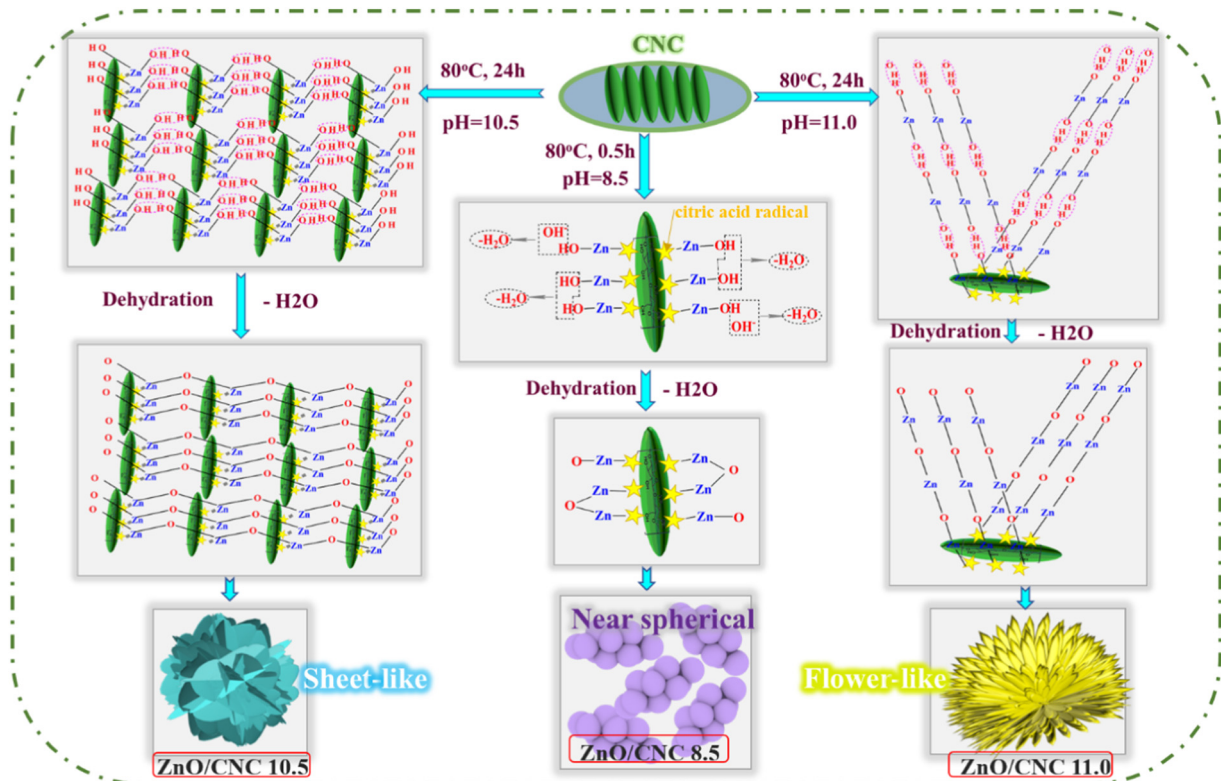


Fig. 3. Schematic diagram for the growth of ZnO/CNC nanostructures at different pH.

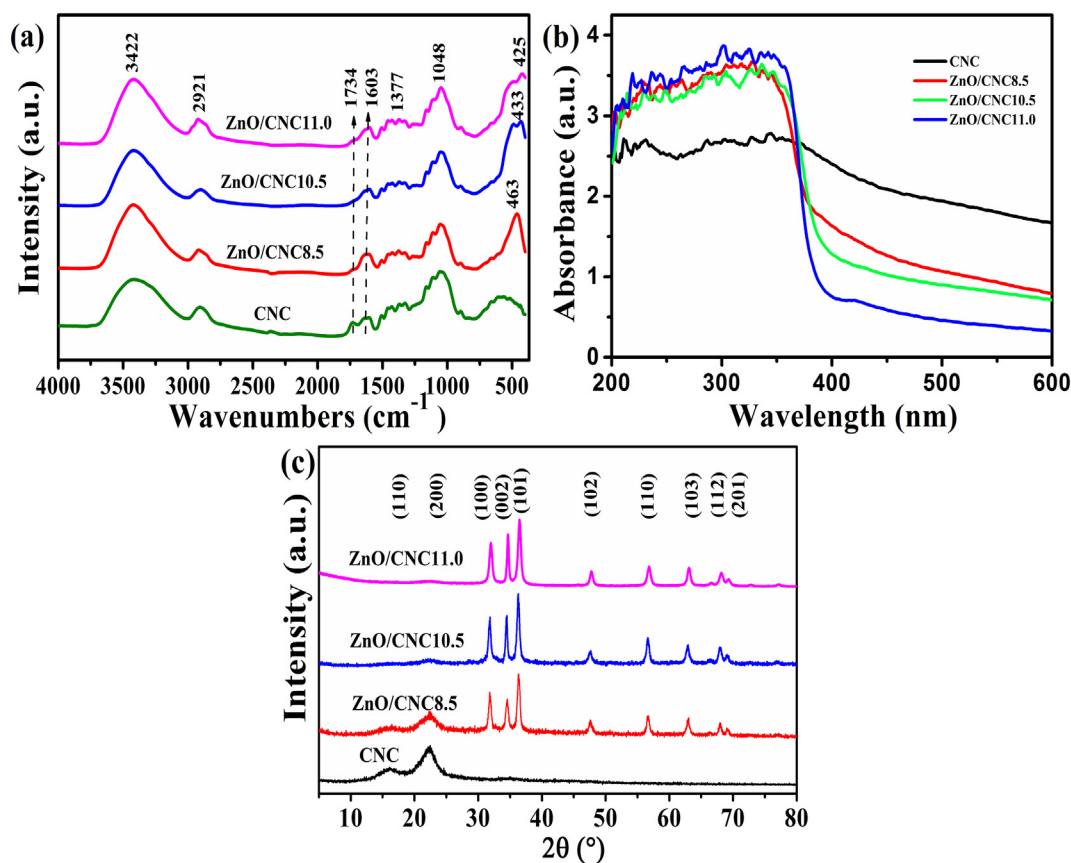


Fig. 4. (a) FTIR spectra of CNC and ZnO/CNC hybrids, (b) UV-vis absorbance spectra of CNC and ZnO/CNC hybrids, (c) XRD patterns of CNC and ZnO/CNC hybrids.

intensity of C=O stretching vibration (1734 cm^{-1}) was decreased for all the hybrids, which was ascribed to strong interactions between oxygen atoms of CNC carboxyl groups and ZnO nanoparticles. The UV-vis results show that strong absorption edge before 400 nm and their absorption of ultraviolet light in the ultraviolet region were found for all the ZnO/CNC hybrids except CNC (Fig. 4b), which further confirmed the successful deposition of ZnO nanoparticles onto the CNC in accord with FTIR results.

3.3. Crystalline structure

The XRD patterns were further used to estimate crystalline structure of the ZnO/CNC hybrids. The diffraction patterns of the CNCs exhibited typical cellulose I peaks at $2\theta = 16.1^\circ$ and 22.4° attributed to (110) and (200) planes [25]. Apart from the characteristic peaks of cellulose, new peaks at 31.9° , 34.5° , 36.3° , 47.7° , 56.8° , 62.9° , 67.9° and 69.3° were found for the ZnO/CNC samples, assigned to (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) and (201) planes of the hexagonal wurtzite-type ZnO [26] in Fig. 4c. This suggests that CNC/ZnO hybrids were successfully fabricated by using CNC as templates. Table 3 records the effect of pH values on crystalline size and crystallinities (χ_c) of ZnO/

Table 3
Average crystallite size and crystallinity for CNC and ZnO/CNC hybrids prepared under different pH values.

Sample	Morphology, size ^a	χ_c^b (%)	D_{200} (nm)	D_{100} (nm)	D_{002} (nm)	D_{101} (nm)
CNC	Nanorod Average diameter of 10.9 nm Average length of 101.7 nm	61.0	4.0	–	–	–
ZnO/CNC8.5	Near spherical Average diameter of 60 nm	63.4	–	18.3	17.5	18.1
ZnO/CNC10.5	Irregular sheet-like 150–500 nm in diameter 120–790 nm in length Average thickness of 10–30 nm	72.0	–	18.5	27.4	18.2
ZnO/CNC11.0	Flower-like 120–330 nm in diameter 840–2340 nm in length	90.1	–	16.4	28.1	16.4

^a Morphology and size were recorded from SEM micrographs.

^b χ_c was calculated from the XRD patterns.

CNC hybrid samples. In addition, ZnO/CNC8.5 with nearly spherical shape exhibited similar crystalline sizes of 17.5–18.3 nm at three planes, while other two hybrids showed different crystalline sizes, due to different ZnO morphologies (sheet-like and flower cluster shapes). The results were consistent with SEM morphological changes from nearly spherical shape to flower cluster (Fig. 2b–d). Moreover, the χ_c values of the ZnO/CNC hybrids were higher than that of CNC (61.0%). The χ_c values of the hybrids were increased from 63.4% (ZnO/CNC8.5) to 90.1% (ZnO/CNC11.0), indicating more contents of ZnO nanoparticles in the hybrids (Table 2).

3.4. Thermal stability

The TGA and its derivatives (DTG) curves for CNC and ZnO/CNC hybrids are shown in Fig. 5, and the temperature at 5% weight loss ($T_{5\%}$) is listed in Table 2. Single thermal degradation peaks with one maximum degradation temperature were found for CNC and the ZnO/CNC hybrids, and indeed thermal degradation of cellulose included depolymerization, dehydration, and decomposition of glycosyl units at degradation temperature of 200–400 °C [27,28]. $T_{5\%}$ value of CNC was about 288.2 °C, whereas ZnO/CNC hybrids showed higher $T_{5\%}$ values of 312.8–312.1 °C, indicating that the thermal stability of the hybrids was better than CNC. Further, both ZnO/CNC11.0 and ZnO/CNC10.5 gave the better thermal stability than ZnO/CNC8.5, which can be due to more ZnO contents (84.1% and 67.4%) with strong heat shielding effects. In the hybrids, the building blocks (ZnO/CNC8.5) were formed by average 60 nm and near spherical ZnO nanoparticles anchored on the CNC. This contiguous and ordered structural feature, and the strong interaction between the ZnO and CNC subunits made heat transport much easier, consequently, resulting in the ZnO/CNC hybrids being decomposed at a lower temperature [6]. Additionally, limiting oxygen index (LOI) values of CNC and ZnO/CNC hybrids were calculated from char yield (CY) based on equation [13,29,47,49] (Table 2) at 600 °C. The LOI values increased as the char yield increased. The LOI values of all the hybrids were higher than that of CNC, and they were increased from 37.3 for ZnO/CNC8.5 to 51.1 for ZnO/CNC11.0 with increasing pH values. From above, all the hybrids presented the higher LOI values >21, demonstrating the great potentials in the fields of excellent flame-resistant materials. High-performance thermally insulating materials using renewable cellulose showed excellent combustion resistance and performed better than traditional fossil fuel insulation. Therefore, the flame-retardant materials with excellent properties based on cellulose had great potential in the field of building insulation applications [50].

3.5. Antimicrobial properties

The antibacterial activity of the ZnO/CNC hybrids was evaluated against *E. coli* and *S. aureus* with the CNC as control sample. The results of qualitative disc diffusion method are shown in Fig. 6a and b. Fig. 6a displayed the antibacterial activities of CNC and ZnO/CNC hybrids against *E. coli*. It is observed that CNC had little antibacterial activity without an inhibition zone. By contrast, ZnO/CNC8.5, ZnO/CNC10.5 and ZnO/CNC11.0 could inhibit the bacterial growth with the inhibition zone of 8.0, 9.0 and 10.0 mm, respectively. The results indicated the effective antibacterial activity of ZnO/CNC hybrids against *E. coli*. This phenomenon clearly indicates that the antibacterial activity was only due to the presence of ZnO, rather than the individual CNC. Fig. 6b shows the antibacterial activities of the samples against *S. aureus*. Compared to CNC without any inhibition zone, ZnO/CNC8.5, ZnO/CNC10.5 and ZnO/CNC11.0 gave obvious inhibition zone of 6.0, 6.3 and 6.7 mm, respectively. Furthermore, our results suggest that with the increase of pH values, the inhibition zone of the ZnO/CNC hybrids gradually increased for both bacteria. The antibacterial ratios (99.6%, 99.7%, 99.8%) of three ZnO/CNC hybrids for *E. coli* were higher than the corresponding values (91.4%, 91.6%, 92.1%) for *S. aureus* (Table 2). The antibacterial ratio was calculated by using the quantitative mean colony-forming unit method. Our results suggest that the antibacterial ratio demonstrated a better antibacterial activity of ZnO/CNC hybrids in killing Gram-negative *E. coli*. Combined with the above results, the strong antibacterial activity of ZnO/CNC11.0 was demonstrated for both *E. coli* and *S. aureus* due to incorporating excellent antibacterial ZnO nanoflower clusters and more ZnO concentrations in the hybrids (Table 2). Some researchers consider that it might be responsible by the formation of hydrogen peroxide (H_2O_2) on ZnO surface [30].

3.6. Absorption capacity of MB and MG

Dyes are widely used to color their products in some industries, such as textiles, dyestuff, paper, and leather. Methylene blue (MB) dye is harmful to fish and other aquatic organisms, which may be liable to permanent injury to human and most aquatic life [31]. Malachite green (MG) is very dangerous, because it is a typical triphenylmethane dye and has highly cytotoxic property against mammalian cells [32]. The present work aims to study a convenient and economic method for MB and MG removal from wastewater by absorption with low cost and abundantly available adsorbents. Therefore, ZnO/CNC hybrid as adsorbents was utilized to investigate the dye removal rate for MB and MG. Fig. 7a shows a comparison of dye removal rate of CNC and ZnO/CNC hybrids. The dye removal rate of ZnO/CNC10.5 (85.8%) and ZnO/CNC11.0 (84.3%) was lower than that of CNC, while ZnO/CNC8.5 with

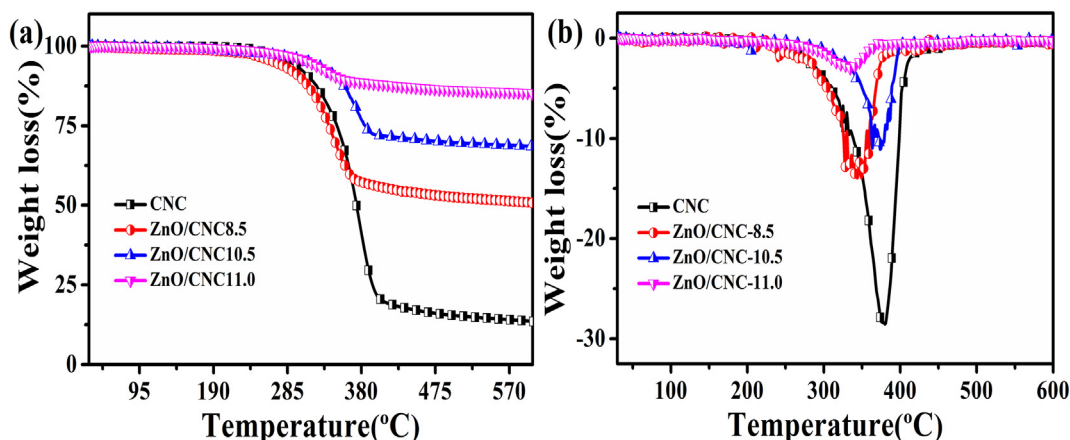


Fig. 5. TGA (a) and DTG (b) curves of CNC and ZnO/CNC hybrids.

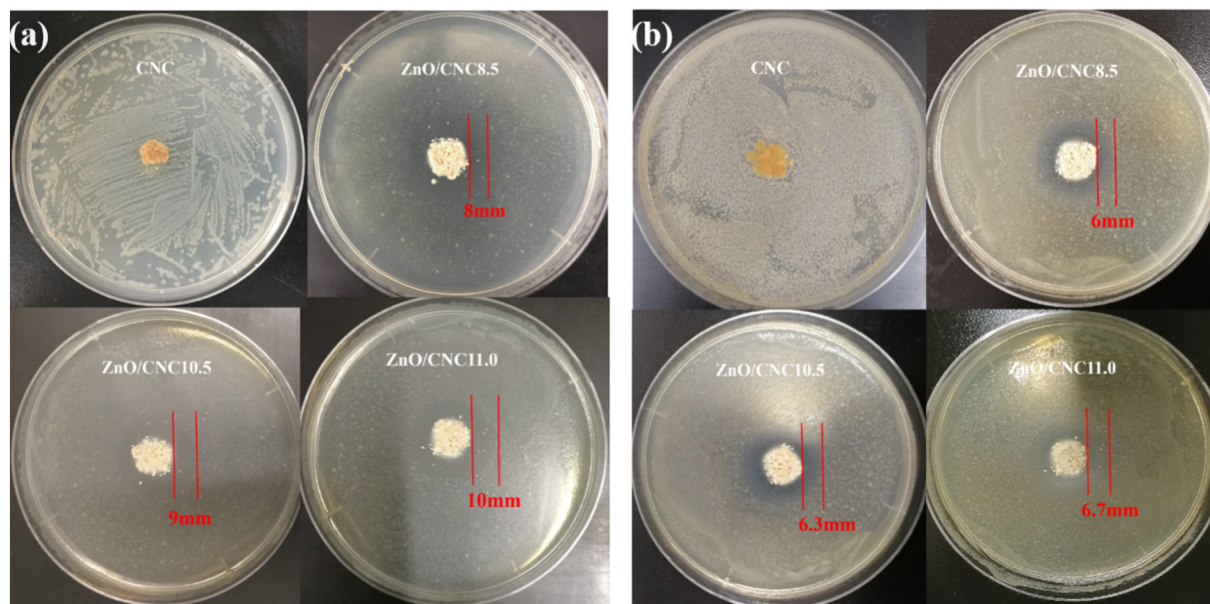


Fig. 6. Antibacterial ability of CNC and ZnO/CNC hybrids against *E. coli*. (a) and *S. aureus* (b).

the best absorption property gave 93.55% dye removal higher than 91.08% for CNC. At the same time, the dye removal ability of the hybrids decreased with the increase of ZnO content from 37.1% to 71.7 (Table 2), suggesting more ZnO contents on CNC to slightly weaken their dye absorption ability. Generally, the higher dye absorption efficiency of ZnO/CNC hybrids relied on the surface carboxyl group contents, ZnO nanoparticle size and morphology, electrostatic attraction between adsorbent and the dyes (MB/MG) [33,34]. Indeed, the more carboxyl groups can provide more active absorption sites to remove the dyes [35]. Compared to other hybrids, ZnO/CNC8.5 with more residual carboxyl groups have more unsaturated binding sites to absorb the most active dyes, resulting in high dye removal rate. Similarly, the CNC with more carboxyl groups also have better dye removal ability. The zeta potential of samples was an important influencing factor on the adsorption

capacity. Both MB and MG were positively charged cationic dyes. According to the zeta potentials of hybrids and CNC, the surface charge was negative, which might imply that there was a strong electrostatic interaction between adsorbents and cationic dyes [47,48]. In this work, CNC from bamboo not only was used to manipulate the morphologies and dispersion of ZnO nanoparticles but also increased absorption property of cationic dyes. During the experiments, we also had observed the degradation capacities of samples to MB dye with continuous stirring under the ultraviolet light for 4 h. The samples adsorbed the dye quickly, and then the color of the sample hardly changed compared with that in the normal environment (Fig. 7b). The degradation of hybrids to dye was very slow compared with absorption. Therefore, we focus on the investigation of adsorption property of the samples in this work. According to the obtained results, ZnO/CNC8.5 was used as a representative adsorbent to study its adsorption performance and adsorption mechanism for MB and MG in the subsequent experiments.

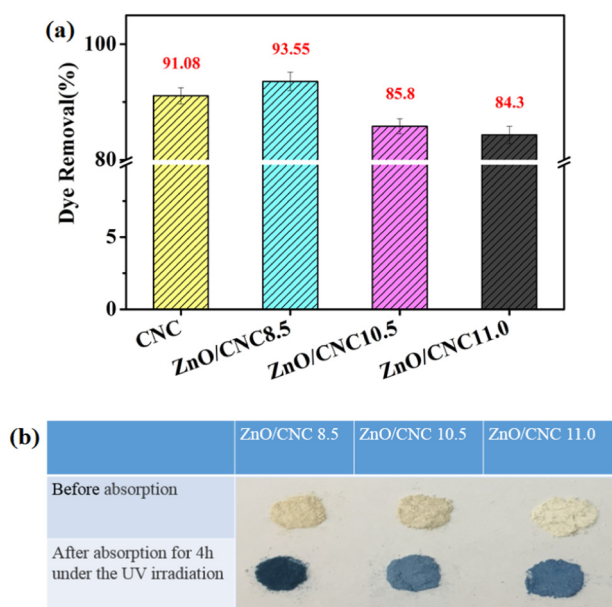


Fig. 7. Dye removal of CNC and ZnO/CNC hybrids (a), sample color change before and after MB absorption under the ultraviolet light for 4 h (b).

3.6.1. Effect of reaction time and initial dye concentration

Fig. 8a–b shows MB and MG removal efficiency for ZnO/CNC8.5 versus reaction time using various dye concentrations (20, 30, 40, 50 mg/L). The absorption was rapid and the efficiency of removed MB and MG were increased sharply in the first 2 min. The dye removal efficiency of MB and MG reached 97.04% and 98.44% within 5 min at concentration of 20 mg/L. It is particularly worthy to note that it was very rare to exhibit such rapid and excellent absorption performance in such a short period of time. The increasing trend did not stop until a state of equilibrium was acquired at time of 15 min and the removal efficiency reached 98.36% (20 mg/L), 97.61% (30 mg/L), 97.39% (40 mg/L), 93.55% (50 mg/L) of MB and 99.04% (20 mg/L), 99.00% (30 mg/L), 99.07% (40 mg/L), 99.02% (50 mg/L) of MG after 60 min, respectively. The rapid absorption at the initial contact time could be attributed to more active absorption sites of the negatively charged groups (carboxyl ions, COO^-) of ZnO/CNC8.5, which can cause attractive forces (electrostatic attractions, van der Waals forces and hydrogen bonding) [36,37] with positive charge functional groups (quaternary ammonium ion, NR_4^+) of MB molecule. In addition, at lower concentration, the number of the positive charge groups of MB molecules was below the negative charged groups of adsorbents. Subsequently, the fractional absorption became independent with increasing initial concentration. More or less, similar absorption observation for MB and MG was found, while the ZnO/CNC8.5 adsorbent exhibited better removal efficiency on MG

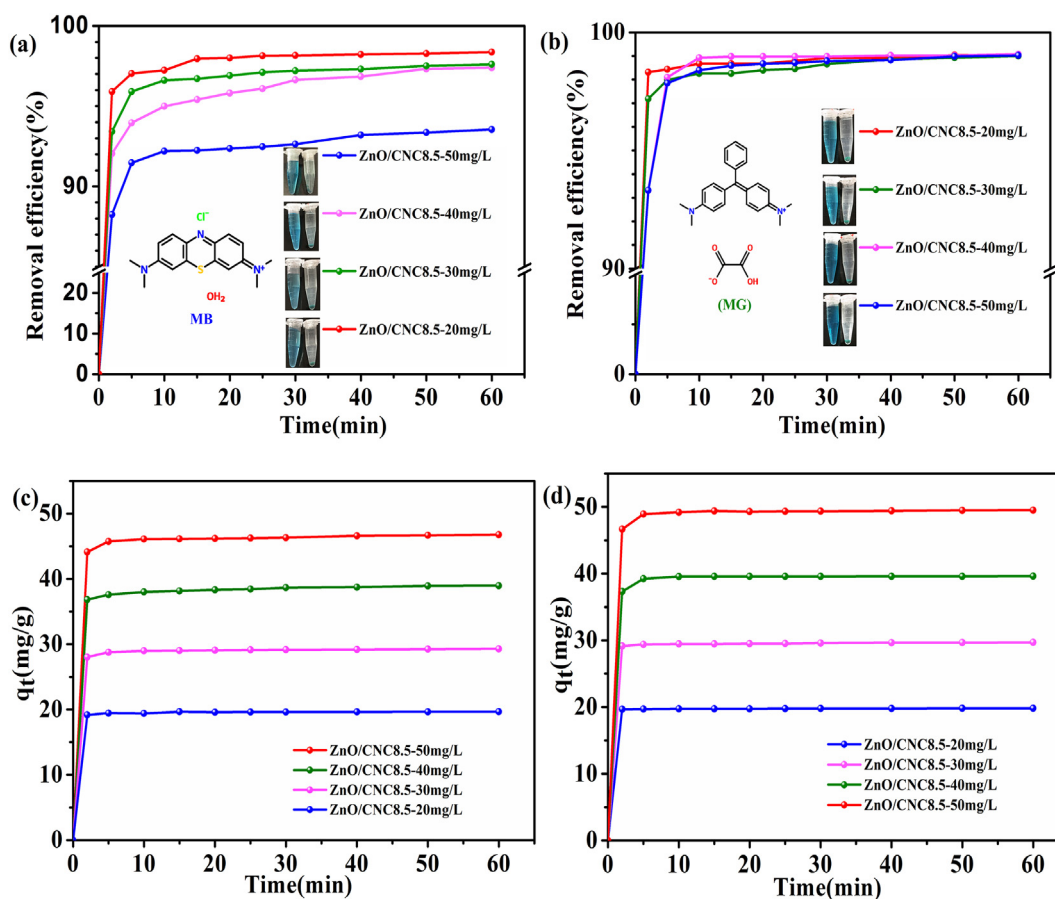


Fig. 8. Effect of contact time on the removal efficiency of MB (a) and MG (b) with the ZnO/CNC8.5, the variation of adsorption capacity with adsorption time at various initial concentrations: MB (c) and MG (d).

dyes absorption. Besides, the removal efficiency of MG increased by 5.47% compared to MB at the same dye concentration. Thus, the ZnO/CNC8.5 hybrid was efficient absorption materials for anionic dye wastewater under mild conditions.

Fig. 8c–d shows the effects of different initial concentrations (20 to 50 mg/L) on the adsorption capacity of MB and MG onto ZnO/CNC8.5 hybrid with increase of contact time. The initial concentration provided an important driving force to overcome mass transfer resistances of all molecules between the aqueous and solid phases [38]. It is easily observed that the adsorption capacity of MB and MG onto the adsorbent drastically increased initially. At lower dye concentrations, almost all the MB and MG molecules could contact with the active sites on the surface of ZnO/CNC8.5. Nevertheless, the adsorption sites would reach saturation at high dye concentrations. The adsorption equilibrium of ZnO/CNC8.5 increased with the increase of MB and MG concentration and the adsorption capacity at the condition of 50 mg/L and room temperature reached up to 46.77 mg/g for MB and 49.51 mg/g for MG. The results demonstrated that the actual amount of adsorbed dye per unit mass of ZnO/CNC8.5 was increased with the MB and MG concentrations. This was attributed to increasing in the surface loading of MB on the active vacancies of the adsorbent, which provided availability of more absorption sites on ZnO/CNC8.5. Then the adsorption was constant, because the driving force provided by initial dye concentration was hard to overcome the repulsive forces between the dye molecules on the ZnO/CNC8.5 as the available absorption sites gradually decreased. The above results indicated that the ZnO/CNC8.5 hybrid was an effective adsorbent for cationic dyes.

Furthermore, in comparison with other ZnO adsorbents, the excellent adsorption capacity of MB by nZORc/BC was documented as much as 0.01701 mg/g [35]. The efficiency of MB removal by ZnO was 9.20%

in the first 6 min and the maximal MB sorption (7.67 mg/g) occurred for ZnO within the contact time of 120 min [39]. The adsorption equilibrium of ZnO/CNC hybrids can reach up to 46.77 mg/g for MB and 49.51 mg/g for MG within 60 min in this work, which was greater than most of the ZnO nanocomposite adsorbents.

3.6.2. Absorption kinetics

In order to understand the absorption process, absorption kinetic study was carried out to understand the absorption mechanism, which was important for efficiency and performance of the absorption process. The experimental data of MB and MG adsorption on ZnO/CNC8.5 hybrid was fitted using the pseudo-first-order Eq. (5) and pseudo-second-order kinetic models Eq. (6). The k_1 , k_2 , q_e , and calculated $q_{e,cal}$ values are shown in Table 4. The values of k_1 and $q_{e,cal}$ can be determined from the slope and intercept in the plot of $\ln(q_e - qt)$

Table 4

Constants and correlation coefficients of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models for adsorption of MB and MG onto the ZnO/CNC hybrids.

	$q_{e,cal}(exp)$ (mg/g)	Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model		
		q_e (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (gm ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
MB	19.672	19.5953	0.10007	0.62565	19.65989	0.05081	1
	29.28144	29.09661	0.09224	0.63501	29.25184	0.03413	0.99999
	38.95748	38.42449	0.09786	0.75521	38.70999	0.02563	0.99996
	46.77419	46.30889	0.08236	0.62218	46.62042	0.02137	0.99997
MG	19.80746	19.75934	0.10281	0.40037	19.77844	0.05047	1
	29.69919	29.56119	0.09356	0.59366	29.62674	0.03366	0.99999
	39.62891	39.56174	0.11264	0.51422	39.83367	0.02522	1
	49.51134	49.32961	0.10726	0.65027	49.6638	0.02018	1

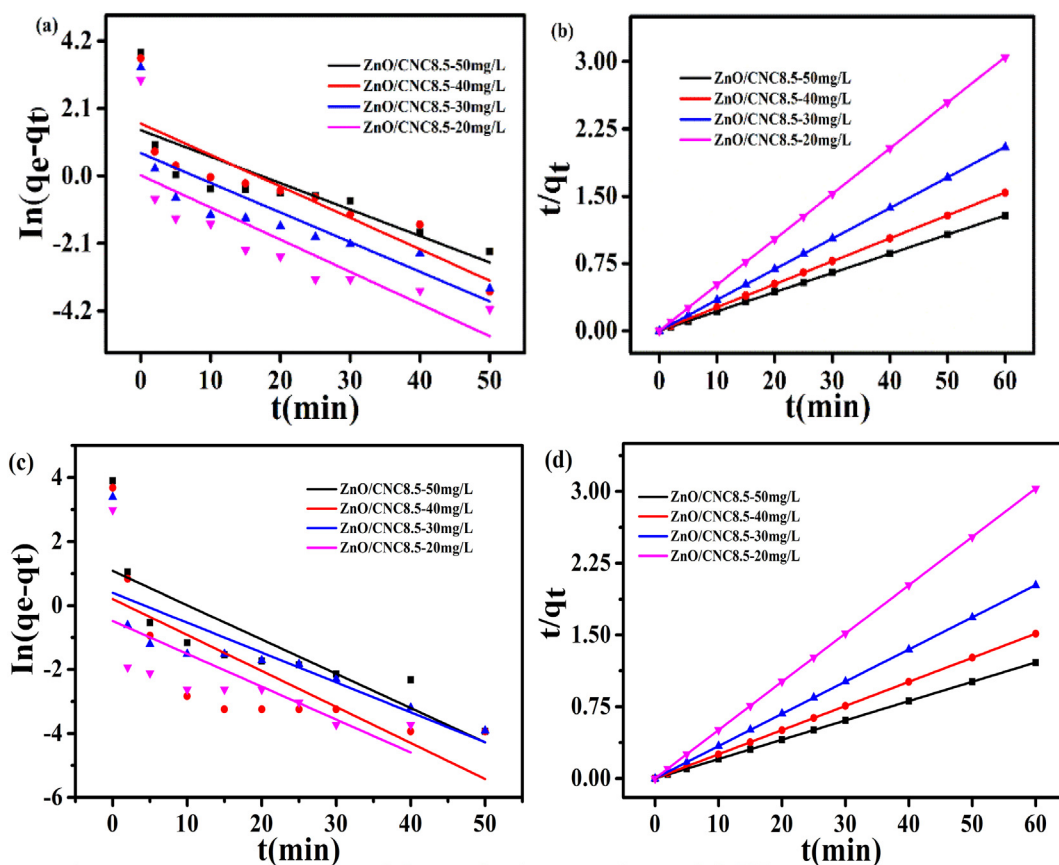


Fig. 9. Absorption kinetic models of MB onto the ZnO/CNC8.5 hybrid: (a) pseudo-first order model, (b) pseudo-second-order model; absorption kinetic models of MG onto the ZnO/CNC8.5 hybrid: (c) pseudo-first order model, (d) pseudo-second-order model.

vs t Fig. 9a and c. The $q_{e,cal}$ of the pseudo-first-order model deviated from the experimental q_e for all the samples (from 20 to 50 mg/L). Moreover, the correlation coefficients R^2 for the first-order kinetic model were only above 0.62218 for MB and above 0.40037 for MG. The values of k_2 and $q_{e,cal}$ at various concentrations were obtained through the intercept and the slope of the linear plots of (t/q_t) vs t . The linear plots of t/q_t versus t showed a good fit between experimental ($q_{e(exp)}$) and calculated ($q_{e(cal)}$) values from pseudo-second-order model (Fig. 9b and d). The R^2 values for this model were >0.99999 at all the tested concentrations, which were thus higher than the R^2 value obtained from the pseudo-first-order model. For ZnO/CNC8.5 hybrid, the q_e values of MB and MG were 46.6 and 49.7 mg/g, respectively. It suggests that the absorption data were well represented by pseudo-

second-order kinetic model, and the absorption capacity values q_e increased with increase of initial concentration of MB and MG dyes at concentrations of 20–50 mg/L.

The FTIR spectra of the ZnO/CNC8.5 before and after the MB and MG absorption were shown in Fig. 10. The spectra implicated the presence of various functional groups detected in the surface of ZnO/CNC8.5. The surface of ZnO/CNC8.5 has abundant hydroxyl groups and the bands at 3422 cm^{-1} exhibited a slight displacement (3419 cm^{-1}) [40], which revealed that O—H played an important role for MB absorption onto the ZnO/CNC8.5. Furthermore, the absorption peaks at 1593, 1386 and 1324 cm^{-1} , being assigned to the vibration of aromatic ring, C—N bond, and CH_3 group for MB, respectively [41] and the sharp absorption peak at around 1053 cm^{-1} were due to C—O stretching

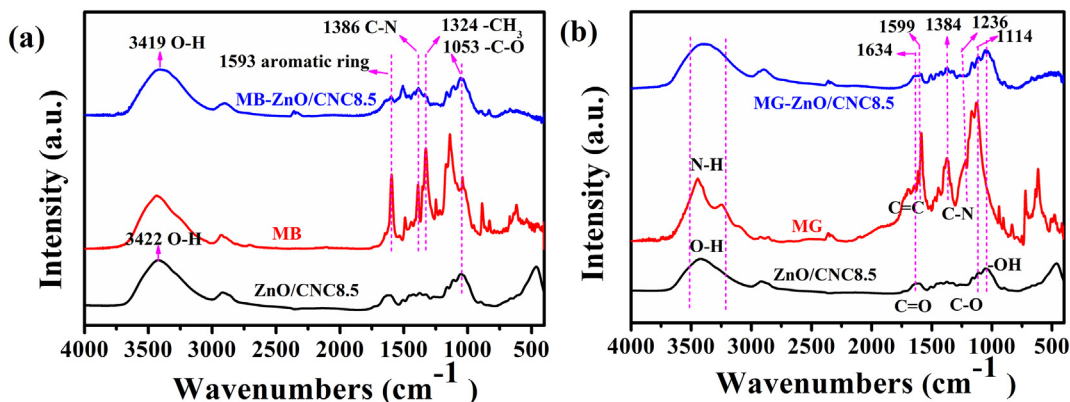


Fig. 10. FTIR spectra of ZnO/CNC8.5 before and after adsorption of MB (a) and MG (b).

vibrations (Fig. 10a). These peaks could be found in the FTIR spectrum of the ZnO/CNC8.5 after the MB absorption. These results revealed the presence of various functional groups in MB detected on the absorbent surface during the absorption. It should be noted that the peaks seem to be a significant decrease in intensity after MB absorption, which might be resulted from the interactions between ZnO/CNC8.5 and MB. The negatively charged surfaces of the adsorbent could provide absorption sites for electrostatic interaction and hydrogen bonding with cationic MB dye.

Absorption band at 1613 cm^{-1} corresponded to the aromatic ring stretching vibration on MG, which was shifted to 1619 cm^{-1} for ZnO/CNC8.5 after absorption. The C=C stretching of the aromatic ring, aromatic tertiary amine and tertiary amine C—N stretching vibrations [42] were shifted from $1587, 1372, 1218\text{ cm}^{-1}$ to $1599, 1384$ and 1236 cm^{-1} , respectively. Furthermore, the intensity decreased after MG absorption (Fig. 10b). The above drastic differences could well define the appearance or absorption of MG onto ZnO/CNC8.5 surface. The peaks at 1632 and 1111 cm^{-1} corresponding to C=O and C—O of citrate carboxylate groups slightly shifted to $1634\text{ cm}^{-1}, 1114\text{ cm}^{-1}$ and their intensity decreased a lot, which may be attributed to electrostatic attraction between negative charged carboxylate anion of ZnO/CNC8.5 and positive charged MG. Additionally, the band between 3200 and 3500 cm^{-1} was indicative of stretching vibration of N—H and O—H, the 3241 cm^{-1} peak of N—H was overlapped by 3422 cm^{-1} peak of O—H. Also, the peak at 1034 cm^{-1} corresponding to C—O of alcohols slightly shifted to 1036 cm^{-1} [43]. These changes could be due to hydrogen bonds between —OH of carboxylate groups on ZnO/CNC8.5 and MG. Besides, the properties of nanoscale effect and near spherical morphology could make ZnO/CNC8.5 microspheres contact and absorb MG molecules efficiently. These aspects mentioned above synergistically contributed to the high absorption capacity and removal efficiency of ZnO/CNC8.5 for both MB and MG.

4. Conclusions

Various morphologies of ZnO/CNC hybrids (nearly spherical, thin-sheet and flower-like shapes) were successfully prepared by using bamboo CNC as templates. In addition, the effect of pH values on ZnO morphologies and properties of ZnO/CNC hybrids were studied in detail. It is found that low pH value (8.5) would induce formation of nearly spherical shape hybrids with an average diameter of about 60 nm because of low OH^- concentration. Under high pH values (10.5 and 11.0), sheet-like and flower-like hybrids were obtained due to the large quantity of OH^- . Besides, both sheet-like and flower-like hybrids had high crystallinity and ZnO contents, leading to higher thermal stability for them. However, spherical ZnO/CNC8.5 hybrids showed smaller size and more carboxyl groups (low crystallinity), resulting in higher dye absorption capacity for MB and MG dyes. Thus, ZnO/CNC8.5 as a representative model sample were chosen to investigate influence of initial concentration and contact time on dye removal rate and absorption kinetic studies. The dye absorption was rapid in the first 2 min and the dye removal rate of MB and MG reached over 91.47% and 97.85% within 5 min. The absorption kinetics accurately described by the pseudo-second-order model with high R^2 . Electrostatic attraction between carboxyl groups (COO^-) and positive charge functional groups (NR_4^+) was the main absorption mechanisms for the dye absorption of hybrids. Therefore, such hybrids with improved properties show great potential for use as excellent adsorbent of cationic dye in industrial wastewater.

Acknowledgments

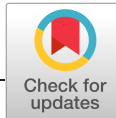
The work is funded by Key Program for International S & T Innovation Cooperation Projects of China [2016YFE0131400], Integrated Project of Green Manufacturing and Recycling System for Waste Textiles, Ministry of Industry and Information Technology of the People's Republic of

China, State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University [LK1713], Zhejiang Province Welfare Technology Applied Research Project [LGC19E030002] and Candidates of Young and Middle Aged Academic Leader of Zhejiang Province, “521” Talent Project of Zhejiang Sci-Tech University, and the Young Elite Scientists Sponsorship Program by CAST.

References

- [1] S.Y.H. Abdalkarim, H.Y. Yu, D. Wang, J. Yao, Electrospun poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxy-valerate)/cellulose reinforced nanofibrous membranes with ZnO nanocrystals for antibacterial wound dressings, *Cellulose*. 24 (2017) 2925–2938.
- [2] F. Fu, J. Gu, X. Xu, Q. Xiong, Y. Zhang, X. Liu, J. Zhou, Interfacial assembly of ZnO-cellulose nanocomposite films via a solution process: a one-step biomimetic approach and excellent photocatalytic properties, *Cellulose*. 24 (2017) 147–162.
- [3] A. Kumar, H. Gullapalli, K. Balakrishnan, A. Botello-Mendez, R. Vajtai, M. Terrones, P.M. Ajayan, Flexible ZnO-cellulose nanocomposite for multisource energy conversion, *Small*. 7 (2011) 2173–2178.
- [4] E. Lizundia, A. Urruchi, J.L. Vilas, L.M. León, Increased functional properties and thermal stability of flexible cellulose nanocrystal/ZnO films, *Carbohydr. Polym.* 136 (2016) 250–258.
- [5] R.J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, J. Youngblood, Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3941–3994.
- [6] S.W. Zhao, M. Zheng, X.H. Zou, Y. Guo, Q.J. Pan, Self-assembly of hierarchically structured cellulose@ZnO composite in solid-liquid homogeneous phase: synthesis, DFT calculations, and enhanced antibacterial activities, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2017) 6585–6596.
- [7] M. Kaushik, A. Moores, Nanocelluloses as versatile supports for metal nanoparticles and their applications in catalysis, *Green Chem.* 18 (2016) 622–637.
- [8] S.Y.H. Abdalkarim, H.Y. Yu, C. Wang, L. Yang, Y. Guan, L. Huang, J. Yao, Sheet-like cellulose nanocrystal-ZnO nanohybrids as multifunctional reinforcing agents in biopolyester composite nanofibers with ultrahigh UV-shielding and antibacterial performances, *ACS Appl. Biol. Mater.* 1 (2018) 714–727.
- [9] S. Azizi, M. Ahmad, M. Mahdavi, S. Abdolmohammadi, Preparation, characterization, and antimicrobial activities of ZnO nanoparticles/cellulose nanocrystal nanocomposites, *BioResources* 8 (2013) 1841–1851.
- [10] A. Kołodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, Zinc oxide—from synthesis to application: a review, *Materials* 7 (2014) 2833–2881.
- [11] M.M. Tomczak, M.K. Gupta, L.F. Drummy, S.M. Rozenzhak, R.R. Naik, Morphological control and assembly of zinc oxide using a biotemplate, *Acta Biomater.* 5 (2009) 876–882.
- [12] K. Lefatshe, C.M. Muiva, L.P. Kebaabetswe, Extraction of nanocellulose and in-situ casting of ZnO/cellulose nanocomposite with enhanced photocatalytic and antibacterial activity, *Carbohydr. Polym.* 164 (2017) 301–308.
- [13] R.T. Yang, H.Y. Yu, M.L. Song, Y.W. Zhou, J.M. Yao, Flower-like zinc oxide nanorod clusters grown on spherical cellulose nanocrystals via simple chemical precipitation method, *Cellulose*. 23 (2016) 1871–1884.
- [14] H.Y. Yu, G.Y. Chen, Y.B. Wang, J.M. Yao, A facile one-pot route for preparing cellulose nanocrystal/zinc oxide nanohybrids with high antibacterial and photocatalytic activity, *Cellulose*. 22 (2015) 261–273.
- [15] A. Bendahou, H. Kaddami, A. Dufresne, Investigation on the effect of cellulosic nanoparticles' morphology on the properties of natural rubber based nanocomposites, *Eur. Polym. J.* 46 (2010) 609–620.
- [16] V. Khoshkava, M.R. Kamal, Effect of cellulose nanocrystals (CNC) particle morphology on dispersion and rheological and mechanical properties of polypropylene/CNC nanocomposites, *ACS, Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 8146–8157.
- [17] T. Zimmermann, E. Pöhler, P. Schwaller, Mechanical and morphological properties of cellulose fibril reinforced nanocomposites, *Adv. Eng. Mater.* 7 (2005) 1156–1161.
- [18] Q. Xu, Y. Wu, Y. Zhang, F. Fu, X. Liu, Durable antibacterial cotton modified by silver nanoparticles and chitosan derivative binder, *Fibers Polym.* 17 (2016) 1782–1789.
- [19] S.Y.H. Abdalkarim, H.Y. Yu, C. Wang, L.X. Huang, J. Yao, Green synthesis of sheet-like cellulose nanocrystal-zinc oxide nanohybrids with multifunctional performance through one-step hydrothermal method, *Cellulose*. 25 (2018) 6433–6446.
- [20] Q. Lu, W. Lin, L. Tang, S. Wang, X. Chen, B. Huang, A mechanochemical approach to manufacturing bamboo cellulose nanocrystals, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 611–619.
- [21] Y. Hu, L. Tang, Q. Lu, S. Wang, X. Chen, B. Huang, Preparation of cellulose nanocrystals and carboxylated cellulose nanocrystals from borer powder of bamboo, *Cellulose*. 21 (2014) 1611–1618.
- [22] H.S. Bhatti, S. Kumar, K. Singh, Structural and optical characterization of hydroxypropyl methyl cellulose-capped ZnO nanorods, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 5536–5542.
- [23] A. Wei, L. Xiong, L. Sun, Y. Liu, W. Li, W. Lai, X. Liu, L. Wang, W. Huang, X. Dong, One-step electrochemical synthesis of a graphene-ZnO hybrid for improved photocatalytic activity, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 2855–2860.
- [24] S.A. Ovalle-Serrano, V.S. Carrillo, C. Blanco-Tirado, J.P. Hinestroza, M.Y. Combariza, Controlled synthesis of ZnO particles on the surface of natural cellulosic fibers: effect of concentration, heating and sonication, *Cellulose*. 22 (2015) 1841–1852.
- [25] B.S. Brito, F.V. Pereira, J.L. Putaux, B. Jean, Preparation, morphology and structure of cellulose nanocrystals from bamboo fibers, *Cellulose*. 19 (2012) 1527–1536.
- [26] C. Katepetch, R. Rujiravanit, H. Tamura, Formation of nanocrystalline ZnO particles into bacterial cellulose pellicle by ultrasonic-assisted in situ synthesis, *Cellulose*. 20 (2013) 1275–1292.

- [27] M.A. Henrique, W.P.F. Neto, H.A. Silvério, D.F. Martins, L.V.A. Gurgel, H.D.S. Barud, Kinetic study of the thermal decomposition of cellulose nanocrystals with different polymorphs, cellulose I and II, extracted from different sources and using different types of acids, *Ind. Crop. Prod.* 76 (2015) 128–140.
- [28] T. Kosuda, T. Okada, S. Nozaka, Y. Matsuzawa, T. Shimizu, S. Hamanaka, S. Mishima, Characteristics and mechanism of low temperature dehydrochlorination of poly(vinyl chloride) in the presence of zinc (II) oxide, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (2012) 584–591.
- [29] Y. Zhou, H.Y. Yu, J.P. Gu, J.Y. Zhu, M.H. Zhu, Y. Guan, J.M. Yao, Novel fabrication of modulated carpenterworm-like zinc oxide/polyacrylonitrile composite nanofibers for photocatalytic degradation of methylene blue dye, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 91 (2018) 548–555.
- [30] Y. Jiang, L. Zhang, D. Wen, Y. Ding, Role of physical and chemical interactions in the antibacterial behavior of ZnO nanoparticles against *E. coli*, *Mater. Sci. Eng. C* 69 (2016) 1361–1366.
- [31] S. Shakoob, A. Nasar, Removal of methylene blue dye from artificially contaminated water using citrus limetta peel waste as a very low cost adsorbent, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 66 (2016) 154–163.
- [32] S. Srivastava, R. Sinha, D. Roy, Toxicological effects of malachite green, *Aquat. Toxicol.* 66 (3) (2004) 319–329.
- [33] M. Ghaedi, H. Karimi, F. Yousefi, Silver and zinc oxide nanostructures loaded on activated carbon as new adsorbents for removal of methylene green: a comparative study, *Hum. Exp. Toxicol.* 33 (2014) 956–967.
- [34] N. Gupta, A.K. Kushwaha, M.C. Chattopadhyaya, Application of potato (*Solanum tuberosum*) plant wastes for the removal of methylene blue and malachite green dye from aqueous solution, *Arab. J. Chem.* 9 (2016) S707–S716.
- [35] D.C. Wang, H.Y. Yu, X. Fan, J. Gu, S. Ye, J. Yao, Q.Q. Ni, High aspect ratio carboxylated cellulose nanofibers crosslinked to robust aerogels for superabsorption—flocclulants: paving way from nano—scale to macro—scale, *ACS. Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 20755–20766.
- [36] M. Doğan, H. Abak, M. Alkan, Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: kinetics, mechanism and activation parameters, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 172–181.
- [37] P. Zhang, D. Hou, D. O'Connor, X. Li, S.O. Pehkonen, R.S. Varma, X. Wang, Green and size-specific synthesis of stable Fe-Cu oxides as earth-abundant adsorbents for malachite green removal, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 9229–9236.
- [38] J. Shu, R. Liu, H. Wu, Z. Liu, X. Sun, C. Tao, Adsorption of methylene blue on modified electrolytic manganese residue: kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 82 (2018) 351–359.
- [39] I.K. Al-Khateeb, M.S. Mahmood, Adsorption, thermodynamics and kinetics of methylene blue on nano structured ZnO crystals, *Am. Chem. Sci. J.* 13 (2016) 1–9.
- [40] J. Fu, Z. Chen, M. Wang, S. Liu, J. Zhang, J. Zhang, Q. Xu, Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis, *Chem. Eng. J.* 259 (2015) 53–61.
- [41] J. Tan, Y. Wang, M. Liu, C. He, Adsorption of thorium from aqueous solution by poly(cyclotriphosphazene-co-4, 4'-sulfonyldiphenol), *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 314 (3) (2017) 2243–2252.
- [42] H. Tang, W. Zhou, L. Zhang, Adsorption isotherms and kinetics studies of malachite green on chitin hydrogels, *J. Hazard. Mater.* 209 (2012) 218–225.
- [43] L. Len, X. Yuan, G. Zeng, J. Shao, X. Chen, Z. Wu, H. Wang, X. Peng, Surface characterization of rice husk bio-char produced by liquefaction and application for cationic dye (malachite green) adsorption, *Fuel.* 155 (2015) 77–85.
- [44] H. Xiao, W. Zhang, Y. Wei, L. Chen, Carbon/ZnO nanorods composites templated by TEMPO-oxidized cellulose and photocatalytic activity for dye degradation, *Cellulose.* 25 (2018) 1809–1819.
- [45] M. Yadollahi, I. Gholamali, H. Namazi, M. Aghazadeh, Synthesis and characterization of antibacterial carboxymethyl cellulose/ZnO nanocomposite hydrogels, *Int. J. Biol. Macromol.* 741 (2015) 36–141.
- [46] P.L. Bhutiya, M.S. Mahajan, M.A. Rasheed, M. Pandey, S.Z. Hasan, N. Misra, Zinc oxide nanorod clusters deposited seaweed cellulose sheet for antimicrobial activity, *Int. J. Biol. Macromol.* 112 (2018) 1264–1271.
- [47] H.Y. Yu, D.Z. Zhang, F.F. Lu, J.M. Yao, New approach for single-step extraction of carboxylated cellulose nanocrystals for their use as adsorbents and flocculants, *ACS. Sustain. Chem. Eng.* 4 (2016) 2632–2643.
- [48] R. Marsalek, Particle size and zeta potential of ZnO, *APCBEE Proc.* 9 (2014) 13–17.
- [49] M. Trigo-López, Á. Miguel-Ortega, S. Vallejos, A. Muñoz, D. Izquierdo, Á. Colina, F. García, J.M. García, Intrinsically colored wholly aromatic polyamides (aramids), *Dyes Pigments* 122 (2015) 177–183.
- [50] B. Wicklein, A. Kocjan, G. Salazar-Alvarez, F. Carosio, G. Camino, M. Antonietti, L. Bergström, Thermally insulating and fire-retardant lightweight anisotropic foams based on nanocellulose and graphene oxide, *Nat. Nanotechnol.* 10 (2015) 277.



RESEARCH ARTICLE

Electrospun nanofibrous membranes embedded with aerogel for advanced thermal and transport properties

Mohanapriya Venkataraman¹ | Rajesh Mishra¹ | Jiri Militky¹ | Xiaoman Xiong¹ | Jaromir Marek² | Juming Yao³ | Guocheng Zhu³

¹Technical University of Liberec, Department of Material Engineering, Faculty of Textile Engineering, Liberec, Czech Republic

²Technical University of Liberec, LCS-Cxi, Institute for Nanomaterials, Advanced Technologies and Innovations, Liberec, Czech Republic

³Zhejiang Sci-Tech University, College of Materials and Textiles, Xiasha Education Park, Hangzhou, China

Correspondence

Mohanapriya Venkataraman, Department of Material Engineering, Faculty of Textile Engineering, Technical University of Liberec, Liberec, Czech Republic.
Email: mohanapriya.venkataraman@tul.cz

Funding information

European Union; Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic, Grant/Award Number: CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_019/0000843

The primary purpose of cold weather clothing is to shield the wearer from the extremities of the external environment. The thermal properties of nanofibers and their potential applications have tremendous scope and application in this area. The objective of this study was to investigate the mechanisms of heat transfer through fibrous insulation where the fiber diameter was less than 1 μm . Electrospinning process was used to produce flexible polyurethane and polyvinylidene fluoride nanofibers embedded with silica aerogel. The thermal and transport behavior of the samples was evaluated, and results were statistically analyzed. Presence of aerogel particles were confirmed through microscopic examination. Thermal behavior was investigated by using thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. The results showed that the polyvinylidene fluoride nanofibrous membranes embedded with aerogel obtained a good thermal stability with lower weight loss than polyurethane nanofibrous membranes. The glass transition and melting point was not affected by the aerogel content in the layers, validating that polymers are not miscible. The increase in duration of electrospinning led to higher web thickness, which resulted in considerable decrease in air permeability. Considerable improvement of thermal insulation was observed by increasing the number and the weight per unit area of both nanofibrous membranes. The results confirmed increase in thermal insulation by embedding silica aerogel in nanofibrous membranes. With reference to the results, it could be concluded that nanofibers embedded with aerogel are good for thermal insulation in cold weather conditions. Thermal insulation battings incorporating nanofibers could possibly decrease the weight and bulk of current thermal protective clothing.

KEYWORDS

aerogel, heat transfer, Nanofibrous membranes, thermal insulation, transport properties

1 | INTRODUCTION

Textiles may be considered as human's armor against extremities of nature. The fabric performance and efficacy has to withstand the test of extreme climatic conditions. Different fabrics and coating materials have to be evaluated to improve their thermal properties of textiles. Recent advances in the technology of producing nanofibers provide

excellent opportunities to research the heat transfer behavior of low-density nanofibrous membranes. Understanding heat transfer through nanofiber structures will allow us to exploit the unique properties of polymer nanofibers for applications such as improved cold weather clothing, hand wear, sleeping bags, and tent liners.¹ Electrospinning is a simple and low-cost method for making polymer and ceramic fibers with superfine diameters.²⁻⁴ Recently, this

technique has gained in acceptance due to the promising properties of different types of structure and assembled electrospun nanofibers. Silica aerogel is a highly porous material with pore diameters in the range of 2 to 50 nm.^{5,6} The nanoporous structure of the silica aerogel having a high porosity above 90% makes the aerogel a highly thermal insulating materials with a super-low thermal conductivity as low as $0.013 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$. It is considered to be an effective thermal insulation material for wide applications in textiles.⁷⁻⁹ The electrospun polyvinylidene fluoride (PVDF) nanofibers could improve the mechanical strength and flexibility of the SiO_2 aerogels while maintaining a lower thermal conductivity.¹⁰ Lightweight and compressible insulation materials maximize insulating value at a minimum weight. Many practical applications focus on fibrous materials that have a low fiber volume fraction (less than 10% fiber for the most part). Heat transfer through porous media is by conduction, convection, and radiation. For these types of materials, heat conduction through the solid portion of the matrix (the fibers) is negligible, so it is not necessary to focus on solid conduction heat transfer. Heat transfer through porous media is by conduction, convection, and radiation. However, conduction through the still-air trapped within the insulation is important, and the thermal conductivity of air, total gas volume fraction, and thickness of air within the material is required to properly analyze both radiation heat transfer and convection heat transfer mechanisms.^{11,12} Literature searches on the subject of submicron fibers in thermal insulation reveal a necessity to conduct further fundamental or applied work by using polymer nanofibers for thermal insulation applications.

In this paper, the mechanisms of heat transfer through fibrous insulation where the fiber diameter less than $1 \mu\text{m}$ was investigated. Flexible electrospun nanofibrous membranes embedded with silica aerogel were produced via electrospinning process by optimizing the solution and spinning parameters. The electrospun polyurethane (PUR) and PVDF nanofibrous microstructures were fabricated and then used to reinforce the SiO_2 aerogel. The effects of thermal and transport properties of the electrospun nanofibrous membranes embedded with SiO_2 aerogel were evaluated to understand their potential for thermal insulation applications.

2 | METHODOLOGY

2.1 | Materials

Commercially available hydrophobic amorphous silica aerogels in powder and granular form were procured from Cabot Aerogel Corporation. The properties of amorphous silica aerogel are given in Table 1. Polyurethane resin (Larithane AL286, Novotex Italiana SpA, molecular weight 2000 g mol^{-1}), PVDF (Solef 1015, molecular weight

TABLE 1 Properties of amorphous silica aerogel

S. No	Properties	Value Range
1	Particle size range	0.1-0.7 mm
2	Pore diameter	~20 nm
3	Density	1.205 kg/m^3
4	Surface chemistry	Fully hydrophobic

TABLE 2 Laboratory equipment setup for production of polyurethane nanofibrous layer embedded with aerogel

Parameters	Specifications
Distance of electrode	175 mm
Wire speed	0.2 mm/s
Substrate speed	15 mm/min
Carriage speed	380-430 mm/s on 500-mm distance
Substrate	Spunbond polypropylene
Voltage	-10/60 kV
Size of the girder	$\varnothing 0.7 \text{ mm}$
Air flow	90/100 m^3/h
Humidity	With dry box

$573 \times 103 \text{ g mol}^{-1}$), and dimethylformamide were used as received from the CXI lab (Nanocenter, TUL, Czech Republic; Table 2).

Polyurethane is a polymer composed of organic units joined by carbamate (urethane) links. Polyurethane can be made in a variety of densities and hardnesses by varying the isocyanate, polyol, or additives. Thus, it can be produced with a variety of physical properties by varying its structure, the molecular weight of the segments. It exhibits extremely high insulating effect. The very low thermal conductivity makes it well suited for applications in outdoor wear for extreme conditions.¹³ The chemical structure of the PVDF consists of the repeated monomer. Its complex molecular and crystalline structure exhibits good hydrophobicity, thermal resistance, and mechanical strength and can be easily prepared into membranes with versatile pore structures by electrospinning.¹⁴

2.2 | Solution preparation

The PUR and PVDF were dissolved separately in dimethylformamide at a concentration of 18 wt%. The solutions were stirred in a magnetic stirrer for 2 hours at room temperature. Then, silica aerogels in both powder and granular forms were added to the solution. These mixtures were stirred again for 3 hours at room temperature prior to electrospinning. The solution's viscosity was tuned by adjusting the solution concentration and was then electrospun.

2.3 | Electrospinning using nanospider

Electrospinning was carried out by using nanospider technology as a modified electrospinning technique, nanospider laboratory machine NS LAB 500S from Elmarcos.r.o (Figure S1).¹⁵ Electrospinning is widely accepted as a technique to fabricate submicron polymer fibers. It is a fiber-forming process, where high voltage is used to create an electrically charged jet of polymer solution or melt from the needle. The polymer solidifies as it travels toward the collecting plate, often producing nanometer scale fibers.¹⁶⁻¹⁹ Nanospider is a modified electrospinning method which requires the use of a high-voltage electrostatic field to create an electrically charged stream of polymer solution or melt. The innovative idea of the nanospider is based on the possibility of producing nanofiber in diameters of 50 to 300 nm into nonwoven webs.²⁰

TABLE 3 Sample details of electrospun polyvinylidene fluoride nanofibrous layer embedded with silica aerogel

Type	Samples	Description (Spun PP + NFA)	Areal Density [g/m ²]	Thickness [mm]
Aerogel nanofibrous layer with Spunbond PP back up	SPUR1	Only PUR	34.01 (± 1.71)	0.290 (± 0.014)
	SPUR2	PUR + aerogel (powder)	33.11 (± 1.65)	0.254 (± 0.013)
	SPUR3	PUR + aerogel (granular)	35.28 (± 1.76)	0.300 (± 0.015)
	SPUR4	PUR + aerogel (powder)	35.29 (± 1.65)	0.390 (± 0.020)
	SPUR5	PUR + aerogel (granular)	38.58 (± 1.93)	0.370 (± 0.019)
Aerogel nanofibrous layer	PUR1	Only PUR	6.01 (± 0.31)	0.083 (± 0.004)
	PUR2	PUR + aerogel (powder)	5.11 (± 0.26)	0.089 (± 0.005)
	PUR3	PUR + aerogel (granular)	7.28 (± 0.03)	0.112 (± 0.006)
	PUR4	PUR + aerogel (powder)	7.29 (± 0.07)	0.206 (± 0.010)
	PUR5	PUR + aerogel (granular)	10.58 (± 0.21)	0.248 (± 0.012)

Note: “±” is the upper and lower 95% confidence interval of the mean. PP, polypropylene; PUR, polyurethane.

2.4 | Electrospinning of PUR and PVDF nanofibrous membranes

The prepared solution was placed in a cylinder containing active electrode parallel to collecting electrode. The single wire electrode was selected to spin the nanofibers shown in Figure S2. The solution was delivered under the conditions given in Tables 2, 4, and 6. The details of the PUR and PVDF samples are given in Tables 3 and 5.

The nanofibers were collected on a spunbond polypropylene fabric substrate. The substrate was chosen to provide mechanical properties, while the nanofibrous web dominates thermal performance. The electrospun nanofibrous membranes were then dried for 2 hours before using it for the tests.

2.5 | Characterizations

2.5.1 | Scanning electron microscope

The morphology and microstructure of electrospun PUR and PVDF nanofibrous layer embedded with silica aerogel were studied by using a scanning electron microscopy (VEGA TESCAN Inc. USA) at 30 kV. The densities of the samples were determined by measuring the weight and volume.

2.5.2 | Thermal measurement

Alambeta instrument (developed at the technical university of Liberec, Czech Republic) was used to evaluate the comparative thermal properties of the samples. Alambeta measuring device was used for fast measuring of transient and steady state thermophysical properties (thermal insulation and thermal contact properties). The instrument measures parameters such as thermal conductivity, thermal diffusion (a), thermal absorption (b), thermal resistance (r), the ratio of maximal to stationary heat flow density (q_{max}/q_s), stationary heat flow density at the contact point (q_s), and fabric thickness.²⁰ Netzch STA 409 equipment was used for thermogravimetric analysis (TGA). Analysis was performed within a temperature range of 25 to 450°C at a heating rate of 10°C/min and N₂ atmosphere. Differential scanning calorimetry (DSC) analysis was conducted by using TA Instruments MDSC 2920 equipment within a temperature range of 0 to 400°C at a heating rate of 10°C/min in N₂ atmosphere. ASTM D882-95a specification was followed for strip-cutting samples from a thin sheet. For each sample composition, 5 specimens were tested.

TABLE 4 Air temperature/humidity and size of the girder specifications

Samples	Air Temperature and Humidity	Size of the Girder (mm)
PUR1	22.7%/23°C	ø0.7
PUR2	20.3%/23.6°C	ø0.7
PUR3	20.8%/23.3°C	ø0.7
PUR4	23.1%/24.4°C 23.1%/24.2°C	ø0.7/ø 0.8/ø 1.0
PUR5	23.1%/24.8°C (first layer) 21.5%/26°C (second layer)	ø0.9 ø0.9

2.5.3 | Air permeability

FX 3300 air permeability instrument was used to measure the transport property of the samples (Table 4). The principle of the instrument depends on the measurement of air flow passing through the fabric at a certain pressure gradient Δp . In this instrument, any part of the fabric can be placed between the sensing circular clamps (discs) without the fabric destruction. As the fabric fixes firmly on its circumference (to prevent the air from escaping), the fabric dimensions do not play any role. The enough space between the clamps and the instrument frame allows the measurement for large samples.

3 | RESULTS AND DISCUSSION

3.1 | Microstructures of nanofibrous membranes

Figures 1 and 2 show the morphologies and microstructures of electrospun PUR and PVDF nanofibrous membranes. The different microstructures could be observed with and without aerogel particles present which were electrospun from the solutions with the concentration of 18 wt% (Table 5).²⁰

The electrospun nanofibrous membranes consisted of fibers in the submicrometer range arranged in a 3D network structure with high porosity and fully interconnected pores. Through optimization of concentration of polymer solution, the average fiber diameter was found to decrease gradually. The surface morphology of the electrospun PUR and PVDF fibers largely depends on the polymer solution concentration and composition to maintain the suitable viscosity. These results indicate that the surface morphology and fiber diameter of the electrospun PUR and PVDF layers are significantly influenced by the composition of the polymer solution used for electrospinning. The intact morphology of the nanofibrous membranes embedded with

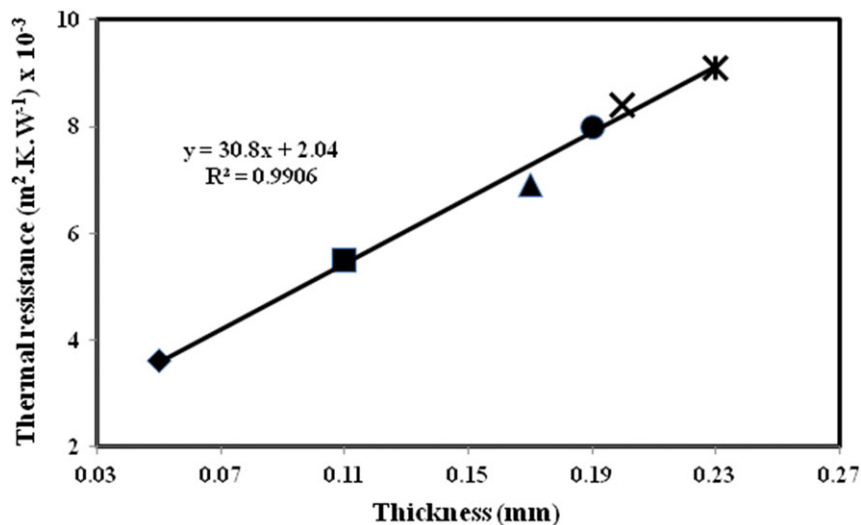


FIGURE 1 Morphology and microstructure of electrospun polyurethane nanofibrous membranes embedded with SiO₂ aerogel from 18 wt% [Colour figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

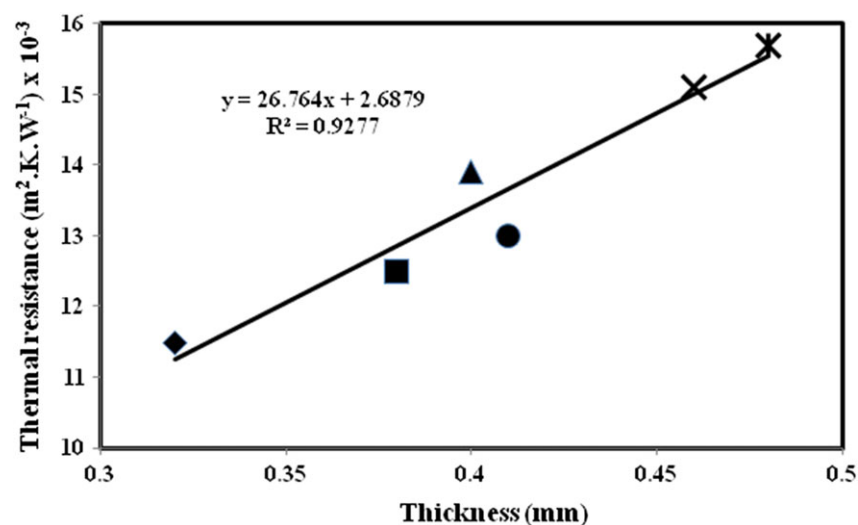


FIGURE 2 Morphology and microstructure of electrospun polyvinylidene fluoride nanofibrous membranes embedded with SiO₂ aerogel from 18 wt% [Colour figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

TABLE 5 Sample details of electrospun PVDF nanofibrous layer embedded with silica aerogel

Type	Samples	Description (spun PP + NFA)	Areal Density [g/m ²]	Thickness [mm]
Aerogel nanofibrous layer with Spunbond PP backup	SPVDF1	Only PVDF	34.89 (±0.79)	0.48 (±0.045)
	SPVDF2	Only PVDF	38.62 (±0.93)	0.32 (±0.036)
	SPVDF3	PVDF + aerogel (powder)	34.58 (±2.73)	0.46 (±0.048)
	SPVDF4	PVDF + aerogel (powder)	44.00 (±2.38)	0.38 (±0.091)
	SPVDF5	PVDF + aerogel (granular)	37.18 (±1.26)	0.41 (±0.025)
	SPVDF6	PVDF + aerogel (granular)	39.89 (±1.95)	0.40 (±0.102)
Aerogel nanofibrous layer	PVDF1	Only PVDF	6.80 (±0.34)	0.11 (±0.005)
	PVDF2	Only PVDF	10.62 (±0.43)	0.20 (±0.012)
	PVDF3	PVDF + aerogel (powder)	6.58 (±0.13)	0.17 (±0.065)
	PVDF4	PVDF + aerogel (powder)	16.00 (±0.23)	0.05 (±0.025)
	PVDF5	PVDF + aerogel (granular)	9.18 (±0.60)	0.19 (±0.033)
	PVDF6	PVDF + aerogel (granular)	11.89 (±0.55)	0.23 (±0.015)

Note: "±" is the upper and lower 95% confidence interval of the mean. PP, polypropylene; PUR, polyurethane; PVDF, polyvinylidene fluoride.

aerogel implied that the optimized polymer solution concentration effectively could improve the strength and the flexibility of the aerogels (Table 6). It may be due to electrospun nanofibers absorbing the destructive energy and keeping the integration of aerogel composite specimens. The second reason was that the diameters of the nanofibers were around 50 to 250 nm, which is much closer to the size of holes and particles of the aerogels. Moreover, as the

aerogels were electrospun with PUR and PVDF nanofibers, the aerogels were separated into large quantity of small areas as shown in Figures 1 and 2.

3.2 | Influence of aerogel on thermal properties

Thermal conductivity as a function of areal density for PUR and PVDF electrospun nanofibrous layer embedded with silica aerogel is shown

TABLE 6 Laboratory equipment setup for production of polyvinylidene fluoride nanofibrous layer embedded with aerogel

Samples	Substrate Speed (mm/min)	Humidity (%)	Air Temperature (°C)	Size of the Girder (mm)
PVDF1	30	42.3	24.2°C	ø0.7
PVDF2	15	47	24.1°C	ø0.7
PVDF3	30	43.5	24.3°C	ø0.7
PVDF4	15	44.5	24.3°C	ø0.7
PVDF5	30	41.5	24.3°C	ø0.7
PVDF6	15	38.5	24.4°C	ø 1.2

in Figure 3. The results showed that thermal conductivity of the electrospun nanofibrous layer decreased with increase in density. This can be explained by the fact that as the density increases, it makes the fibrous structure more packed. This causes the mean free path (distance travelled by a photon before it collides with another fiber surface²¹⁻²³) for a photon movement to decrease and thus causing a decrease in the heat transfer because of radiative conduction. When the density reaches a critical point, the increase in conduction through solid phase (fibers) and decrease in radiation conductivity result in an increase in total thermal conductivity.^{24,25} In fact, in fibrous structures, the small size of the pores and the complex nature of the air channels present prevent any heat transfer by convection.²⁶ Moreover, due to low fiber volume fraction in fibrous insulation materials, heat conduction through the solid phase (the fibers) is not significant and conduction through air is usually considered to be the conductivity of still air that is poor at room temperature. Thus, radiative conductivity is the prevalent mechanism of conductivity because it has a high porosity percentage of fibrous structures. By adding a nanofiber web, thermal conductivity was enhanced noticeably, which may be attributed to their extremely fine fiber and very high porosity of web. The superfine fibers in the web have better radiation absorption and extinction because their higher surface-area-to-volume ratio leads to decrease in the thermal conductivity. Moreover, smaller pore size between nanofibers decreases the mean free path for photon movement resulting in lower radiative energy transfer. This improvement becomes more significant when bulk density is increased. In high densities, increase in the thermal conductivity of the sample containing web was diminished. This may be attributed to the presence of nanofiber and their natural compact structure that could compensate for increased thermal conductivity. According to thermal conductivity graphs in Figure 3, decrease in the average nanofiber diameter leads to lower limit of conductivity. Higher specific surface of thinner fibers means more surface area for radiative absorption that result in lower thermal conductivity.²⁷

Furthermore, higher porosity of the web with a nanofiber diameter around 250 nm could be the other reason for their lowest thermal conductivity. The thermal insulating efficiency of fiber-based insulation is known to increase as the fiber size is reduced.¹ Another explanation for reduction in conductivity can be smaller pore size in the web containing thinner nanofibers leading to lower radiative conductivity. For better understanding of how reduction in fiber diameter affected porosity of the nanofibers, it is clearly shown in scanning electron microscopy images in Figures 1 and 2. In this context, it could be understood that using thinner nanofibers leads to noticeable

performance and helps in achieving very low limit of thermal conductivity. Of particular interest are the results for the 2 nanofiber insulation materials (electrospun PUR and PVDF nanofibrous layer). Both materials showed excellent reduction in overall heat transfer compared with standard low-density fibrous insulating materials (at areal densities above 40 g/m²).

The PVDF nanofibrous layer showed superior insulation at higher areal density values. Thermal conductivity testing confirmed that lower fiber diameter tends to increase the thermal resistance of fibrous insulation materials. However, the nanofiber/aerogel becomes an effective insulator because the aerogel structure suppresses conduction and convection, and the fibers reduce radiation heat transfer while increasing the strength of the brittle and weak aerogel structure. Although the combination of aerogel and nanofiber has good thermal properties, the volume fraction of fiber is fairly high to support and protect the aerogel matrix. Thus, the aerogel materials cannot achieve the same thermal conductivity at densities as fibrous insulation. However, they do achieve better thermal resistance for an equivalent thickness of material. High porosity of electrospun fibrous mesh is able to trap air which potentially gives it a good thermal insulation property. This is confirmed using thermal conductivity tests which show that lower fiber diameter leads to an increase in thermal resistance.²⁸ Thermal transfer in porous structure of silica aerogel is conducted in multiple pathways like (a) heat transfer through the chain of primary particles forming solid silica network, (b) thermal radiation, and (c) gaseous molecules occupying the gaps in the porous structure.^{29,30} The combination of nanofiber and aerogel has demonstrated superior insulation properties for applications where thickness is of concern. The large pores sizes in the samples often lead to large pore volumes porosity which lowered the thermal conductivity. With respect to high porosity fibrous insulation materials, the combination of aerogel and nanofiber demonstrated excellent insulation per unit thickness properties, as shown in Figure 4. Increase in thermal resistance can be seen to increase with the increase in thickness. The thermal resistance of electrospun PVDF nanofibrous layer embedded with silica aerogel is higher than electrospun PUR nanofibrous layer embedded with silica aerogel. The data were examined by one-way analysis of variance with 95% confidence level. A significant difference ($P < .05$) has been observed between the samples.

3.3 | Thermal stability of nanofibrous membranes

The nanofibrous membranes were analyzed by using DSC as shown in Figure 5. Large differences were observed in the melting

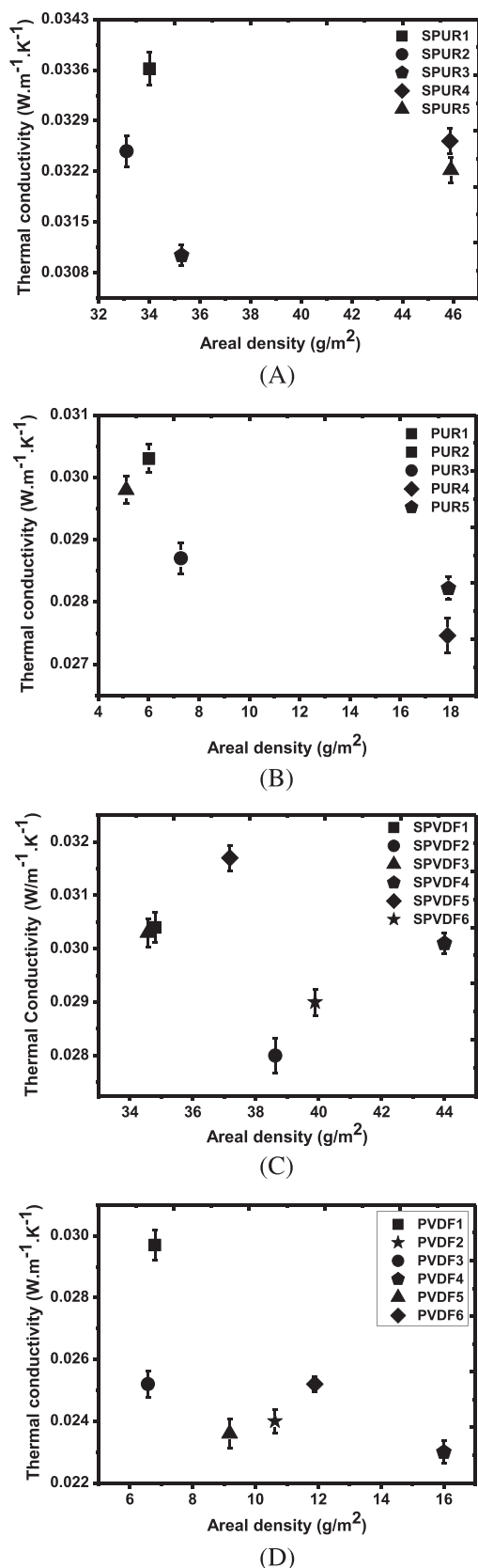


FIGURE 3 Thermal conductivity vs areal density A, polyurethane (PUR) samples with spunbond polypropylene; B, electrospun PUR nanofibrous membranes embedded with silica aerogel; C, electrospun polyvinylidene fluoride (PVDF) nanofibrous membranes embedded with silica aerogel backed up with spun bond polypropylene and D, electrospun PVDF nanofibrous membranes embedded with silica aerogel

endotherm values. A strong endothermic peak was produced at around 240°C and 170°C for PUR and PVDF nanofibrous membranes embedded with and without silica aerogel, which corresponded to oxidation of the surface hydroxyl groups and evaporation of trapped water and alcohol. Polyurethanes are segmented and can demonstrate different degrees of crystallinity according to the processing conditions.³¹ Furthermore, parametric variations in the electrospinning process (eg, applied voltage and infusion rate) can also alter the melting temperatures of fibers prepared from the solution.³² The level of crystallinity is increased when using the electrospinning process, going from film to fiber morphology, resulting in an increase in the T_m values.³³

Figure 6 shows the TGA of the pure SiO₂ aerogel. The weight loss was observed to decrease gradually from around 50 to 800°C. The percentage of weight loss was around for 17.9% for powder form silica aerogel and 21.8% for granular form silica aerogel, respectively. At around 450°C, there was rapid increase in weight loss of pure silica aerogel due to evaporation of trapped H₂O and alcoholic groups, produced from the condensation reactions of Si-OH and Si (OC₂H₅) groups. The TG curve declined slowly after 450°C. Around 600°C, the percentage of weight loss did not reduce because of the structural water evaporating completely. The observed adsorbed water mass losses indicate the ability of the aerogels to retain adsorbed water throughout processing and can result in increased degree of hydrophobicity when alkyl and aryl bridges are incorporated in their microstructures.²⁹

Figure 7 shows the electrospun PUR and PVDF nanofibrous membranes with and without SiO₂ aerogel. Table 7 contains the results of DSC and TGA results. The onset degradation temperature of the polymer chain for PVDF is around 400°C, and PUR is around 290°C. On the other hand, PUR nanofibrous membranes embedded with and without aerogel present considerable weight loss than PVDF nanofibrous membranes. Above 420°C, the weight loss was associated with the degradation of the polymer chain structure, in agreement with previous literature.^{34,35} The analysis shows that the blends in the compositions studied have a stability that is closest to the stability of PVDF, with an intensive weight loss onset at around 400°C.

The PUR and PVDF nanofibrous membranes embedded with aerogel demonstrated higher thermal stability at around 300 and 450°C, respectively. The pure aerogel lost around 10% weight at the temperature range of 350 to 450°C, which may be attributed to the degeneration of Si-O-C₂H₅ group.

Due to degeneration of PVDF, the electrospun PVDF layers showed significant weight loss in the temperature range of 400 to 450°C. The weight loss of the PUR nanofibrous membranes embedded with and without aerogel was between 90% and 95% at around 290°C, and PVDF nanofibrous membranes embedded with and without aerogel were between 5% and 17% at around 430°C, respectively. Therefore, the PVDF nanofibrous membranes showed better stability than PUR nanofibrous membranes. However, it should be noted that the PVDF nanofibrous membranes may melt at 172°C, although no noticeable weight loss exists. Therefore, the PVDF nanofibrous membranes are suitable for the application in thermal insulation below 172°C.

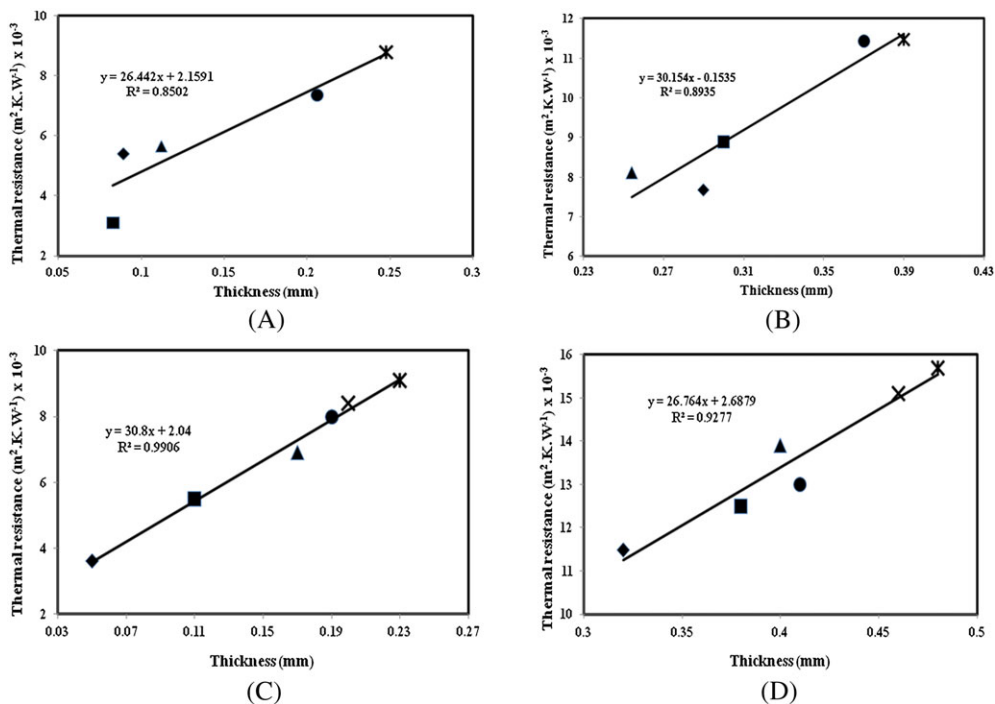


FIGURE 4 Thermal resistance vs thickness linear function A, electrospun polyurethane (PUR) nanofibrous membranes embedded with silica aerogel; B, electrospun PUR nanofibrous membranes embedded with silica aerogel backed up with spun bond polypropylene (PP) linear function; C, electrospun polyvinylidene fluoride (PVDF) nanofibrous membranes embedded with silica aerogel and D, electrospun PVDF nanofibrous membranes embedded with silica aerogel backed up with spun bond PP. [Colour figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

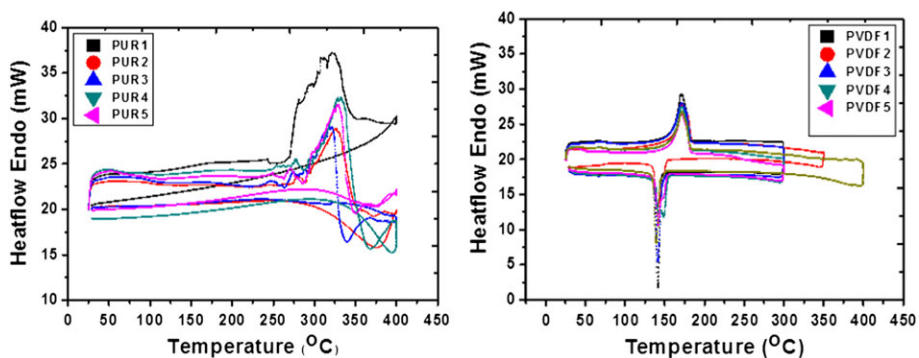


FIGURE 5 Differential scanning calorimetry curves of polyurethane and polyvinylidene fluoride nanofibrous membranes embedded with and without aerogel [Colour figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

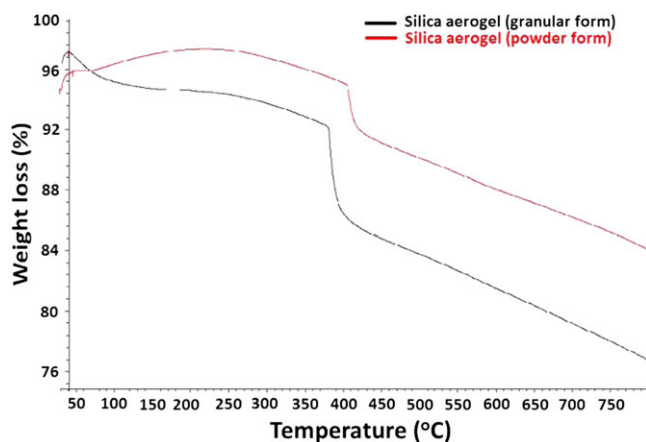


FIGURE 6 Thermogravimetric analysis curve of pure silica aerogel [Colour figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

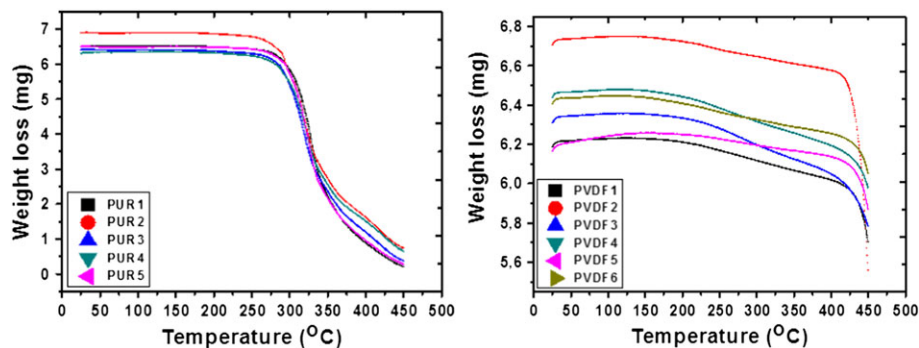


FIGURE 7 Thermogravimetric analysis curves of polyurethane and polyvinylidene fluoride nanofibrous membranes embedded with and without aerogel [Colour figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

TABLE 7 Differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis results

Sample	Melting Temperature (°C)	Degradation Temperature (°C)	Weight Loss (%)
PUR1	242.6	293.6	96.80
PUR2	252.3	285.7	89.21
PUR3	245.7	287.3	94.04
PUR4	243.4	282.8	89.53
PUR5	247.1	292.9	95.49
PVDF1	170.9	424.9	7.80
PVDF2	172.1	422.1	17.10
PVDF3	171.8	405.7	8.36
PVDF4	171.3	435.3	7.14
PVDF5	171.3	432.7	4.82
PVDF6	172.2	435.7	5.50

3.4 | Transport properties of nanofibrous membranes

The air permeability of nanofibrous membranes is presented in Figure 8.

Air permeability is a very important parameter for thermal insulation of electrospun nanofibrous layer. The influencing factors

are gas, vapor, and liquid transport through the layers.³⁶ The air permeability of electrospun nanofibrous membranes is shown in Figure 6. According to the figures, samples containing PUR nanofiber with double layer (0.16 and 0.24 mm) showed lower air permeability. This behavior may be attributed to the finer diameter of PUR nanofiber compared with PVDF nanofiber. Lower air permeability implies reduced air flow through the layers resulting in better thermal insulation.

As can be seen from the figures, lower air permeability was achieved by increasing the number of nanofibrous membranes. It confirmed the relationship of the important parameter to thermal insulation. Figure 6 shows that sample PUR4, PUR5, and PVDF5 were impermeable at 100 and 200 Pa. The increased weight as well as thickness of electrospun nanofiber web reduced air permeability.³² The PUR samples had low air permeability as compared with PVDF samples. This may be attributed to fiber diameter and web porosity of the samples. Thus, the results of air permeability test show that the relation between thickness and air permeability of nanofibrous membranes is not linear (Figure 8) but equivalent.³⁷ From the results, it was also apparent that increase in duration of electrospinning leads to higher web thickness. This resulted in considerable decrease in air permeability. For other samples, the decrease was lower but statistically significant.

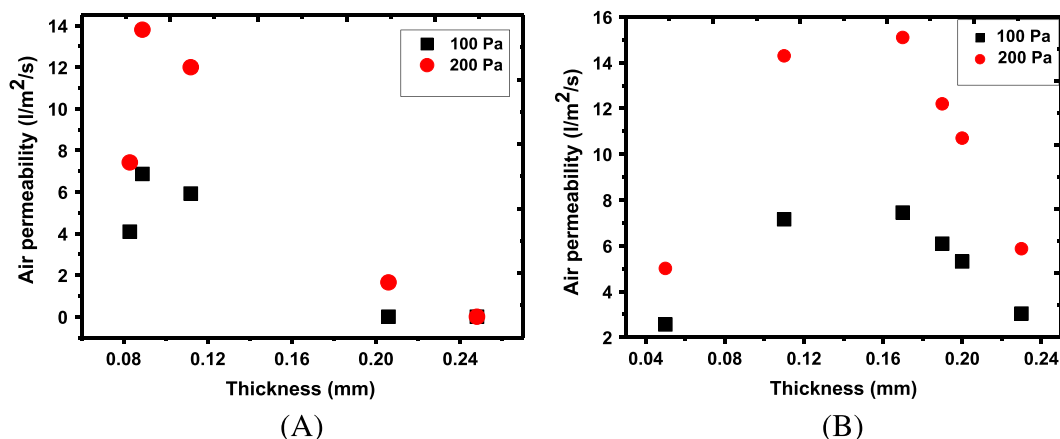


FIGURE 8 Air permeability A, electrospun polyurethane nanofibrous layer embedded with silica aerogel; B, electrospun polyvinylidene fluoride nanofibrous layer embedded with silica aerogel [Colour figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

4 | CONCLUSION

In this work, the thermal behavior of electrospun PUR and PVDF nanofibrous membranes embedded with silica aerogel was studied. The results show enhancement in thermal insulation by increasing the number and the weight per unit area of nanofibrous membranes. Higher thermal resistance was observed in the case of samples containing PUR and PVDF nanofibrous membranes, which may be attributed to the low air permeability and fiber diameter. Moreover, embedding silica aerogel in nanofibrous membranes enhances thermal insulation confirming superior thermal properties of aerogel. The weight and thickness of thermal wear can be reduced by using nanofiber layers. Thermal behavior investigated by using TGA and DSC showed the PVDF nanofibrous membranes embedded with aerogel exhibits better thermal stability with low weight loss as compared with PUR nanofibrous membranes (Table 7). It was also observed that glass transition and melting point were not affected by the aerogel content in the layers. The results show nanofibers to be useful as components in hybrid battings with high bulk densities. The increase in duration of electrospinning leads to higher web thickness, which results in considerable decrease in air permeability. Performance gains in existing thermal insulation materials may be possible by incorporating a proportion of nanofibers into the structure. The electrospun nanofibrous membranes have been found to strengthen the aerogel, the preparation technique of the electrospun nanofibrous membranes embedded with aerogel with larger size, and lower thermal conductivity has to be further developed. Overall, the elucidation of the relation between transport properties and macrostructures of electrospun nanofibrous membrane will help to design highly comfortable protective garments.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic and the European Union, European Structural and Investment Funds in the frames of Operational Programme Research, Development and Education, project Hybrid Materials for Hierarchical Structures (HyHi, Reg. No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_019/0000843), "Design, optimization and application of smart heat-insulating nano-layers" (LTACH-17014, 18301), and project no. TJ01000292, 14014/136.

ORCID

Mohanapriya Venkataraman  <http://orcid.org/0000-0002-8977-1244>

REFERENCES

- Gibson PW, Lee C, Koi F, Darrell R. Application of nanofiber technology to nonwoven thermal insulation. *J Eng Fib Fabr.* 2007;2(2):32-40.
- Greiner A, Wendorff JH. Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. *Ang Chem.* 2007;46(30):5670-5703.
- Li D, Mc Cann JT, Xia Y, Marquez M. Electrospinning: a simple and versatile technique for producing ceramic nanofibers and nanotubes. *J Am Ceram Soc.* 2006;89(6):1861-1869.
- Reneker DH, Yarin AL. Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer.* 2008;49(10):2387-2425.
- Fricke J, Tillotson T. Aerogels: production, characterization, and applications. *Thin Sol Fil.* 1997;297(1-2):212-223.
- Pierre AC. In: Aegerter MA, ed. *History of Aerogels, Aerogels Handbook.* London, UK: Springer; 2011:3-20.
- Baetens R, Jelle BP, Gustavsen A. Aerogel insulation for building applications: a state-of-the-art review. *Energy Buildings.* 2011;43(4):761-769.
- Schultz JM, Jensen KI, Kristiansen FH. Super insulating aerogel glazing. *Sol Energ Mat Sol C.* 2005;89(2):275-285.
- Smith DM, Maskara A, Boes U. Aerogel-based thermal insulation. *J Non-Cryst Sol.* 1998;225(1-3):254-259.
- Wu H, Chen Y, Chen Q, Ding Y, Zhou X, Gao H. Synthesis of flexible aerogel composites reinforced with electrospun nanofibers and micro-particles for thermal insulation. *J Nanomater.* 2013;8:1-8.
- Venkataraman M, Mishra R, Wiener J, Militky J, Kotresh TM, Vaclavik M. Novel techniques to analyse thermal performance of aerogel-treated blankets under extreme temperatures. *J Text I.* 2014;106(7):736-747.
- Venkataraman M, Mishra R, Venkataraman S, Arumugam G, Kotresh TM, Militky J. Dynamic heat flux measurement for advanced insulation materials. *Fiber Polym.* 2016;17(6):925-931.
- Lee SM, Kimura D, Lee KH, Park JC, Kim IS. The effect of laundering on the thermal and water transfer properties of mass-produced laminated nanofiber web for use in wear. *Textile Res J.* 2010;80:99-105.
- Curcio E, Drioli E. Membrane distillation and related operations: a review. *Separation and Purification Reviews.* 2005;34(1):35-86.
- Kumar A, Ryparovà P, Petrič M, Tywoniak J, Hajek P. Coating of wood by means of electrospun nanofibers based on PVA/SiO₂ and its hydrophobization with octadecyltrichlorosilane (OTS). *Holzforschung.* 2016;71(3):225-231.
- Deitzel JM, Kosik W, McKnight SH, Beck Tan NC, DeSimone JM, Crette S. Electrospinning of polymer nanofibers with specific surface chemistry. *Polymer.* 2001;43(3):1025-1029.
- Nirmala R, Navamathavan R, El-Newehy MH, Kim HY. Preparation and electrical characterization of polyamide-6/chitosan composite nanofibers via electrospinning. *Mater Lett.* 2011;65(3):493-496.
- Pedicini A, Farris RJ. Thermally induced color change in electrospun fiber mats. *J Polym Sci Part B.* 2004;42(5):752-757.
- Zhang S, Shim WS, Kim J. Design of ultra-fine nonwovens via electrospinning of nylon 6: spinning parameters and filtration efficiency. *Mater Design.* 2009;30(9):3659-3666.
- Rozek Z, Kaczorowski W, Luk D, Louda P, Mitura S. Potential applications of nanofiber textile covered by carbon coatings. *J Archiv Mater Manufact Engg.* 2008;27(1):35-38.
- Venkataraman M, Mishra R, Wiener J, Kotresh TM, Tomonori S, Militky J. Effect of compressibility on heat transport phenomena in aerogel-treated nonwoven fabrics. *J Text I.* 2016;107(9):1150-1158.
- Li Y, Holcombe BV. Mathematical simulation of heat and moisture transfer in a human-clothing-environment system. *Text Res J.* 1998;68(6):389-397.
- Venkataraman M, Mishra R, Militky J, Hes L. Aerogel based nanoporous fibrous materials for thermal insulation. *Fiber Polym.* 2014;15(7):1444-1449.
- Fohr JP, Couton D, Treguiet G. Dynamic heat and water transfer through layered fabrics. *Text Res J.* 2002;72(1):1-12.
- Sukigara S, Yokura H, Fujimoto T. Compression and thermal properties of recycled Fiber assemblies made from industrial waste of sweater products. *Text Res J.* 2003;73(4):310-315.
- Reim M, Korner W, Manara J, et al. Silica aerogel granulate material for thermal insulation and daylighting. *Sol Energy.* 2005;79(2):131-139.
- Venkataraman M, Mishra R, Jasikova D, Kotresh TM, Militky J. Thermodynamics of aerogel-treated nonwoven fabrics at subzero temperature. *J Ind Text.* 2015;45(3):384-404.
- Frydrych I, Dziworska G, Bilka J. Comparative analysis of the thermal insulation properties of fabrics made of natural and man-made cellulose fibers. *Fibres Text East Eur.* 2002;10(4):1-10.

29. Maleki H, Durães L, Portugal A. Synthesis of lightweight polymer-reinforced silica aerogels with improved mechanical and thermal insulation properties for space applications. *Micropor Mesopor Mater.* 2014;197:116-129.
30. Venkataraman M, Mishra R, Militky J, Behera BK. Modelling and simulation of heat transfer by convection in aerogel treated nonwovens. *J Text I.* 2017;108(8):1442-1453.
31. Pompe G, Pohlers A, Potschke P, Pionteck J. Influence of processing conditions on the multiphase structure of segmented polyurethane. *Polymer.* 1998;39(21):5147-5153.
32. Zhuo H, Hu J, Chen S, Yeung L. Preparation of polyurethane nanofibers by electrospinning. *J Appl Polym Sci.* 2008;109(1):406-411.
33. Kaursoin J, Agrawal A. Melt spun thermoresponsive shape memory fibers based on polyurethanes: effect of drawing and heat-setting on fiber morphology and properties. *J Appl Pol Sci.* 2007;103(4):2172-2182.
34. Conklin JA, Huang SC, Huang SM, Wen T, Kaner RB. Thermal properties of polyaniline and poly (aniline-co-o-ethylaniline). *Macromolecules.* 1995;28(19):6522-6527.
35. Li W, Wan M. Stability of polyaniline synthesized by a doping-dedoping-redoping method. *J Appl Polym Sci.* 1999;71(4):615-621.
36. George SC, Thomas S. Transport phenomena through polymeric systems. *Prog Polym Sci.* 2001;26(6):985-1017.
37. Gorji M, Jeddi A, Gharehaghaji AA. Fabrication and characterization of polyurethane electrospun nanofiber membranes for protective clothing applications. *J Appl Polym Sci.* 2012;125(5):4135-4141.

SUPPORTING INFORMATION

Additional supporting information may be found online in the Supporting Information section at the end of the article.

How to cite this article: Venkataraman M, Mishra R, Militky J, et al. Electrospun nanofibrous membranes embedded with aerogel for advanced thermal and transport properties. *Polym Adv Technol.* 2018;1-10. <https://doi.org/10.1002/pat.4369>

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2019-583**
(22) Přihlášeno: **13.09.2019**
(40) Zveřejněno: **09.12.2020**
(Věstník č. 50/2020)
(47) Uděleno: **29.10.2020**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **09.12.2020**
(Věstník č. 50/2020)

B32B 3/10 (2006.01)
B32B 3/08 (2006.01)
B32B 5/18 (2006.01)
B32B 7/027 (2019.01)
C09K 5/06 (2006.01)
F28D 20/02 (2006.01)
F28D 17/02 (2006.01)
D06M 13/00 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
US 2003/0124318 A1; US 7135424 B2; US 2005/0227047 A1; US 2003/0026973 A1; US 4851291.

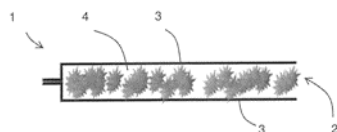
(73) Majitel patentu:
Technická univerzita v Liberci, Liberec, Liberec I-
Staré Město, CZ

(72) Původce:
prof. Ing. Jakub Wiener, Ph.D, Liberec, Liberec
XXXIII-Machnín, CZ
prof. Ing. Jiří Militký, CSc., Liberec, Liberec VI-
Rochlice, CZ
Ing. Jaromír Marek, Ph.D., Zásada, CZ

(74) Zástupce:
Ing. Dobroslav Musil, patentová kancelář, Ing.
Dobroslav Musil, Zábrdovická 801/11, 615 00
Brno, Zábrdovice

(54) Název vynálezu:
**Absorbér tepla pro textilní, zejména oděvní
aplikace**

(57) Anotace:
Řešení se týká absorbéru tepla (1) pro textilní, zejména oděvní aplikace, který obsahuje alespoň jednu nosnou vrstvu (2), ve které je uložen alespoň jeden materiál s látkovou přeměnou, přičemž nosná vrstva (2) je alespoň na jednom svém povrchu opatřena krycí vrstvou (3), která je neprůchozí pro materiál/materiály s látkovou přeměnou uložený/uložené v nosné vrstvě (2). Nosná vrstva (2) je přitom nesouvislá a/nebo perforovaná a/nebo v ní uložený/uložené materiál/materiály s látkovou přeměnou je/jsou uspořádán/uspořádány do nesouvislé vrstvy.



Absorbér tepla pro textilní, zejména oděvní aplikace

Oblast techniky

5

Vynález se týká absorbéru tepla pro textilní, zejména oděvní aplikace, který obsahuje alespoň jednu porézní nosnou vrstvu, ve které je uložen alespoň jeden materiál s látkovou přeměnou, přičemž porézní nosná vrstva je alespoň na jednom svém povrchu opatřena krycí vrstvou, která je neprůchozí pro materiál/materiály s látkovou přeměnou uložený/uložené v nosné vrstvě.

10

Dosavadní stav techniky

Pro ochranu lidského těla proti působení vysokých a nízkých teplot se v současné době používají různé textilní materiály, které jsou založené na schopnosti zvýšit tepelný odpor prostředí a omezit proudění vzduchu k a od povrchu těla. Oba tyto efekty se podílejí na sníženém přestupu tepla mezi povrchem lidského těla a okolím.

Pro extrémní teplotní výkyvy a také pro zvýšení komfortu oděvních struktur se do textilií aplikují tzv. materiály s látkovou přeměnou (PCM – Phase Change Materials), což jsou materiály schopné absorbovat velké množství energie při ohřevu a současně i vydávat velké množství energie při chlazení. Jejich fyzikální podstatou je vhodně zvolená teplota tání (či jiného fyzikálního přechodu) s vysokým měrným teplem. Tyto materiály se běžně aplikují v podobě kapsulí, tj. drobných kuliček obalených ochranným materiálem, nejčastěji polymerem. Tyto kapsule, jejichž rozměry jsou řádově mikrometry či desítky mikrometrů se inkorporují buď přímo do materiálu vláken, nebo se různými způsoby ukládají na jejich povrchu. Obsah materiálu/materiálů s látkovou přeměnou v textiliích je při těchto postupech poměrně malý – cca jednotky procent z celkové hmotnosti textilie. To brání reálnému a smysluplnému využití takových textilií, neboť takto nízký obsah materiálu/materiálů s látkovou přeměnou nevede k subjektivně pozorovatelnému účinku při ochraně proti vysoké, resp. nízké teplotě.

Při vyšší koncentraci materiálu/materiálů s látkovou přeměnou, ať už dosažené vysokou dávkou kapsulí nebo klasickým napuštěním textilie tímto/těmito materiálem/materiály lze dosáhnout dobré absorpce tepla, ale výsledný materiál není v praxi využitelný pro textilní, resp. oděvní aplikace, neboť má kvůli vysokému obsahu materiálu/materiálů s látkovou přeměnou (až 60 %) jen zanedbatelnou prodyšnost, velmi nízkou paropropustnost, vysokou tuhost a nízkou stálost v praní; je extrémně nekomfortní a nekompatibilní s klasickými textilními a oděvními technologiemi jako je např. šití, apod.

Příklad takového řešení je popsán např. v US 20030124318. Tento dokument popisuje tepelnou bariéru, která obsahuje dvě krycí vrstvy, mezi kterými je uložený základní materiál, ve kterém je uložený alespoň jeden materiál s látkovou přeměnou. Vrstva základního materiálu je přitom rozdělena do několika regionů (v rámci kterých je uložený stejný nebo odlišný materiál s látkovou přeměnou), které jsou od sebe vzájemně oddělené. Toto oddělení je v jedné variantě provedení realizováno buď bariérou, tvořenou libovolným materiálem neprůchozím pro materiál s látkovou přeměnou v kapalném stavu, jako např. lokálně zhutněným základním materiálem nebo jiným neporézním materiálem, případně spojením krycích vrstev. Tyto varianty ale vedou k podstatnému zvýšení tuhosti (zejména v ohybu) tepelné bariéry, a tím ke zhoršení vlastností, které jsou nejpodstatnější pro textilní, resp. oděvní aplikace – zejména splývavosti (opaku tuhosti) a omaku. Kvůli tomu není materiál popisovaný v dokumentu US 20030124318 reálně použitelný v oděvních aplikacích, např. jako součást oděvu.

Cílem vynálezu je tak navrhnout absorbér tepla pro textilní, zejména oděvní aplikace, který by měl co nejvyšší obsah materiálů/materiálů s látkovou přeměnou, a přitom byl díky svým mechanickým vlastnostem vhodnější pro textilní a zejména oděvní aplikace.

55

Podstata vynálezu

5 Cíle vynálezu se dosáhne absorbérem tepla pro textilní, zejména oděvní, aplikace, který obsahuje alespoň jednu porézní nosnou vrstvu, ve které je uložen alespoň jeden materiál s látkovou přeměnou, přičemž porézní nosná vrstva je alespoň na jednom svém povrchu opatřena krycí vrstvou, která je neprůchozí pro materiál/materiály s látkovou přeměnou uložený/uložené v nosné vrstvě, jehož podstata spočívá v tom, že nosná vrstva je nesouvislá a/nebo v ní uložený/uložené
10 materiál/materiály s látkovou přeměnou je/jsou uspořádán/uspořádány do nesouvislé vrstvy, přičemž mezi útvary nesouvislé nosné vrstvy nebo mezi útvary materiálu/materiálů s látkovou přeměnou v nosné vrstvě jsou uspořádány volné prostory, které jsou alespoň z jedné strany překryté krycí vrstvou, přičemž alespoň jedna krycí vrstva je tvořena vrstvou polymerních nanovláken s hydrofobní úpravou. Díky tomu má tento absorbér velmi dobrou prodyšnost pro
15 vzduch, výbornou paropropustnost a nízkou tuhost a je možné ho začlenit to textilních, např. oděvních struktur. Hydrofobní úprava krycí vrstvy přitom současně brání průniku kapalné vody do struktury absorbéru a zejména k materiálu s látkovou přeměnou v jeho nosné vrstvě.

Nosná vrstva je s výhodou tvořena oddělenými útvary textilního materiálu (vč. útvarů z nanovláken, s výhodou polyamidových) nebo pěnového materiálu.
20

V jiné variantě může být tvořena porézní směsí textilních vláken a materiálu s látkovou přeměnou.

V případě potřeby je nosná vrstva opatřena perforací.
25

Vhodným materiálem s látkovou přeměnou je polyethylenglykol; použít je ale možné i jiné materiály s látkovou přeměnou, vč. parafinů.

Pro dosažení lepší mechanické ochrany je nosná vrstva s výhodou opatřena krycí vrstvou na obou
30 svých površích.

Po svém obvodu pak může být překryta vrstvou hydrofobního materiálu nebo materiálem alespoň jedné krycí vrstvy.

35 Pro zabránění průniku kapalné vody do struktury absorbéru a zejména k materiálu s látkovou přeměnou v jeho nosné vrstvě jsou krycí vrstvy s výhodou opatřené hydrofobní úpravou.

Objasnění výkresů

40 Na přiloženém výkresu jsou na obr. 1 a obr. 2 schematicky znázorněny řezy dvěma variantami absorbéru tepla pro textilní, zejména oděvní aplikace podle vynálezu.

Příklady uskutečnění vynálezu

Absorbér 1 tepla pro textilní, zejména oděvní aplikace podle vynálezu obsahuje alespoň jednu nosnou vrstvu 2, ve které je uložený alespoň jeden materiál s látkovou přeměnou. Tato nosná vrstva 2 je přitom alespoň na jednom svém povrchu opatřena krycí vrstvou 3, která je neprůchozí pro
50 materiál s látkovou přeměnou uložený v nosné vrstvě 2 a brání tak, zejména při jeho roztavení a zatížení absorbéru 1, jeho úniku. Nosná vrstva 2 je vytvořena jako nesouvislá a/nebo je/jsou v ní uložený/uložené materiál/materiály s látkovou přeměnou uspořádán/uspořádány do nesouvislé vrstvy. Tím se dosáhne nejen velmi dobré prodyšnosti, výborné paropropustnosti a nízké tuhosti absorbéru 1 tepla, ale současně je možné zvýšit podíl materiálu/materiálů s látkovou přeměnou

v jeho nosné vrstvě 2, a to až k 90 % celkové hmotnosti absorbéru 1, což vede k reálně fungujícímu absorbéru 1 tepla, který má vlastnosti vhodné pro textilní a zejména oděvní aplikace.

Jako materiál s látkovou přeměnou lze použít řadu známých materiálů organického i anorganického původu, případně jejich kombinací. S ohledem na zápach a toxicitu některých z nich se jako nejvhodnější jeví především polyethylenglykoly (PEG). Jejich další výhodou je jejich rozpustnost ve vodě a díky tomu snadná zpracovatelnost. Pro ochranu před velmi nízkými teplotami je vhodné použít materiál s látkovou přeměnou o relativně nízké teplotě přechodu (tání), jako např. PEG 300 s teplotou tání -15 až -10 °C, PEG 400 s teplotou tání 4 až 8 °C apod. Pro ochranu před velmi vysokými teplotami je vhodné použít materiál s látkovou přeměnou o relativně vysoké teplotě přechodu (tání), jako např. PEG 1450 s teplotou tání 42 až 46 °C, PEG 1500 s teplotou tání 45 až 50 °C, PEG 2000 s teplotou tání 50 až 53 °C, PEG 3000 s teplotou tání 55 až 58 °C, PEG 4000 s teplotou tání 53 až 58 °C či PEG 6000 s teplotou tání 58 až 63 °C apod. V dalších variantách lze použít jiné materiály s látkovou přeměnou, jako např. parafíny, případně vhodné kombinace více takových materiálů (na stejné nebo odlišné bázi).

Jako nosnou vrstvu 2 lze využít různé vlákenné materiály, s výhodou materiály s nízkým faktorem vyplnění, jako např. netkanou textilii, tkaninu, pleteninu, vrstvu polymerních nanovláken apod., nebo pěnové materiály, např. polyurethanovou nebo jinou pěnu apod., přičemž materiál/materiály s látkovou přeměnou v kapalném stavu, díky výborné smáčivosti těchto materiálů, spontánně pronikne/proniknou do jejich pórů, které vyplní. Takto absorbovaný/absorbované materiál/materiály s látkovou přeměnou jsou přitom v takovém nosiči, díky jeho velkému měrnému povrchu a velké ploše styku, stabilní jak v tuhém, tak i v tekutém stavu. Jako výhodné materiály nosné vrstvy 2 se jeví zejména materiály obsahující polymerní nanovlákná, resp. materiály tvořené polymerními nanovláknky. Vhodnými polymerními nanovláknky jsou zejména polyamidová nanovlákná, jejichž výhodou je jejich dobrá dostupnost a chemická i tepelná odolnost. Nosná vrstva 2 z těchto materiálů je přitom vytvořená jako nesouvislá – je tvořená navzájem oddělenými útvary stejné nebo odlišné velikosti – viz obr. 1 a/nebo je opatřena perforací. Útvary nosné vrstvy 2 přitom mohou být uspořádány do vhodné pravidelné nebo nepravidelné matice, případně vzoru.

V jiných variantách provedení lze jako nosnou vrstvu 2 využít nekompaktní vrstvu materiálu s nerovnoměrnou velikostí a rozložením pórů, jako např. vrstvou volných krátkých textilních vláken (např. bavlněný prach), ve které je materiál/materiály s látkovou přeměnou uspořádán do nesouvislé vrstvy – viz obr. 2, kdy jím/jimi nejsou vyplněny všechny póry nosné vrstvy 2. Materiál/materiály s látkovou přeměnou přitom při smáčení díky svým vlastnostem primárně vyplňuje místa s vysokým zaplněním – tj. místa s větší hustotou menších pórů, zatímco místa s menším zaplněním – tj. místa s menší hustotou větších pórů zůstávají zcela nebo alespoň částečně nezaplňena. V případě potřeby lze požadovaného nesouvislého rozložení materiálu/materiálů ve struktuře nosné vrstvy 2 dosáhnout stálou nebo přechodnou hydrofobizací a/nebo oleofobizací (např. nánosem teflonu) těch částí nosné vrstvy 2, ve kterých se tento materiál/materiály nemá uložit. I takto připravený materiál lze v rámci nosné vrstvy 2 dále opatřit perforací a/nebo rozdělit do navzájem oddělených útvarů.

Volné prostory 4 mezi útvary nosné vrstvy 2, resp. volné póry nosné vrstvy 2 pak poskytují absorbéru 1 tepla podle vynálezu velmi dobrou prodyšnost pro vzduch, výbornou paropropustnost a nízkou tuhost, díky čemuž je tento absorbér 1 tepla plně kompatibilní s běžnými textilními strukturami i technologiemi používanými v oděvnictví.

Pro mechanickou ochranu nosné vrstvy 2 a případně i pro zvýšení komfortu užívání absorbéru 1 tepla podle vynálezu je na alespoň jednom povrchu nosné vrstvy 2, s výhodou však na obou jejích površích, uložena alespoň jedna krycí vrstva 3. Tato krycí vrstva 3 může být tvořena v podstatě libovolným materiálem, případně vhodných kombinací dvou nebo více materiálů. Krycí vrstva 3 má charakter kompaktní textilní vrstvy s hydrofobními a případně i oleofobními vlastnostmi, resp. s takovou úpravou. Vhodnou krycí vrstvou 3 je např. i vrstva polymerních nanovláken, s výhodou

navíc opatřená hydrofobní a případně i oleofobní úpravou, např. ve formě hydrofobního prostředku uloženého v nespojitě vrstvě v její struktuře způsobem dle CZ 2011-306, nebo ve formě filmu vytvořeného plazmatickým nástřikem způsobem dle CZ 305675 B6 apod. V takovém případě brání nosná vrstva 2 průniku vody k materiálu s látkovou přeměnou v nosné vrstvě 2 a absorbér 1 tepla je díky tomu neprostupný pro vodu v kapalném stavu. Vrstva polymerních nanovláken může být použita buď samostatně, nebo v kombinaci s vrstvou běžné textilie se kterou je spojená přirozenou adhezí nebo laminací.

V případě potřeby je pro zabránění úniku materiálu/materiálů s látkovou výměnou po obvodu nosné vrstvy 2 mezi krycími vrstvami 3, nebo pro zabránění průniku vody do nosné vrstvy 2 mezerou mezi krycími vrstvami 3, nosná vrstva 2 na svém obvodu překrytá vrstvou materiálu s hydrofobními vlastnostmi a vhodnou mechanickou a chemickou odolností (např. samolepicí případně zažehlovací krycí páskou, která se běžně používá k ochraně švů ve sportovních funkčních oděvech), a/nebo alespoň jedna krycí vrstva 3 přesahuje přes obvod nosné vrstvy 2 a je, např. prostřednictvím laminačních bodů, spojená s krycí vrstvou 3 uloženou na opačném povrchu nosné vrstvy 2 – viz např. obr. 1, případně jsou krycí vrstvy 3 spojené, např. prostřednictvím laminačních bodů po obvodu nosné vrstvy 2 – viz např. obr. 2. V další variantě je možné krycí vrstvy 2 propojit laminačními body v místech (alespoň některých) volných prostorů 4 mezi jejími úvary a/nebo v místech perforace nosné vrstvy 2.

Krycí vrstva/vrstvy 3 přitom může/mohou být s nosnou vrstvou 2 spojená/spojeny přímo materiálem/materiály s látkovou přeměnou, který/které v roztaveném stavu (při výrobě nebo při prvním použití absorbéru 1 tepla) smáčí i materiál krycích vrstev 3 a po svém zatuhnutí pak tyto krycí vrstvy 3 spojuje s nosnou vrstvou 2. V případě potřeby lze krycí vrstvy 3 s nosnou vrstvou 2 propojit lepením nebo jinou vhodnou textilní technologií.

Absorbér 1 tepla podle vynálezu má díky vysokému obsahu materiálu/materiálů s látkovou přeměnou nejen výrazný tepelný efekt, ale díky své struktuře je jeho použití komfortnější a je kompatibilní s běžnými textilními materiály a technologiemi používanými v oděvnictví. Další jeho výhodou je také to, že jeho vnitřní struktura umožňuje tento absorbér 1 lokálně vytvarovat dle tvaru lidského těla, což vede k většímu komfortu a lepšímu využití tepelného účinku materiálu/materiálů s látkovou přeměnou.

Příklad 1

Absorbér 1 tepla obsahoval nosnou vrstvu 2 tvořenou vrstvou nanovláken z polyamidu 6 s plošnou hmotností 10 g/m² a průměrem vláken 180 nm. Na obou plochách této nosné vrstvy 2 byla uložena krycí vrstva 3 tvořená vrstvou nanovláken z polyamidu 6 s plošnou hmotností 4 g/m², průměrem vláken 180 nm a plazmaticky hydrofobizovaným povrchem. Jako materiál s látkovou přeměnou se použil PEG 3000, který se na nosnou vrstvu 2 aplikoval v roztaveném stavu při teplotě 80 °C, přičemž zcela zaplnil její póry a po svém zatuhnutí spojil nosnou vrstvu 2 s oběma krycími vrstvami 3. Celková plošná hmotnost takto vytvořeného absorbéru 1 tepla byla 138 g/m², z čehož bylo 120 g/m², tj. 87 % tvořeno PEG 3000. Takto vytvořený absorbér 1 tepla je soudržný, flexibilní a mechanicky odolný, má však nulovou prodyšnost pro vzduch, nízkou paropropustnost (cca do 20 %) a vysokou tuhost, což komplikuje jeho reálné využití v textilních aplikacích.

Příklad 2

Na vrstvu nanovláken z polyamidu 6 s plošnou hmotností 10 g/m² a průměrem vláken 180 nm se aplikoval PEG 3000 v množství 120 g/m², který vyplnil její póry. Takto upravená vrstva nanovláken se rozdělila na čtvercové útvary o velikosti cca 5 x 5 mm, které se poskládaly do matrice s mezerou mezi sousedními útvary 2 mm, čímž se vytvořila nesouvislá nosná vrstva 2. Na oba povrchy této nosné vrstvy 2 se uložila krycí vrstva 3 tvořená vrstvou nanovláken z polyamidu 6 s plošnou hmotností 4 g/m², průměrem vláken 180 nm a plazmaticky hydrofobizovaným povrchem.

Takto vytvořený kompozit 1 se na 10 minut vystavil teplotě 80 °C, přičemž došlo k roztavení PEG 3000, který pronikl do struktury krycích vrstev 3 a po svém zatuhnutí je propojil s nosnou vrstvou 2. Okraje tohoto absorbéru 1 tepla se následně překryly (stabilizovaly) ochrannou páskou běžně využívanou k ochraně švů ve sportovních funkčních oděvech.

Celková plošná hmotnost absorbéru 1 tepla byla cca 74,3 g/m², z čehož bylo 61,2 g/m², tj. 82,4 % tvořeno PEG 3000. Takto vytvořený absorbér 1 tepla je soudržný, flexibilní a mechanicky odolný, a přitom má díky volným prostorům 4 mezi útvary své nosné vrstvy 2, které představují 49 % jeho plochy, velmi dobrou prodyšnost pro vzduch, výbornou paropropustnost (cca 49,4 %), nízkou tuhost, a díky hydrofobní úpravě krycích vrstev 3 i výbornou hydrostatickou odolnost.

Příklad 3

Na viskóзовou netkanou textilii s plošnou hmotností 70 g/m² se aplikoval PEG 3000 v množství 280 g/m², který vyplnil její póry. Takto upravená textilie se rozdělila na čtvercové útvary o velikosti cca 10 x 10 mm, které se poskládali do matrice s mezerou mezi sousedními útvary 5 mm, čímž se vytvořila nesouvislá nosná vrstva 2. Na oba povrchy této nosné vrstvy 2 se uložila krycí vrstva 3 tvořená vrstvou nanovláken z polyamidu 6 s plošnou hmotností 4 g/m², průměrem vláken 180 nm a plazmaticky hydrofobizovaným povrchem.

Takto vytvořený kompozit se na 10 minut vystavil teplotě 80 °C, přičemž došlo k roztavení PEG 3000, který pronikl do struktury krycích vrstev 3 a po svém zatuhnutí je propojil s nosnou vrstvou 2.

Celková plošná hmotnost takto vytvořeného absorbéru 1 tepla byla 163,6 g/m², z čehož bylo 124,4 g/m², tj. 76,1 % tvořeno PEG 3000. Takto vytvořený absorbér 1 tepla je soudržný, flexibilní a mechanicky odolný, a přitom má díky volným prostorům 4 mezi útvary své nosné vrstvy 2, které představují více než 55 % jeho plochy, velmi dobrou prodyšnost pro vzduch, výbornou paropropustnost (cca 53 %), nízkou tuhost, a díky hydrofobní úpravě krycích vrstev 3 i výbornou hydrostatickou odolnost.

Příklad 4

Na polyesterovou netkanou textilii s plošnou hmotností 15 g/m² se aplikoval PEG 1500 v množství 60 g/m², který vyplnil její póry. Takto upravená textilie se rozdělila na čtvercové útvary o velikosti cca 10 x 10 mm, které se poskládaly do matrice s mezerou mezi sousedními útvary 10 mm, čímž se vytvořila nesouvislá nosná vrstva 2. Na oba povrchy této nosné vrstvy 2 se uložila krycí vrstva 3 tvořená vrstvou nanovláken z polyamidu 6 s plošnou hmotností 3 g/m², průměrem vláken 200 nm a plazmaticky hydrofobizovaným povrchem.

Takto vytvořený kompozit se na 10 minut vystavil teplotě 80 °C, přičemž došlo k roztavení PEG 1500, který pronikl do struktury krycích vrstev 3 a po svém zatuhnutí je propojil s nosnou vrstvou 2. Okraje takto vytvořeného kompozitu se následně překryly (stabilizovaly) ochrannou páskou běžně využívanou k ochraně švů ve sportovních funkčních oděvech.

Celková plošná hmotnost takto vytvořeného absorbéru 1 tepla byla 24,75 g/m², z čehož bylo 15 g/m², tj. 60,6 % tvořeno PEG 1500. Takto vytvořený absorbér 1 tepla je soudržný, flexibilní a mechanicky odolný, a přitom má díky volným prostorům 4 mezi útvary své nosné vrstvy 2, které představují 75 % jeho plochy, velmi dobrou prodyšnost pro vzduch, výbornou paropropustnost (cca 65 %), nízkou tuhost, a díky hydrofobní úpravě krycích vrstev 3 i výbornou hydrostatickou odolnost.

Příklad 5

- Na polyuretanovou pěnu s plošnou hmotností 108 g/m^2 se aplikoval PEG 1450 v množství 4063 g/m^2 , který vyplnil její póry. Takto upravená polyuretanová pěna se rozdělila na obdélníkové útvary o velikosti cca $20 \times 10 \text{ mm}$, které se poskládaly do matrice s mezerou mezi sousedními útvary 5 mm , čímž se vytvořila nesouvislá nosná vrstva 2. Na oba povrchy nosné vrstvy 2 se uložila krycí vrstva 3 tvořená vrstvou nanovláken z polyamidu 6 s plošnou hmotností 4 g/m^2 , průměrem vláken 180 nm a plazmaticky hydrofobizovaným povrchem.
- Takto vytvořený kompozit se na 10 minut vystavil teplotě $80 \text{ }^\circ\text{C}$, přičemž došlo k roztavení PEG 1450, který pronikl do struktury krycích vrstev 3 a po svém zatuhnutí je propojil s nosnou vrstvou 2. Okraje takto vytvořeného kompozitu se následně překryly (stabilizovaly) ochrannou páskou běžně využívanou k ochraně švů ve sportovních funkčních oděvech.
- Celková plošná hmotnost takto vytvořeného absorbéru 1 tepla byla $2232,5 \text{ g/m}^2$, z čehož bylo 2167 g/m^2 , tj. $97,1 \%$ tvořeno PEG 1450. Takto vytvořený absorbér 1 tepla je soudržný, flexibilní a mechanicky odolný, a přitom má díky volným prostorům 4 mezi útvary své nosné vrstvy 2, které představují cca $46,7 \%$ jeho plochy, velmi dobrou prodyšnost pro vzduch, výbornou paropropustnost (cca 48%), nízkou tuhost, a díky hydrofobní úpravě krycích vrstev 3 i výbornou hydrostatickou odolnost.

Příklad 6

- Na polyuretanovou pěnu s plošnou hmotností 104 g/m^2 se aplikoval PEG 1450 v množství 4800 g/m^2 , který vyplnil její póry. Takto upravená polyuretanová pěna se rozdělila na obdélníkové útvary o velikosti cca $20 \times 10 \text{ mm}$, které se poskládaly do matrice s mezerou mezi sousedními útvary 5 mm , čímž se vytvořila nesouvislá nosná vrstva 2. Na oba povrchy nosné vrstvy 2 se uložila krycí vrstva 3 tvořená vrstvou nanovláken z polyamidu 6 s plošnou hmotností 3 g/m^2 , průměrem vláken 200 nm a plazmaticky hydrofobizovaným povrchem.
- Takto vytvořený kompozit se na 10 minut vystavil teplotě $80 \text{ }^\circ\text{C}$, přičemž došlo k roztavení PEG 1450, který pronikl do struktury krycích vrstev 3 a po svém zatuhnutí je propojil s nosnou vrstvou 2. Okraje takto vytvořeného kompozitu se následně překryly (stabilizovaly) ochrannou páskou běžně využívanou k ochraně švů ve sportovních funkčních oděvech.
- Celková plošná hmotnost takto vytvořeného absorbéru 1 tepla byla $2621,5 \text{ g/m}^2$, z čehož bylo 2560 g/m^2 , tj. $97,7 \%$ tvořeno PEG 1450. Takto vytvořený absorbér 1 tepla je soudržný, flexibilní a mechanicky odolný, a přitom má díky volným prostorům 4 mezi útvary své nosné vrstvy 2, které představují cca $46,7 \%$ jeho plochy, velmi dobrou prodyšnost pro vzduch, výbornou paropropustnost (cca 48%), nízkou tuhost, a díky hydrofobní úpravě krycích vrstev 3 i výbornou hydrostatickou odolnost.

Příklad 7

- Bavlněný prach se smíchal s roztaveným PEG 3000 o teplotě $80 \text{ }^\circ\text{C}$ a z takto vytvořené směsi se vytvořila souvislá tuhá vrstva. Plošná hmotnost této vrstvy byla 380 g/m^2 , z čehož 30 g/m^2 připadalo na bavlněný prach. Takto vytvořená vrstva se rozdělila na čtvercové útvary o velikosti cca $10 \times 10 \text{ mm}$, které se poskládaly do matrice s mezerou mezi sousedními útvary $2,5 \text{ mm}$, čímž se vytvořila nesouvislá nosná vrstva 2. Na oba povrchy nosné vrstvy 2 se uložila krycí vrstva 3 tvořená vrstvou nanovláken z polyamidu 6 s plošnou hmotností 3 g/m^2 a průměrem vláken 200 nm .

- Takto vytvořený kompozit se na 10 minut vystavil teplotě $80 \text{ }^\circ\text{C}$, přičemž došlo k roztavení PEG 3000, který pronikl do struktury krycích vrstev 3 a po svém zatuhnutí je propojil s nosnou vrstvou 2.

55

5 Celková plošná hmotnost takto vytvořeného absorbéru 1 tepla byla 268,4 g/m², z čehož bylo 243,2 g/m², tj. 90,6 % tvořeno PEG 3000. Takto vytvořený absorbér 1 tepla je soudržný, flexibilní a mechanicky odolný, a přitom má díky volným prostorům 4 mezi útvary své nosné vrstvy 2, které představují cca 36 % jeho plochy, velmi dobrou prodyšnost pro vzduch, výbornou paropropustnost (cca 41,6 %) a nízkou tuhost.

Příklad 8

10 Tuhá vrstva tvořená kombinací bavlněného prachu a PEG 3000 dle příkladu 7 se opatřila perforací kruhovými otvory o průměru 5 mm, s hustotou 5000 otvorů/m². Na oba povrchy nosné vrstvy 2 se uložila krycí vrstva 3 tvořená vrstvou nanovláken z polyamidu 6 s plošnou hmotností 4 g/m² a průměrem vláken 180 nm.

15 Takto vytvořený kompozit se na 10 minut vystavil teplotě 80 °C, přičemž došlo k roztavení PEG 3000, který pronikl do struktury krycích vrstev 3 a po svém zatuhnutí je propojil s nosnou vrstvou 2.

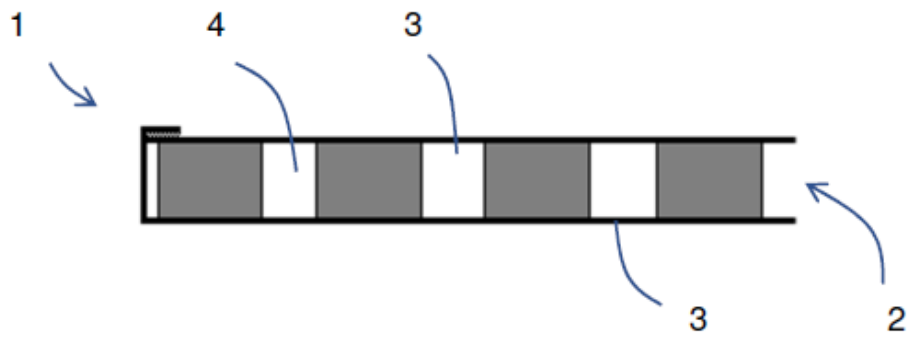
20 Celková plošná hmotnost takto vytvořeného absorbéru 1 tepla byla 238,85 g/m², z čehož bylo 212,6 g/m², tj. cca 89 % tvořeno PEG 3000. Takto vytvořený absorbér 1 tepla je soudržný, flexibilní a mechanicky odolný, a přitom má díky volným prostorům 4 mezi útvary své nosné vrstvy 2, které představují 39 % jeho plochy, velmi dobrou prodyšnost pro vzduch, výbornou paropropustnost (cca 49,4 %) a nízkou tuhost.

PATENTOVÉ NÁROKY

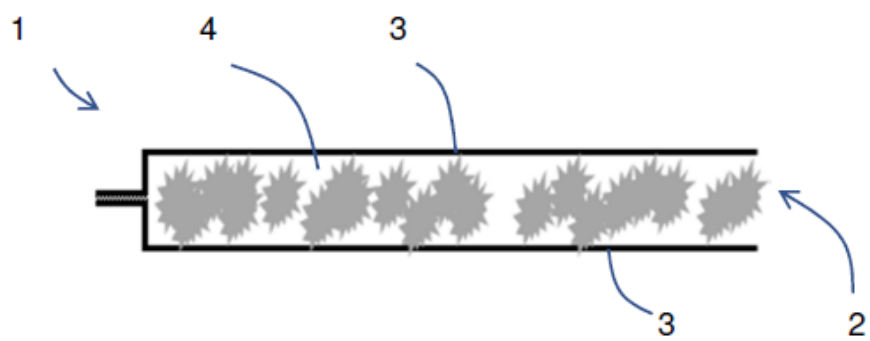
1. Absorbér (1) tepla pro textilní, zejména oděvní aplikace, který obsahuje alespoň jednu nosnou vrstvu (2), ve které je uložen alespoň jeden materiál s látkovou přeměnou, přičemž nosná vrstva (2) je alespoň na jednom svém povrchu opatřena krycí vrstvou (3), která je neprůchozí pro materiál/materiály s látkovou přeměnou uložený/uložené v nosné vrstvě (2), **vyznačující se tím**, že nosná vrstva (2) je nesouvislá a/nebo v ní uložený/uložené materiál/materiály s látkovou přeměnou je/jsou uspořádán/uspořádány do nesouvislé vrstvy, přičemž mezi útvary nesouvislé nosné vrstvy (2) nebo mezi útvary materiálu/materiálů s látkovou přeměnou v nosné vrstvě (2) jsou uspořádány volné prostory, které jsou alespoň z jedné strany překryté krycí vrstvou (3), přičemž alespoň jedna krycí vrstva (3) je tvořena vrstvou polymerních nanovláken s hydrofobní úpravou.
2. Absorbér (1) tepla podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že nosná vrstva (2) je tvořena oddělenými útvary textilního nebo pěnového materiálu.
3. Absorbér (1) tepla podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že navzájem oddělené útvary nosné vrstvy (2) jsou tvořené polymerními nanovláknami.
4. Absorbér (1) tepla podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že polymerní nanovláknata jsou polyamidová nanovláknata.
5. Absorbér (1) tepla podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že nosná vrstva (2) je tvořena porézní směsí textilních vláken a materiálu s látkovou přeměnou.
6. Absorbér (1) tepla podle libovolného z nároků 1, 2 nebo 5, **vyznačující se tím**, že nosná vrstva (2) je perforovaná.
7. Absorbér (1) tepla podle nároku 1 nebo 5, **vyznačující se tím**, že materiálem s látkovou přeměnou je polyethylenglykol.
8. Absorbér (1) tepla podle libovolného z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že nosná vrstva (2) je krycí vrstvou (3) opatřena na obou svých površích.
9. Absorbér (1) tepla podle nároku 8, **vyznačující se tím**, že nosná vrstva (2) je po svém obvodu překrytá vrstvou hydrofobního materiálu.
10. Absorbér (1) tepla podle nároku 8 nebo 9, **vyznačující se tím**, že nosná vrstva (2) je po svém obvodu překrytá materiálem krycí vrstvy (3), která je propojená s krycí vrstvou (3) na opačném povrchu nosné vrstvy (2).
11. Absorbér (1) tepla podle nároku 8, **vyznačující se tím**, že krycí vrstvy (3) jsou spojené po obvodu nosné vrstvy (2).

45

1 výkres



Obr. 1



Obr. 2

B32B 3/10 (2006.01)
B32B 3/08 (2006.01)
B32B 5/18 (2006.01)
B32B 7/027 (2019.01)
B32B 7/025 (2019.01)
C09K 5/06 (2006.01)
F28D 20/02 (2006.01)
F28D 17/02 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2019-584**
(22) Přihlášeno: **13.09.2019**
(40) Zveřejněno: **09.12.2020**
(Věstník č. 50/2020)
(47) Uděleno: **29.10.2020**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **09.12.2020**
(Věstník č. 50/2020)

(56) Relevantní dokumenty:
Yaxue Lin et. al.: Review on thermal conductivity enhancement, thermal properties and applications of phase change materials in thermal energy storage, Renewable and sustainable energy reviews 82, 2/2018, 2730-2742, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.002>.
US 2003/0124318 A1; FR 2875432 A1; CN 208955155 U; WO 00/78194 A1.

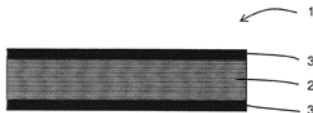
(73) Majitel patentu:
Technická univerzita v Liberci, Liberec, Liberec I-
Staré Město, CZ

(72) Původce:
prof. Ing. Jakub Wiener, Ph.D, Liberec, Liberec
XXXIII-Machnín, CZ
prof. Ing. Jiří Militký, CSc., Liberec, Liberec VI-
Rochlice, CZ
Ing. Jaromír Marek, Ph.D., Zásada, CZ

(74) Zástupce:
Ing. Dobroslav Musil, patentová kancelář, Ing.
Dobroslav Musil, Zábrdovická 801/11, 615 00
Brno, Zábrdovice

(54) Název vynálezu:
**Kompozit pro teplotní ochranu, zejména
pro chlazení elektronických součástek**

(57) Anotace:
Řešení se týká kompozitu (1) pro teplotní ochranu, zejména pro chlazení elektronických součástek, který obsahuje alespoň jednu porézní nosnou vrstvu (2), ve které je uložen alespoň jeden materiál s látkovou přeměnou, přičemž porézní nosná vrstva (2) je alespoň na jednom svém povrchu opatřená krycí vrstvou (3), která je neprůchozí pro materiál/materiály s látkovou přeměnou uložený/uložené v osné vrstvě (2), přičemž alespoň jedna krycí vrstva (3) je tvořena tepelně vodivým materiálem a je v přímém kontaktu s nosnou vrstvou (2).



Kompozit pro teplotní ochranu, zejména pro chlazení elektronických součástek

Oblast techniky

5

Vynález se týká kompozitu pro teplotní ochranu, zejména pro chlazení elektronických součástek.

Dosavadní stav techniky

10

Pro ochranu různých, např. elektronických součástek, proti působení vysokých teplot (z okolí nebo způsobených činnostmi dané součástky) se v současné době používají různé typy aktivních nebo pasivních chladičů. Jejich cílem je zabránit přehřátí dané součástky a tím jejímu poškození nebo zničení a udržet její teplotu v relativně úzkém teplotním intervalu optimálním pro její výkon. Časté a poměrně rychlé výkyvy teplot těchto součástek přitom vyžadují okamžitou reakci chladiče a/nebo jeho dostatečnou tepelnou kapacitu.

15

Nevýhodou aktivních chladičů je, že spolupracují s teplotními čidly, která mohou být nepřesná, případně může dojít k jejich poškození, spotřebovávají elektrickou energii a vydávají hluk.

20

Nevýhodou pasivních chladičů je zejména potřeba jejich předimenzování pro extrémní případy a nízká flexibilita.

25

Společnou nevýhodou obou typů chladičů je pak to, že nejsou schopné danou součástku ochránit před působením dalších vlivů omezujících její výkon a životnost, jako je nízká teplota nebo elektromagnetické interference z okolí.

30

Z dokumentu US 20030124318 je známá tepelná bariéra, která obsahuje dvě krycí vrstvy, mezi kterými je uložený základní materiál, ve kterém je uložený alespoň jeden materiál s látkovou přeměnou. Vrstva základního materiálu je přitom rozdělena do několika regionů (v rámci kterých je uložený stejný nebo odlišný materiál s látkovou přeměnou), které jsou od sebe vzájemně oddělené. Toto oddělení je v jedné variantě provedení realizováno buď bariérou tvořenou libovolným materiálem neprůchozím pro materiál s látkovou přeměnou v kapalném stavu, jako např. lokálně ztuhnutým základním materiálem, nebo jiným neporézním materiálem, případně spojením krycích vrstev. Díky této konstrukci má tato bariéra vysokou tuhost (zejména v ohybu), kvůli čemuž není vhodná pro řadu aplikací, protože není schopná se přizpůsobit tvaru chráněné elektronické součástky a/nebo daného prostoru.

35

40

Cílem vynálezu je navrhnout kompozit pro teplotní ochranu, zejména elektronických součástek, který by toho byl schopen.

Podstata vynálezu

45

Cíle vynálezu se dosáhne kompozitem pro teplotní ochranu, zejména pro chlazení elektronických součástek, jehož podstata spočívá v tom, že obsahuje alespoň jednu porézní nosnou vrstvu, ve které je uložen alespoň jeden materiál s látkovou přeměnou, přičemž porézní nosná vrstva je alespoň na jednom svém povrchu opatřena krycí vrstvou, která je neprůchozí pro materiál/materiály s látkovou přeměnou uložený/uložené v nosné vrstvě. Alespoň jedna krycí vrstva je tvořena tepelně vodivým materiálem a je v přímém kontaktu s nosnou vrstvou.

50

Vhodným materiálem s látkovou přeměnou je zejména polyethylenglykol nebo parafín.

Pro zvýšení efektivity je možné zakomponovat do materiálu s látkovou přeměnou nanočástice a/nebo mikročástice tepelně vodivého materiálu, jejichž přítomnost zlepšuje přestup tepla vnitřní strukturou kompozitu.

- 5 Porézní nosná vrstva je tvořená materiálem s nízkým faktorem vyplnění – např. textilií (s výhodou netkanou), vrstvou pěnového materiálu, vrstvou polymerních nanovláken apod.

Ve výhodné variantě je porézní nosná vrstva opatřená krycí vrstvou na obou svých površích.

- 10 Dle uvažované aplikace může být alespoň jedna krycí vrstva kompozitu tvořená vrstvou elektricky vodivého materiálu, jako např. kovovou fólií, která mj. chrání danou součástku před vnějším elektromagnetickým polem, případně vrstvou elektricky nevodivého a tepelně vodivého materiálu, jako např. vrstvou polymerních nanovláken nebo polymerní fólií.

- 15 Pro zlepšení přestupu tepla mezi jednotlivými vrstvami kompozitu je výhodné, pokud je alespoň jeden povrch porézní nosné vrstvy alespoň částečně pokovený.

Pro některé aplikace může být výhodné, pokud je porézní nosná vrstva nesouvislá, což usnadňuje tvarování kompozitu, např. dle tvaru chlazené součástky, a dosažení větší plochy styku.

20

Objasnění výkresů

- Na přiloženém výkresu je na obr. 1 schematicky znázorněný řez kompozitem pro teplotní ochranu, zejména pro chlazení elektronických součástek, podle vynálezu, na obr. 2 výsledek měření diferenciální skenovací kalorimetrie pro kompozit pro teplotní ochranu podle vynálezu ve variantě s porézní vrstvou opatřenou na obou površích krycí vrstvou tvořenou hliníkovou fólií, na obr. 3 výsledek měření diferenciální skenovací kalorimetrie pro kompozit pro teplotní ochranu podle vynálezu ve variantě s porézní vrstvou opatřenou na jednom povrchu krycí vrstvou tvořenou hliníkovou fólií a na opačném povrchu hydrofobizovanou vrstvou polyamidových nanovláken, a na obr. 4 výsledek měření diferenciální skenovací kalorimetrie pro kompozit pro teplotní ochranu podle vynálezu ve variantě s porézní vrstvou opatřenou na obou površích krycí vrstvou tvořenou hydrofobizovanou vrstvou polyamidových nanovláken. Na obr. 5 jsou křivky závislosti teploty různých variant kompozitu podle vynálezu na čase s vyznačenými inflexními body při jejich ohřevu na desce vyhřáté na teplotu 65 °C a na obr. 6 křivky závislosti teploty těchto variant kompozitu na čase s vyznačenými inflexními body při jejich ohřevu na desce vyhřáté na teplotu 75 °C. Na obr. 7 jsou pak křivky závislosti teploty dalších variant kompozitu podle vynálezu na čase s vyznačenými inflexními body při jejich ohřevu na desce vyhřáté na teplotu 75 °C.

40

Příklady uskutečnění vynálezu

- Kompozit 1 pro teplotní ochranu, zejména pro chlazení elektronických součástek podle vynálezu obsahuje alespoň jednu porézní nosnou vrstvu 2, v jejíž pórech je uložen alespoň jeden materiál s látkovou přeměnou. Tato porézní nosná vrstva 2 je přitom alespoň na jednom svém povrchu opatřená krycí vrstvou 3, která je neprůchozí pro materiál s látkovou přeměnou uložený v nosné vrstvě 2, a která tak při roztavení tohoto materiálu brání jeho úniku ze struktury nosné vrstvy 2. Alespoň jedna krycí vrstva 3 je tepelně vodivá a je v přímém kontaktu s nosnou vrstvou 2, což usnadňuje přenos tepla do, resp. z porézní nosné vrstvy 2.

50

- Jako materiál s látkovou přeměnou lze použít řadu známých materiálů organického i anorganického původu, případně jejich kombinací. S ohledem na zápach a toxicitu některých z nich se jako nejvhodnější jeví především polyethylengykoly (PEG). Jejich další výhodou je rozpustnost ve vodě a díky tomu snadná zpracovatelnost. Pro ochranu před vysokými teplotami je vhodné použít materiál s látkovou přeměnou o vyšší teplotě přechodu (tání), jako např. PEG 1450

55

s teplotou tání 42 až 46 °C, PEG 1500 s teplotou tání 45 až 50 °C, PEG 2000 s teplotou tání 50 až 53 °C, PEG 3000 s teplotou tání 55 až 58 °C, PEG 4000 s teplotou tání 53 až 58 °C či PEG 6000 s teplotou tání 58 až 63 °C, apod. Naopak pro ochranu před nízkými teplotami je vhodné použít materiály s látkovou přeměnou s nízkou teplotou přechodu, jako např. PEG 300 s teplotou tání -15 až -10 °C nebo PEG 400 s teplotou tání 5 °C, apod. V případě potřeby lze v rámci několika, případně i jedné nosné vrstvy 2, pro zvýšení flexibility kompozitu 1 pro teplotní ochranu kombinovat materiály s látkovou přeměnou různého typu a/nebo s různými teplotami přechodu.

Dalším vhodným materiálem s látkovou přeměnou jsou např. parafíny.

Jako porézní nosnou vrstvu 2 lze využít různé vlákenné materiály, např. ve formě netkané textilie, tkaniny, pleteniny, vrstvy polymerních nanovláken apod., nebo pěnové materiály, např. polyuretanovou nebo jinou pěnu apod., přičemž materiál/materiály s látkovou přeměnou v kapalném stavu díky výborné smáčivosti těchto materiálů spontánně pronikne/proniknou do jejich pórů, které (alespoň částečně) vyplní. Takto absorbovaný/absorbované materiál/materiály s látkovou přeměnou jsou přitom v takovém nosiči díky jeho velkému měrnému povrchu a velké ploše styku stabilní jak v tuhém, tak i v tekutém stavu. Jako výhodné materiály porézní nosné vrstvy 2 se jeví zejména materiály obsahující polymerní nanovlákná, resp. materiály tvořené polymerními nanovláknými. Vhodnými polymerními nanovláknými jsou zejména polyamidová nanovlákná – jejich výhodou je jejich dobrá dostupnost a chemická i tepelná odolnost. Nosná vrstva 2 z těchto materiálů je přitom s výhodou souvislá, ale v případě potřeby může být vytvořená i jako nesouvislá, když je např. tvořená navzájem oddělenými útvary stejné nebo odlišné velikosti, které mohou být uspořádány do vhodné pravidelné nebo nepravidelné matice, případně vzoru, což umožňuje snazší tvarování kompozitu 1 dle tvaru součástky, a tím i zvýšení teplosměnné plochy.

Pro mechanickou ochranu nosné vrstvy 2 a v ní uloženého materiálu s látkovou přeměnou je na alespoň jednom povrchu nosné vrstvy 2, s výhodou však na obou jejích površích, uložena alespoň jedna krycí vrstva 3. Tato krycí vrstva 3 může být dle potřeby tvořena řadou různých materiálů, případně vhodných kombinací dvou nebo více materiálů. Dle uvažované aplikace kompozitu 1 je alespoň jedna krycí vrstva 3 vytvořená z tepelně a případně i elektricky vodivého materiálu, kdy současně chrání danou součástku před vnějším elektromagnetickým polem – takovým materiálem jsou např. kovové fólie (měděná, hliníková apod.), nebo z tepelně vodivého, ale elektricky nevodivého materiálu – takovým materiálem jsou např. polymerní fólie (např. polyesterové apod.) nebo vrstvy polymerních nanovláken (např. polyamidových apod.). Varianta, kdy je krycí vrstva 3 na jednom povrchu porézní nosné vrstvy 2 tvořená tepelně i elektricky vodivým materiálem a současně krycí vrstva 3 na opačném povrchu porézní nosné vrstvy 2 tepelně vodivým, ale elektricky nevodivým materiálem je vhodná pro zajištění elektrické izolace dané součástky a současně (díky přítomnosti elektricky vodivé krycí vrstvy 3) pro její ochranu před elektromagnetickým zářením, resp. interferencemi z okolí.

V případě použití vrstvy polymerních nanovláken je tato vrstva s výhodou opatřena hydrofobní a případně i oleofobní úpravou, např. ve formě hydrofobního prostředku uloženého v nespojitě vrstvě v její struktuře způsobem dle CZ 2011-306, nebo ve formě filmu vytvořeného plazmatickým nástřikem způsobem dle CZ 305675 B6, apod., kdy brání průniku vody k materiálu s látkovou přeměnou v porézní nosné vrstvě 2. Vrstva polymerních nanovláken může být použita buď samostatně, nebo v kombinaci s vrstvou běžné textilie, se kterou je spojená přirozenou adhezí nebo laminací.

Pro zabránění úniku materiálu/materiálů s látkovou výměnou po obvodu nosné vrstvy 2 mezi krycími vrstvami 3 je nosná vrstva 2 na svém obvodu s výhodou překrytá vrstvou materiálu s hydrofobními vlastnostmi a vhodnou mechanickou a chemickou odolností (který může ale nemusí být shodný z materiálem krycí vrstvy/vrstev 3) a/nebo alespoň jedna krycí vrstva 3 přesahuje přes obvod nosné vrstvy 2 a je, např., prostřednictvím laminačních bodů spojená s krycí vrstvou 3 uloženou na opačném povrchu nosné vrstvy 2, případně jsou krycí vrstvy 3 spojené, např. prostřednictvím laminačních bodů po obvodu nosné vrstvy 2.

Krycí vrstva/vrstvy 3 může/mohou být s nosnou vrstvou 2 spojená/spojeny přímo materiálem/materiály s látkovou přeměnou, který v roztaveném stavu (při výrobě nebo při prvním použití kompozitu 1) smáčí i materiál krycích vrstev 3 a po svém zatuhnutí pak tyto krycí vrstvy 3 spojuje s nosnou vrstvou 2. V případě potřeby však lze krycí vrstvy 3 s nosnou vrstvou 2 propojit lepením nebo jinou vhodnou technologií dle typu a materiálu těchto vrstev.

Pro zlepšení přenosu tepla do a ve struktuře kompozitu 1 je výhodné, pokud je alespoň jeden povrch porézní nosné vrstvy 2 alespoň částečně pokovený. Dalšího zlepšení přenosu tepla se dosáhne umístěním nanočástic a/nebo mikročástic tepelně vodivých materiálů (zejm. kovů, jako např. mědi, hliníku, stříbra apod., případně nekovových materiálů, jako např. uhlíku apod.) do materiálu s látkovou přeměnou uloženého v porézní nosné vrstvě 2. Množství těchto částic přitom v závislosti na jejich typu a velikosti s výhodou odpovídá cca 1 až 25 % hmotnosti materiálu s látkovou přeměnou v kompozitu 1, v případě potřeby však může být vyšší nebo naopak nižší.

Struktura kompozitu 1 podle vynálezu umožňuje dosáhnout vysokého podílu (i více než 90 % hmotn.) materiálu/materiálů s látkovou přeměnou a díky tomu výrazného tepelného efektu.

Příklad 1

Kompozit 1 pro teplotní ochranu obsahoval nosnou vrstvu 2 tvořenou vrstvou nanovláken z polyamidu 6 s plošnou hmotností 20 g/m^2 a průměrem vláken 180 nm. Na obou plochách této nosné vrstvy 2 byla uložena krycí vrstva 3 tvořená hliníkovou fólií s plošnou hmotností 50 g/m^2 . Jako materiál s látkovou přeměnou se použil PEG 4000, který se aplikoval v roztaveném stavu při teplotě $80 \text{ }^\circ\text{C}$, přičemž zcela zaplnil póry nosné vrstvy 2 a po svém zatuhnutí spojil nosnou vrstvu 2 s oběma krycími vrstvami 3. Celková plošná hmotnost takto vytvořeného kompozitu 1 byla 420 g/m^2 , z čehož bylo 300 g/m^2 , tj. 71,4 %, tvořeno PEG 4000. Takto vytvořený kompozit 1 je soudržný, flexibilní a mechanicky odolný a má dobrou tepelnou vodivost a velmi dobré elektromagnetické stínící vlastnosti.

Příklad 2

Kompozit 1 pro teplotní ochranu obsahoval nosnou vrstvu 2 tvořenou viskóзовou netkanou textilií s plošnou hmotností 47 g/m^2 . Na obou plochách této nosné vrstvy 2 byla uložena krycí vrstva 3 tvořená hliníkovou fólií s plošnou hmotností 20 g/m^2 . Jako materiál s látkovou přeměnou se použil PEG 1500, který se aplikoval v roztaveném stavu při teplotě $80 \text{ }^\circ\text{C}$, přičemž zcela zaplnil póry nosné vrstvy 2 a po své zatuhnutí spojil nosnou vrstvu 2 s oběma krycími vrstvami 3. Celková plošná hmotnost takto vytvořeného kompozitu 1 byla 387 g/m^2 , z čehož bylo 300 g/m^2 , tj. 77,5 %, tvořeno PEG 1500. Takto vytvořený kompozit 1 je soudržný, flexibilní a mechanicky odolný a má dobrou tepelnou vodivost a velmi dobré elektromagnetické stínící vlastnosti.

Na obr. 2 je výsledek měření diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) tohoto kompozitu 1, ze kterého je zřejmé, že kompozit 1 výše popsané konstrukce dokáže při skupenské změně pohltit (resp. vydat) cca 123 J/g .

Příklad 3

Kompozit 1 pro teplotní ochranu obsahoval nosnou vrstvu 2 tvořenou polyesterovou netkanou textilií s plošnou hmotností 12 g/m^2 s povrchy pokovenými vrstvou mědi. Na jedné ploše této nosné vrstvy 2 byla uložena krycí vrstva 3 tvořená hliníkovou fólií s plošnou hmotností 20 g/m^2 a na opačné ploše hydrofobizovaná vrstva polyamidových vláken s plošnou hmotností 3 g/m^2 a průměrem vláken 200 nm. Jako materiál s látkovou přeměnou se použil PEG 1500, který se aplikoval v roztaveném stavu při teplotě $80 \text{ }^\circ\text{C}$, přičemž zcela zaplnil póry nosné vrstvy 2 a po svém zatuhnutí spojil nosnou vrstvu 2 s oběma krycími vrstvami 3. Celková plošná hmotnost takto vytvořeného kompozitu 1 byla 125 g/m^2 , z čehož bylo 90 g/m^2 , tj. 72 %, tvořeno PEG 1500. Takto

vytvořený kompozit 1 je soudržný, flexibilní a mechanicky odolný a má výbornou tepelnou vodivost a velmi dobré elektromagnetické stínící vlastnosti.

5 Na obr. 3 je výsledek měření DSC tohoto kompozitu 1, ze kterého je zřejmé, že kompozit 1 výše popsané konstrukce dokáže při skupenské změně pohlit (resp. vydat) cca 104 J/g.

Příklad 4

10 Kompozit 1 pro teplotní ochranu obsahoval nosnou vrstvu 2 tvořenou polyesterovou netkanou textilií s plošnou hmotností 12 g/m² s povrchy pokovenými vrstvou mědi. Na jedné ploše této nosné vrstvy 2 byla uložena krycí vrstva 3 tvořená hliníkovou fólií s plošnou hmotností 20 g/m², opačná plocha byla volná. Jako materiál s látkovou přeměnou se použil PEG 1500, který se aplikoval v roztaveném stavu při teplotě 80 °C, přičemž zcela zaplnil póry nosné vrstvy 2 a po svém zatuhnutí spojil nosnou vrstvu 2 s krycími vrstvami 3. Celková plošná hmotnost takto
15 vytvořeného kompozitu 1 byla 122 g/m², z čehož bylo 90 g/m², tj. 73,7 %, tvořeno PEG 1500. Takto vytvořený kompozit 1 je soudržný, flexibilní a mechanicky odolný a má výbornou tepelnou vodivost a velmi dobré elektromagnetické stínící vlastnosti. Výsledek měření DSC tohoto kompozitu 1 byl stejný jako v příkladu 3 – absence krycí vrstvy 3 tvořené hydrofobizovanou vrstvou polyamidových vláken měření v podstatě neovlivnila.

20

Příklad 5

25 Kompozit 1 pro teplotní ochranu obsahoval nosnou vrstvu 2 tvořenou polyesterovou netkanou textilií s plošnou hmotností 15 g/m² s povrchy pokovenými vrstvou mědi. Na obou plochách této nosné vrstvy 2 byla uložena krycí vrstva 3 tvořená hydrofobizovanou vrstvou polyamidových nanovláken s plošnou hmotností 3 g/m² a průměrem nanovláken 200 nm. Jako materiál s látkovou přeměnou se použil PEG 1500, který se aplikoval v roztaveném stavu při teplotě 80 °C, přičemž zcela zaplnil póry nosné vrstvy 2 a po svém zatuhnutí spojil nosnou vrstvu 2 s oběma krycími vrstvami 3. Celková plošná hmotnost takto vytvořeného kompozitu 1 byla 81 g/m², z čehož bylo
30 60 g/m², tj. 74 % tvořeno PEG 1500. Takto vytvořený kompozit 1 je soudržný, flexibilní a mechanicky odolný a má výbornou tepelnou vodivost, a přitom je elektricky nevodivý.

35

Na obr. 4 je výsledek měření DSC tohoto kompozitu 1, ze kterého je zřejmé, že kompozit 1 výše popsané konstrukce dokáže při skupenské změně pohlit (resp. vydat) cca 117 J/g.

Příklad 6

40 Kompozit 1 pro teplotní ochranu obsahoval nosnou vrstvu 2 tvořenou vrstvou polyuretanové pěny s plošnou hmotností 108 g/m². Na obou plochách této nosné vrstvy 2 byla uložena krycí vrstva 3 tvořená hydrofobizovanou vrstvou polyamidových nanovláken s plošnou hmotností 2,5 g/m² a průměrem nanovláken 200 nm. Jako materiál s látkovou přeměnou se použil PEG 1450, který se aplikoval v roztaveném stavu při teplotě 80 °C, přičemž zcela zaplnil póry nosné vrstvy 2 a po svém zatuhnutí spojil nosnou vrstvu 2 s oběma krycími vrstvami 3. Celková plošná hmotnost takto
45 vytvořeného kompozitu 1 byla 4176 g/m², z čehož bylo 4063 g/m², tj. 97,3 % tvořeno PEG 1450. Takto vytvořený kompozit 1 je soudržný, flexibilní a mechanicky odolný a má výbornou tepelnou vodivost, a přitom je elektricky nevodivý.

50

Tento kompozit 1 se uložil na termostátovanou desku vyhřátou na teplotou 65 °C a infračerveným bezdotykovým teploměrem se sledovala jeho povrchová teplota. Výsledkem měření je čas, kdy došlo k roztavení PEG 1450 v celém objemu vzorku (i v měřeném povrchu). Dosažení tohoto stavu bylo indikováno jako inflexní bod na křivce závislosti teploty vzorku na čase. Inflex nastává, pokud povrchová teplota vzorku dosáhne 44 °C, což je teplota tání použitého PEG 1450. V tomto případě došlo k inflexu za 1060 sekund.

Stejný experiment se následně opakoval s termostatovanou deskou vyhřátou na teplotu 75 °C. V tomto případě došlo k inflexu za 460 sekund.

Příklad 7

5

U tří vzorků kompozitu 1 pro teplotní ochranu podle příkladu 6 se při jejich přípravě do jejich vnitřní struktury a do struktury PEG 1450 zakomponovaly měděné mikročástice o průměru 35 μm (CuTEC50, dodavatel pkchemie) v množství 313 g/m², 625 g/m², resp. 928 g/m², tj. 7,7 %, 15,4 %, resp. 22,8 % hmotnosti PEG 1450.

10

U takto připravených vzorků se způsoby popsány v příkladu 6 měřil čas dosažení inflexu – viz tabulka 1.

Tabulka 1

15

Vzorek	Množství měděných mikročástic [g/m ²]	Podíl měděných mikročástic vůči PEG 1450 [%]	Inflex při teplotě termostatované desky 65 °C [s]	Inflex při teplotě termostatované desky 75 °C [s]
B	313	7,7	600	460
C	625	15,4	282	290
D	928	22,8	267	190

20

Obě měření prokázala pozitivní účinek přidavku měděných mikročástic – díky jejich přítomnosti došlo k rychlejšímu roztavení PEG 1450 (dosažení inflexu), což při stejném obsahu PEG 1450 v kompozitu 1 znamená, že se tepelná energie v přítomnosti měděných mikročástic absorbovala rychleji – tj. kompozit 1 této konstrukce je schopen pohltit více energie za časovou jednotku a je tedy schopen chránit před vysokou teplotou efektivněji než bez přítomnosti měděných mikročástic.

25

Na obr. 5 jsou znázorněny křivky závislosti teploty vzorku kompozitu 1 na čase s vyznačenými inflexními body pro variantu kompozitu 1 dle příkladu 6, tj. bez měděných mikročástic (křivka A) a pro výše popsané varianty kompozitu 1 s různým obsahem měděných mikročástic (křivky B až D), při použití termostatované vyhřívávané desky vyhřáté na teplotu 65 °C.

30

Na obr. 6 jsou znázorněny křivky závislosti teploty vzorku kompozitu 1 na čase s vyznačenými inflexními body pro variantu kompozitu 1 dle příkladu 6, tj. bez měděných mikročástic (křivka A) a pro výše popsané varianty kompozitu 1 s různým obsahem měděných mikročástic (křivky B až D), při použití termostatované vyhřívávané desky vyhřáté na teplotu 75 °C.

35

Jako optimální dávka měděných mikročástic ve struktuře kompozitu se tak jeví cca 600 g/m², resp. cca 10 až 15 % hmotnost PEG 1450 (tato hodnota se týká použitých mikročástic, v případě menších částic může být hodnota pro dosažení stejného nebo srovnatelného efektu menší). Případná vyšší dávka není na škodu, ale inflexní bod už výrazně neposunuje.

Příklad 8

40

Kompozit 1 pro teplotní ochranu obsahoval nosnou vrstvu 2 tvořenou vrstvou polyuretanové pěny s plošnou hmotností 104 g/m². Na obou plochách této nosné vrstvy 2 byla uložena krycí vrstva 3 tvořená hydrofobizovanou vrstvou polyamidových nanovláken s plošnou hmotností 3 g/m² a průměrem nanovláken 200 nm. Jako materiál s látkovou přeměnou se použil PEG 1450, který se aplikoval v roztaveném stavu při teplotě 80 °C, přičemž zcela zaplnil póry nosné vrstvy 2 a po svém zatuhnutí spojil nosnou vrstvu 2 s oběma krycími vrstvami 3. Celková plošná hmotnost takto vytvořeného kompozitu 1 byla 4910 g/m², z čehož bylo 4800 g/m², tj. 97,8 % tvořeno PEG 1450. Takto vytvořený kompozit 1 je soudržný, flexibilní a mechanicky odolný a má výbornou tepelnou vodivost, a přitom je elektricky nevodivý.

45

Tento kompozit se uložil na termostatovanou desku vyhřátou na teplotou 75 °C a infračerveným bezdotykovým teploměrem se sledovala jeho povrchová teplota. Výsledkem měření je čas, kdy došlo k roztavení PEG 1450 v celém objemu vzoru (i v měřeném povrchu). Dosažení tohoto stavu bylo indikováno jako inflexní bod na křivce závislosti teploty vzorku na čase. Inflex nastává, pokud povrchová teplota vzorku dosáhne 44 °C, což je teplota tání použitého PEG 1450. V tomto případě došlo k inflexu za 535 sekund.

Příklad 9

U čtyř vzorků kompozitu 1 pro teplotní ochranu podle příkladu 8 se při jejich přípravě do jejich vnitřní struktury a do struktury PEG 1450 zakomponovaly uhlíkové mikročástice o velikosti 100 µm (mletá uhlíková vlákna Carbiso™, MF SM45R-100, výrobce ELG Carbon Fibre, Ltd.) v množství 80 g/m², 160 g/m², 240 g/m², resp. 320 g/m², tj. 1,7 %, 3,3 %, 5,0 % resp. 6,7 % hmotnosti PEG 1450.

U takto připravených vzorků se způsoby popsanými v příkladu 6 měřil čas dosažení inflexu – viz tabulka 2.

20 Tabulka 2

Vzorek	Množství měděných mikročástic [g/m ²]	Podíl měděných mikročástic vůči PEG 1450 [%]	Inflex při teplotě termostatované desky 75 °C [s]
B	80	1,7	522
C	160	3,3	446
D	240	5,0	411
E	320	6,7	316

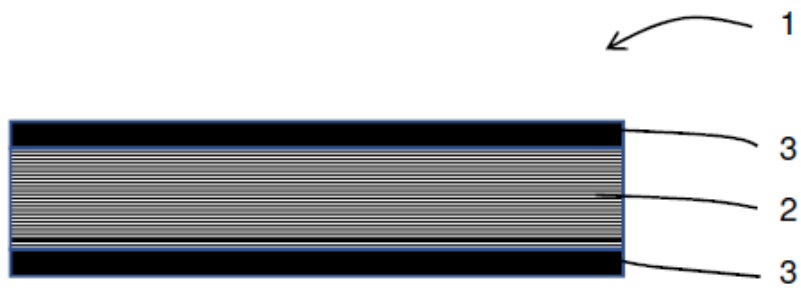
Měření prokázalo pozitivní účinek přidavku uhlíkových mikročástic – díky jejich přítomnosti došlo k rychlejšímu roztavení PEG 1450 (dosažení inflexu), což při stejném obsahu PEG 1450 v kompozitu 1 znamená, že se tepelná energie v přítomnosti uhlíkových mikročástic absorbovala rychleji – tj. kompozit 1 této konstrukce je schopen pohltit více energie za časovou jednotku a je tedy schopen chránit před vysokou teplotou efektivněji než bez přítomnosti uhlíkových mikročástic.

30 Na obr. 7 jsou znázorněny křivky závislosti teploty vzorku kompozitu 1 na čase s vyznačenými inflexními body pro variantu kompozitu 1 dle příkladu 8, tj. bez uhlíkových mikročástic (křivka A) a pro výše popsané varianty kompozitu 1 s různým obsahem uhlíkových mikročástic (křivky B až E), při použití termostatované vyhřívávané desky vyhřáté na teplotu 75 °C.

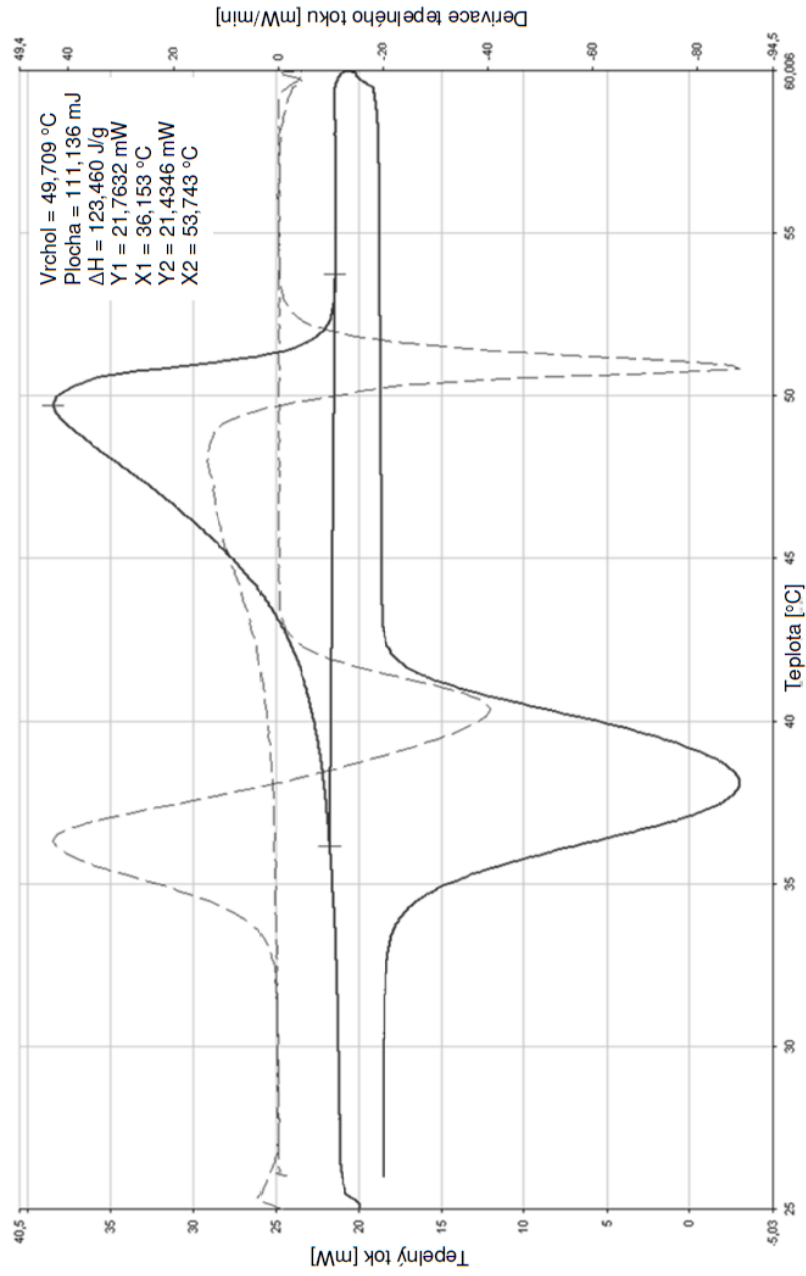
PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Kompozit (1) pro teplotní ochranu, zejména pro chlazení elektronických součástek, **vyznačující se tím**, že obsahuje alespoň jednu porézní nosnou vrstvu (2), ve které je uložen alespoň jeden materiál s látkovou přeměnou, přičemž porézní nosná vrstva (2) je alespoň na jednom svém povrchu opatřena krycí vrstvou (3), která je neprůchozí pro materiál/materiály s látkovou přeměnou uložený/uložené v nosné vrstvě (2), přičemž alespoň jedna krycí vrstva (3) je tvořena tepelně vodivým materiálem a je v přímém kontaktu s nosnou vrstvou (2).
- 10 2. Kompozit (1) podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že materiálem s látkovou přeměnou je polyethylenglykol.
- 15 3. Kompozit (1) podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že materiálem s látkovou přeměnou je parafín.
4. Kompozit (1) podle libovolného z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že v alespoň jednom materiálu s látkovou přeměnou v porézní nosné vrstvě (2) jsou uloženy nanočástice a/nebo mikročástice tepelně vodivého materiálu.
- 20 5. Kompozit (1) podle nároku 1 nebo 4, **vyznačující se tím**, že porézní nosná vrstva (2) je tvořena textilií nebo vrstvou pěnového materiálu.
- 25 6. Kompozit (1) podle libovolného z nároků 1, 4 nebo 5, **vyznačující se tím**, že alespoň jedna porézní nosná vrstva (2) je tvořena vrstvou polymerních nanovláken.
7. Kompozit podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že porézní nosná vrstva (2) je krycí vrstvou (3) opatřena na obou svých površích.
- 30 8. Kompozit podle nároku 1 nebo 7, **vyznačující se tím**, že alespoň jedna krycí vrstva (3) je tvořena vrstvou elektricky vodivého materiálu.
9. Kompozit (1) podle nároku 1 nebo 7, **vyznačující se tím**, že alespoň jedna krycí vrstva (3) je tvořena vrstvou elektricky nevodivého materiálu.
- 35 10. Kompozit (1) podle libovolného z nároků 1, 4, 5, 6 nebo 7, **vyznačující se tím**, že alespoň jeden povrch porézní nosné vrstvy (2) je alespoň částečně pokovený.
- 40 11. Kompozit (1) podle libovolného z nároků 1, 4, 5, 6, 7 nebo 10, **vyznačující se tím**, že porézní nosná vrstva (2) je nesouvislá.

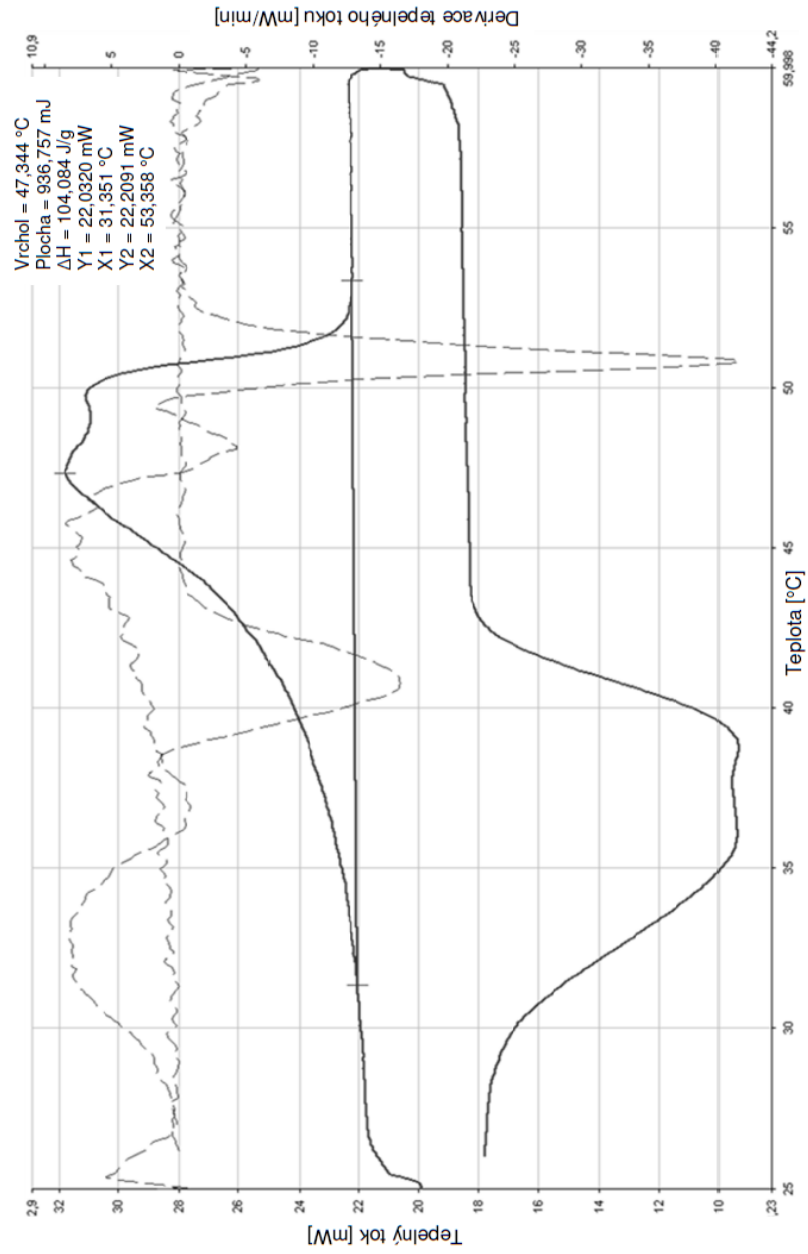
7 výkresů



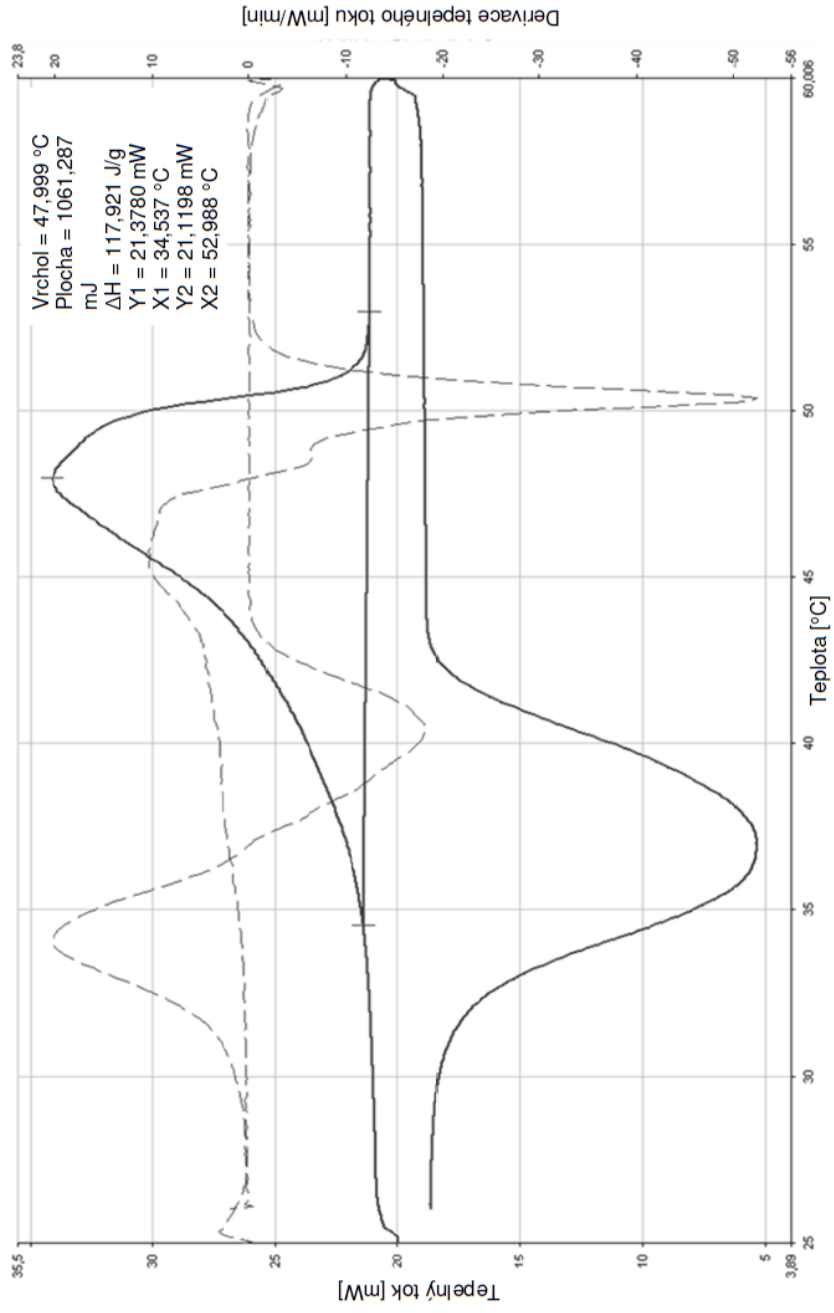
Obr. 1



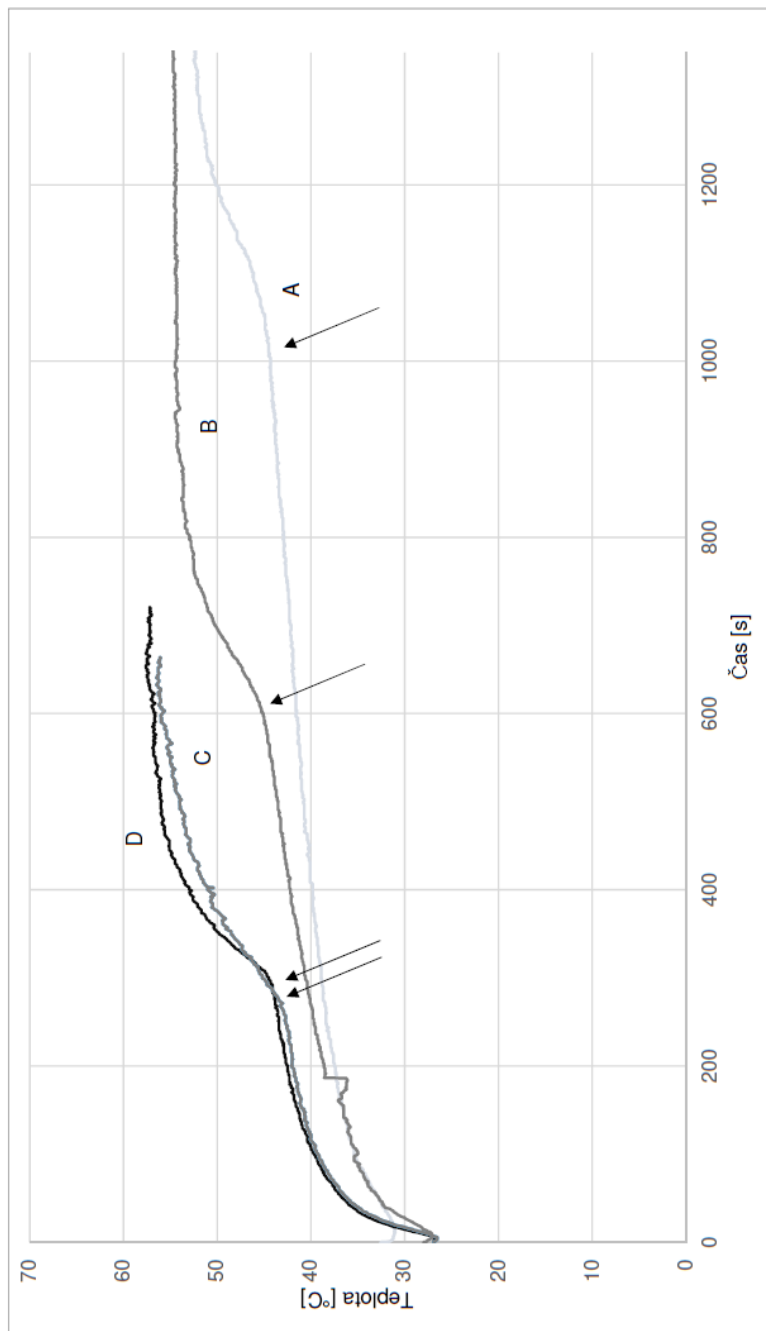
Obr. 2



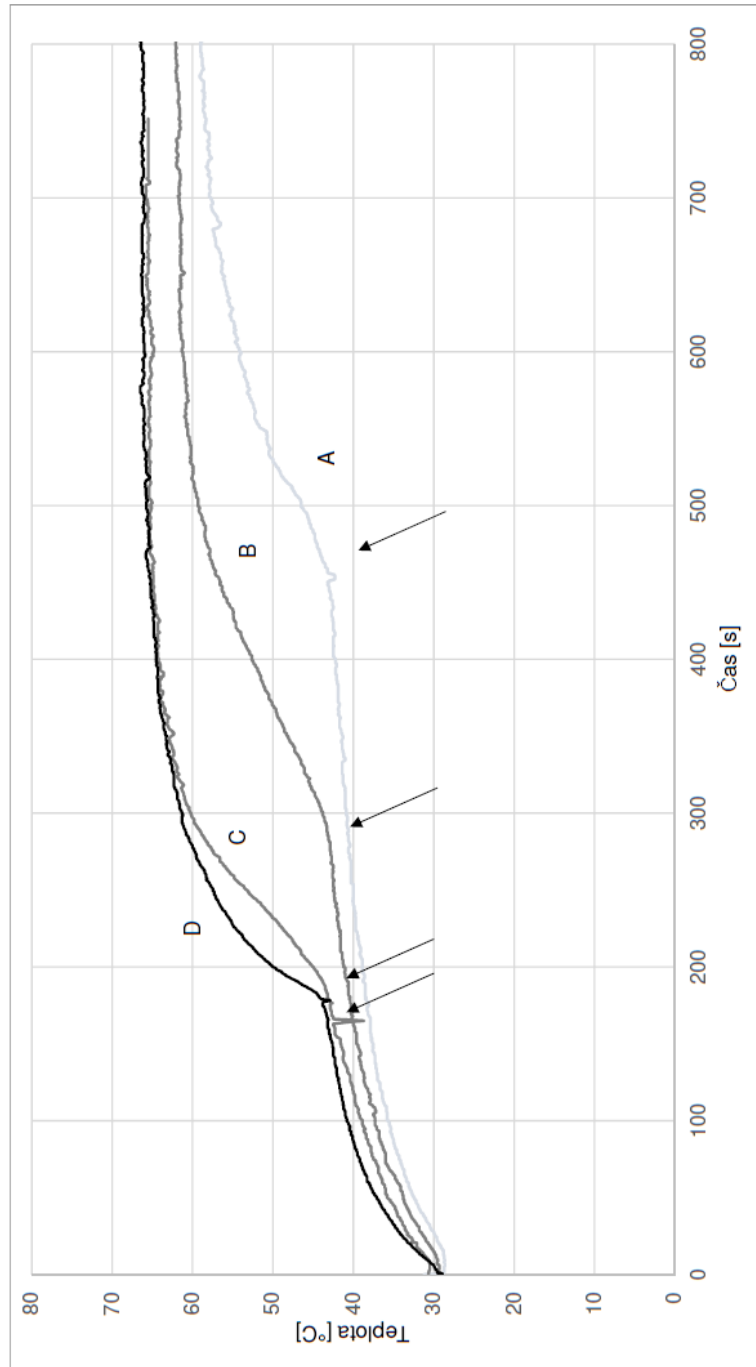
Obr. 3



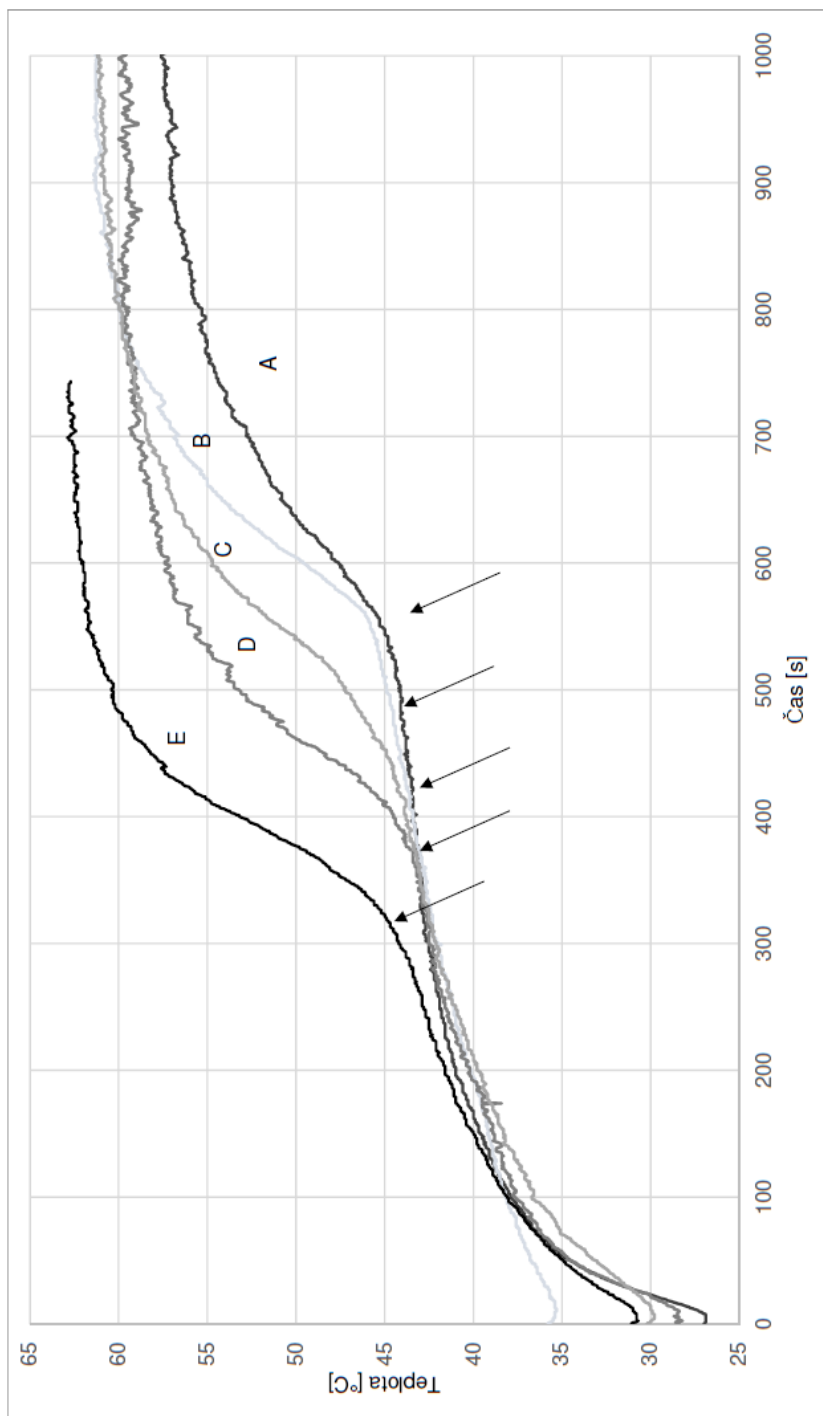
Obr. 4



Obr. 5



Obr. 6



Obr. 7

OPTIMIZATION OF MICROPOROUS HYDROPHOBIC MEMBRANES BY ELECTROSPRAYING

VENKATARAMAN Mohanapriya, MISHRA Rajesh, MILITKY Jiri, WIENER Jakub,
KUCEROVA Klara, MAREK Jaromir, ARUMUGAM Veerakumar

*Department of Material Engineering, Faculty of Textile Engineering, Technical University of Liberec,
Czech Republic, EU*

Abstract

Polytetrafluoroethylene (PTFE) which is also called as “TEFLON” is a synthetic fluoropolymer of tetrafluoroethylene that has wide applications due to its differentiating properties. In this study, different PTFE dispersions for preparation of polytetrafluoroethylene mesoporous active membranes doped by basalt and carbon particles which were created in high voltage electrostatic field has been studied. The adjusting of process parameters of common electrospinning system (Nanospider) for preparation of membranes with tunable porosity created by nanofibrous assembly (electrospinning) and interconnected particles (electrospraying) has also been investigated. The nanoparticles based on milled basalt and carbon was used for activation and achieving of special effects. Superhydrophobic Polytetrafluoroethylene (PTFE) microporous membranes with different surface structures were obtained by controlling operating parameters in the electrospinning process. The diameters and microstructure of the PTFE microporous membrane were characterized by scanning electron microscopy. The contact angles on the microporous membranes were evaluated by static micro-drop observation, and a modified Yang equation was applied to analyze the contact angles. The superhydrophobic PTFE microporous membranes were also tested for thermal properties. As a result of this study, optimized PTFE blend solutions were identified. The results also revealed that the specific surface area was the key factor affecting the contact angles. The thermal properties revealed that thermal conductivity was higher and thermal resistance was lower for carbon and basalt doped membranes.

Keywords: Teflon, hydrophobic, electrospaying, microporous membrane

1. INTRODUCTION

Polytetrafluoroethylene (PTFE) which is also called Teflon is a synthetic fluoropolymer of tetrafluoroethylene that has numerous applications. The major application of PTFE is due to the fact that PTFE has excellent dielectric property [1]. It can be stretched to contain small pores of varying sizes and is then placed between fabric layers to make a waterproof, breathable fabric in outdoor apparel [2]. It is used widely as a fabric protector to repel stains on formal school-wear, like uniform blazers [3]. It is also used as a film interface patch for sports and medical applications, featuring a pressure-sensitive adhesive backing, which is installed in strategic high friction areas of footwear, insoles, ankle-foot orthosis, and other medical devices to prevent and relieve friction-induced blisters, calluses and foot ulceration [4]. Electrospinning has been established as a simple and effective method to produce polymer fibers with diameters at nanometer or submicron scale. Continuous fibers can be collected in the form of nonwoven fibrous membranes or as aligned yarns [6]. Nanofibers prepared by electrospinning have many superior properties, such as good pore structure and high surface porosity [6, 7]. Recently, several research groups have proved that the surface energy of materials was closely related to the surface properties, especially surface roughness [8], which presented a new way to control material surface wettability. Many theoretical researches on electrospinning process have been done by many teams and groups [9-11]. At the end of the 1500s, Sir William Gilbert explained the behavior of electrostatic and magnetic emanation. He found that by affecting the water droplet by electrostatic field, the water gets cone and hopper shape, and a droplet extrudes from the head of the hopper. This formed the first process of electro-spraying. Electrospinning can be viewed as a kind of electro-spraying. As with

electrospraying, the raw material of electrospinning is linked to a high-voltage power supply to enhance the liquid electrostatic potential [12]. The parameter that has affected morphology, structure, physical and chemical properties of electrospinning fibers is the distance between nozzle and collector. It has the direct effect on final fiber properties based on evaporation rate, deposition time and inconsistency interval. The studies show that by decreasing the distance between nozzle and collector, we have wet electrospinning fiber which has beaded structure. Also in some fibers the morphology of final fibers has changed from circular shape to flat shape [13]. On the other hand, the study shows that for aqueous polymer dispersion, more distance is needed to dry the fiber [14].

In this study, optimization of PTFE blend solution was carried out. The surface energy of microporous PTFE membranes was investigated by static contact angle measurements. The effect of the fibrous structures on the contact angle of microporous membranes was analyzed. The thermal properties of the samples were also evaluated and statistically analyzed.

2. METHODOLOGY

Materials

Polytetrafluoroethylene (PTFE) was used as-received without further purification. The PTFE microporous membranes were prepared based on various compositions of PTFE, organic salt Tetraethylammonium bromide (TEAB), water, surfactant and doping of carbon/basalt nanofibers. The detailed description of the samples is shown in **Table 1**.

Table 1 Description of samples

Sample No.	Sample Description
S002	PTFE +TEAB without water
S003	PTFE +TEAB+Carbon without water
S004	PTFE +TEAB+Basalt without water
S005	PTFE +TEAB+Carbon with water
S006	PTFE +TEAB with water
S007	PTFE +TEAB+Basalt+ with water

Methods

Electrostatic spinning is a method of producing superfine fibers with diameters ranging from 10 μm down to 10 nm by forcing a polymer melt or a solution through a spinneret by electric field and subsequently drawing the resulting filaments as they solidify or coagulate [19, 20]. Electrospinning exerts voltage on polymer solution to get nanofiber which is different from traditional methods. At the beginning, the polymer solution or melt bring thousands of high voltage. The charged droplet in the capillary was accelerated under the force of electrostatic force. When the electric force is large enough, the droplet can overcome surface tension to formation of a thin stream. Due to solvent evaporation in the electric field, nanofibers which are like non-woven mats are collected in the receiver [21].

Polymer concentration plays a major role in the electrospinning process. Under the same electrospinning conditions, an increasing polymer concentration usually increases the diameter of the electrospun fibers. However, Deitzel et al. found that there is often a nonlinear relationship between the solution concentration and fiber diameter [22]. The reason for this nonlinear relationship can be attributed to the nonlinear relationship between the polymer concentration and solution viscosity [23].

Electrospraying (electrohydrodynamic spraying) is a method of liquid atomization by means of electrical forces. In electrospraying, the liquid at the outlet of a nozzle is subjected to an electrical shear stress by maintaining the nozzle at high electric potential [24]. The advantage of electrospraying is that droplets can be extremely small, in special cases down to nanometers, and the charge and size of the droplets can be controlled to some extent by electrical means, i.e., by adjusting the flow rate and voltage applied to the nozzle. Due to its properties, electrospraying is considered as an effective route to nanotechnology. The paper considers the latest achievements in micro and nano thin-film production, including self-assembled nanostructures, in solid nano-particle generation, and in the formation of micro- and nanocapsules.



Figure 1 Rotating roller electrode, Single wire electrode and Rotating wire electrode (from left to right)

“Nanospider” instrument was used to spin the membranes by electrospraying. The Nanospider electrodes which have been developed through last ten years of optimization can give big portfolio for electrospraying as well. Three different electrodes were used to spin the membranes out of which the rotating wire electrode was suitable for preparing the membranes by electrospraying. Since Polytetrafluoroethylene (PTFE) was insoluble in water, it was introduced in “particle” form in the solution. The solution prepared was optimized with the change in concentration of the solution, PTFE composition, organic salt, surfactant, carbon/basalt doping, relative humidity, conditional temperature, distance of the electrodes and substrate speed. The prepared solution was taken in the bath and electrosprayed by using rotating wire electrode. The electrosprayed particles were collected in the polypropylene spun bond nonwoven fabric. The details of spinning parameters are shown in **Table 2**.

Table 2 Spinning parameters

Sample No.	Substrate speed (mm/min)	Voltage (kV)	Speed of electrode (ot/min)	In	Tent	Air
S002	static	-10/30	5	43.1%/22.3°C	43.3%/22.5°C	48.2%/22°C
S003	static	-10/30	5	44%/22.7°C	48%/23.3°C	50.1%/23.1°C
S004	static	-10/30	5	42%/23.4°C	47%/22.7°C	50%/22.1°C
S005	static	-10/30	5	41.4%/22.6°C	47.7%/22.6°C	51.1%/22.4°C
S006	15	-10/30	5	43.3%/22.4°C	48.9%/22.5°C	49.9%/22.5°C
S007	static	-10/30	6	40.8%/22.9°C	45.8%/23°C	50.1%/22.3°C

The microporous membranes with different concentrations were characterized using SEM (VEGA TESCAN Inc. USA) at 30 kV. The contact angle was measured on a See System E is a portable computer-based instrument for contact angle measurement and surface energy determination. Deionized water was dropped onto the sample from a needle on a micro syringe (5 μ l) during the test. A picture of the drop was taken a few seconds after the drop set onto the sample. The contact angles could be calculated by analyzing the shape of the drop. For thermal measurements, Alambeta was used. All results were statistically analyzed.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Analysis of Microstructures

SEM images of PTFE membranes with different compositions are shown in **Figure 2**. The electrospinning parameters have a strong influence on fiber morphology. The concentration of the polymer solution and the spinning voltage were found to be especially significant. In this study, the effects of concentration and spinning voltage on fiber morphology for PTFE microporous membrane with different blend ratio were observed.

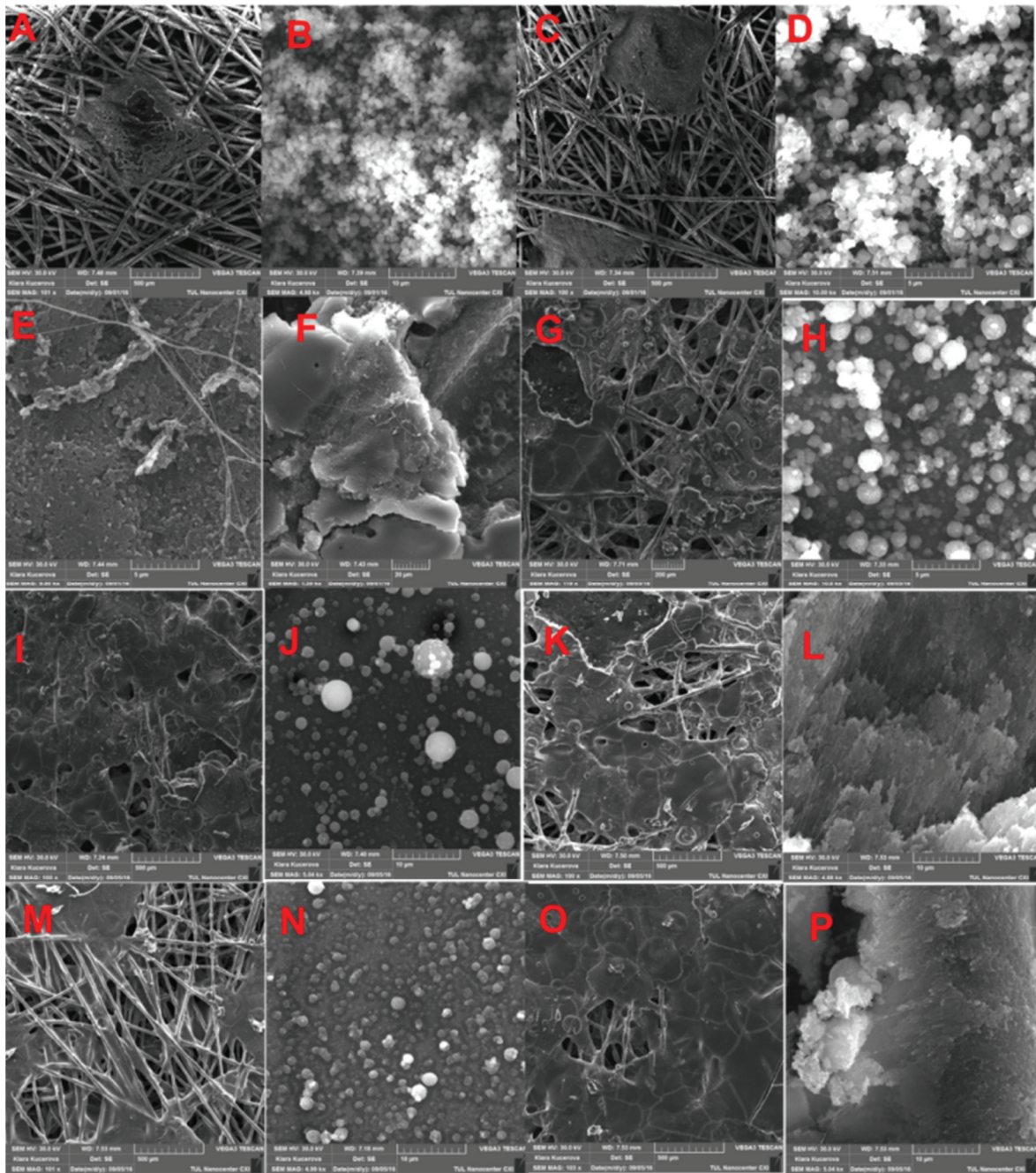


Figure 2 SEM images of PTFE membranes

Electrospinning influences the microstructure of the microporous membrane where the technique utilizes the electrical forces for liquid atomization [25]. Droplets obtained by this method are highly charged. The

advantage of electrospinning is that the droplets can be extremely small (tens nanometers), and the charge and size of the droplets can be controlled to some extent by electrical means. Motion of the charged droplets can be controlled by electric field. The deposition efficiency of the charged spray on an object is usually higher than that for uncharged droplets. The membrane morphologies can be categorized into two main groups: dense and porous. The dense layer can be amorphous, crystalline (of different structures) or amorphous with incorporated particles (intrusions). The porous layer can be reticular, grainy, or fractal like. The membrane morphology depends, on the temperature, the solvent used for spraying, voltage, physical properties of liquid phase (emulsion, dispersion, solution, density and surface tension), distance of collector from source, doping agents and the time of solvent evaporation [26].

It can be seen that the viscosity of the solution and the spinnability increased with the increase of concentration of the solution, which is consistent with other published results [27-30]. When the concentration of the polymer solution is lower, the fibers tend to form beadlike structures. The change in fiber diameter can be attributed to the presence of surfactant in the PTFE emulsion. The existence of surfactant in the solution tends to increase the solution conductivity and decrease the surface tension, thus facilitating the formation of finer fibers [31].

Since surfactant is a part of the PTFE emulsion, the surfactant content changes with solution concentration. At higher concentration, the effect of surfactant tends to be stable, whereas polymer concentration remains as the main influencing factor on fiber diameter, with fiber diameter increasing rapidly as polymer concentration increases. The membranes S002, S003 and S004 had dispersion of 60% concentration (original solution) with the range of different relative humidity. Lowering moisture leads to a slightly larger deposit (higher coverage), but the difference is not substantial.

The membranes S005, S006 and S007 had dispersion of 50% concentration (diluted with water) with the range of different relative humidity. The samples S003, S004, S005 and S007 were spun with carbon and basalt nanofibers. The output range of relative humidity i.e., the decreasing RH leads to a bit higher surface layer, and the difference between 25% and 10% RH is negligible. Diluting the solution does not bring visible change in process or change in surface layer.

Contact Angle Analysis

The results of the static contact angle measurements are shown in **Figure 3**. It clearly reveals that the contact angles of all the microporous membranes are over 90°. The image in **Figure 3** presents a water droplet formed on the PTFE microporous membrane electrospun at 10 to 30 kV. The contact angle increases to 143.2° when the voltage for the electrospinning increases to 30 kV, as illustrated in **Figure 3(c)**. The high contact angle in the image clearly reveals the superhydrophobic behavior of the microporous membrane. The curve in **Figure 3** indicates that the contact angle increases with the specific surface area formed by different voltages. It also, indicates the contact angle for three different wash times (2 mins, 4 mins and 6 mins). 2 mins wash time showed a better contact angle than the 4 and 6 mins wash time. This phenomenon can be interpreted in terms of the Young equation and its modification.

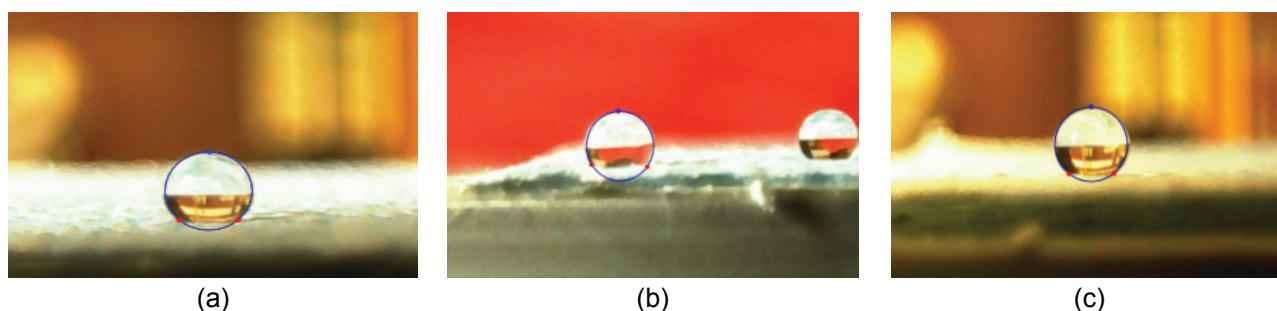


Figure 3 Contact angles of the samples (a) 125.7° (b) 135.3° (c) 143.2°

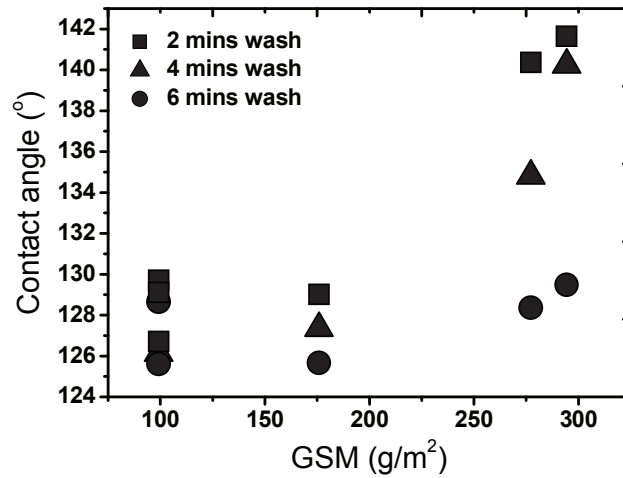


Figure 4 Contact angle of PTFE microporous membranes

The Young equation is the common model to describe the contact angle on a surface:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (1)$$

Where θ is the contact angle, and γ_{sv} , γ_{sl} and γ_{lv} are surface energies for liquid-vapor, vapor-solid, and solid-liquid interfaces, respectively. Most practical surfaces, however, are rough and heterogeneous to some extent. Accordingly, different modifications of the Young equation have been proposed to apply to rough surfaces [32, 33]. In this study, it is assumed that all of the nanofibers under the water drop have contact with the water. A roughness factor r is the relation between the real area and the projected area. The model of contact angle for microporous membrane is shown in **Figure 4**. Thus, the contact angle of a microporous membrane can be denoted by:

$$\cos \theta' = \frac{r(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})}{\gamma_{lv}} = r \cos \theta \quad (2)$$

The increase in contact angle with voltage is attributed to the change in roughness factor r , as described by Equation (2). Roughness, however, is so complicated that it is difficult to develop a general method for roughness measurement.

$$B = \frac{S_r}{m} \quad (3)$$

$$r = \frac{S_r}{S_p} = \frac{mB}{S_p} \quad (4)$$

Where S_r is the real surface area of microporous membrane, S_p is the projected area, B is the specific surface area, and m represents the mass of a membrane. For a given microporous membrane, the mass m and projected area S_p are constant and can be easily measured. Consequently, the modified Young Equation (2) can be derived:

$$\cos \theta' = r \cos \theta = \frac{mB}{S_p} \cos \theta \quad (5)$$

It can be seen from Equation (5) that the contact angle, θ_0 , of the membrane depends on the ideal contact

angle, h , and surface roughness, and the specific surface area plays an important role in the material's contact angle. Larger specific surface area leads to higher contact angles.

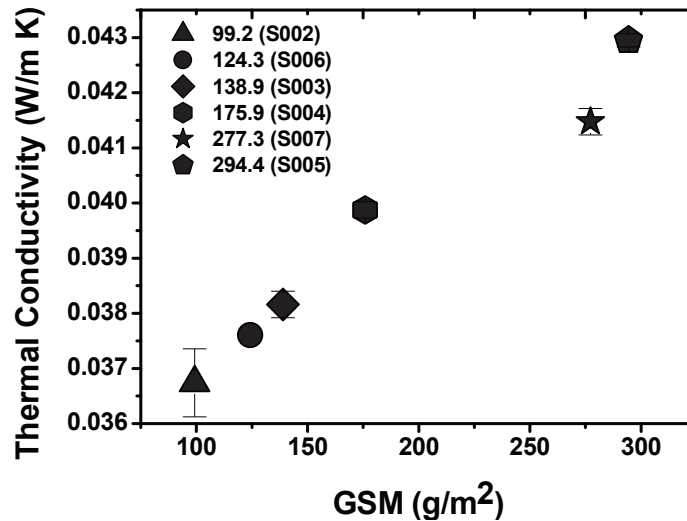


Figure 5 Thermal conductivity of the microporous membranes

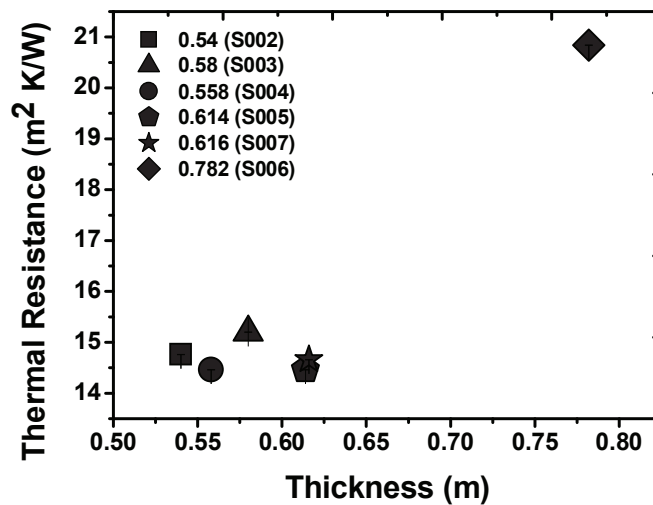


Figure 6 Thermal resistance of the microporous membranes

Figure 5 and 6 contains the thermal properties of the samples. We can see from the Figure 5 that S002 has the lowest thermal conductivity and S005 has the highest thermal conductivity. The thermal conductivity of the carbon doped membrane (S005) is higher than other membranes. From the Figure 6, it can be seen that the membrane S006 has highest thermal resistance than other membranes. The thermal resistance of the membrane S006 is higher due to the higher thickness and also it can be seen from the sample description (Table 1) that the membrane is diluted with water and concentration is reduced to 50%. This can also attribute to the higher thermal resistance of the membrane. Compared to other membranes, carbon and basalt doped membranes have higher thermal conductivity and lower resistance. .

4. CONCLUSION

PTFE microporous membranes were electrospun by optimizing the concentration and processing parameters. By adjusting the process parameters of common electrospinning system, preparation of membranes with

tunable porosity was prepared by nanofibrous assembly and interconnected particles (electrospinning). The surface structures, diameters, and specific surface areas of the electrospun nanofibers were successfully controlled by altering the electrostatic voltage. SEM observations revealed that when the concentration of the polymer solution was lower, the fibers tend to form beadlike structure and also the change in fiber diameter was attributed to the presence of surfactant. The experimental results also proved that the static force applied on the jet might be the key factor affecting the surface structure, as well as the specific surface area. It was concluded by the analysis of the modified the Young equation that specific surface area played the most important role in contact angles of the microporous membrane. The larger specific surface areas resulted in high contact angles. The thermal properties results reveal that thermal conductivity was higher and thermal resistance was lower for carbon and basalt doped membranes as compared to other membranes.

REFERENCES

- [1] <https://en.wikipedia.org/wiki/Polytetrafluoroethylene>, Accessed:2017-05-01
- [2] RHODES, R.:*The Making of the Atomic Bomb*. Simon and Schuster, New York. 1986, pp. 494.
- [3] *Teflon PTFE Properties*,http://www.rjchase.com/ptfe_handbook.pdf, Dupont, USA, Retrieved 11 October 2012.
- [4] <http://www.plastechcoatings.com>, D.T.C, Accessed:2017-05-01
- [5] CHEN, H., JIANG, G., LIU, Y., LI, L., & HUANG, Q. *Template Synthesis of Mesoporous Bi₄(GeO₄)₃ Microspheres From Na₄Ge₉O₂₀ Nanospheres via Ion-Exchange Strategy for Photo-degradation of Reactive Brilliant Red X-3B*. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2015, vol.28, no.9, pp. 1156-1161.
- [6] PAN, H., LI, L., HU, L., CUI, X. J. *Continuous aligned polymer fibers produced by a modified electrospinning method*. Polymer, 2006, vol. 47, pp. 4901-4904.
- [7] BOGNITZKI, M., CZADO, W., FRESE, T. *Nanostructured fibers via electrospinning*. Advanced Materials, 2001, vol.13, pp.70-73.
- [8] MEIRON, T.S., MARMUR, A., SAGUY I. S. *Contact angle measurement on rough surfaces*. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, vol. 274, pp. 637-644.
- [9] SHIN, Y.M., HOHMAN, M.M., BRENNER, M.P., RUTLEDGE, G.C. *Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities*. Polymer, 2001, vol. 42, no. 25, pp.09955-09967.
- [10] YARIN, A.L., KOOMBHONGSE, S., RENEKER, D.H. *Bending instability in electrospinning of nanofibers*. Journal of Applied Physics, 2001, vol. 89, no. 5, pp. 3018.
- [11] LONG, Q., CAI, M., LI, J., RONG, H., JIANG, L. *Improving the electrical catalytic activity of Pt/TiO₂ nanocomposites by a combination of electrospinning and microwave irradiation*. Journal of Nanoparticle Research, 2010, vol. 13, no. 4, pp.1655-1662.
- [12] TAYLOR, G. *Disintegration of water drops in an electric field*. Proceedings of the Royal Society of London A, Mathematical, Physical and Engineering Science, 1964, vol. 280, no. 1382, pp. 383-397.
- [13] MEGELSKI, S., STEPHENS, J.S., CHASE, D.B., RABOLT, J.F. *Micro- and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers*. Macromolecules, 2002, vol. 35, no. 22, pp.8456-8466.
- [14] BUCHKO, C.J., CHEN, L.C., SHEN, Y., MARTIN, D.C. *Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films*. Polymer, 1999, vol. 40, no. 26, pp. 7397-7407.
- [15] EDA, G., SHIVKUMAR, S. *Bead structure variations during electrospinning of polystyrene*. Journal of Material Science, 2006, vol. 41, no. 17, pp. 5704-5708.
- [16] TAO, J., SHIVKUMAR, S. *Molecular weight dependent structural regimes during the electrospinning of PVA*. Materials Letters, 2007, vol. 61, no.11-12, pp. 2325-2328.
- [17] FRIDRIKH, S.V., YU, J.H., BRENNER, M.P., RUTLEDGE, G.C. *Controlling the fiber diameter during electrospinning*. Physical Review Letters, 2003, vol. 90, no. 14, pp.144502.
- [18] DEITZEL, J.M., KLEINMEYER, J., HARRIS, D., TAN, N.C.B. *The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles*. Polymer, 2001, vol. 42, no. 1, pp. 261-272.
- [19] RAYMOND SCHEFFLER, N.S.B., SIGMUND, W. *Electrospun Teflon AF fibers for superhydrophobic membranes*. Journal of Materials Research, 2010, vol. 25, pp.1595-1600.

- [20] ZHANG, S., ZHOU, F., PENG, H., LIU, T., DING, L., FANG, Y. *Fabrication and humidity sensing performance studies of a fluorescent film based on a cholesteryl derivative of perylene bisimide*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2016, vol. 165, pp.145-149 .
- [21] XIA, F., LAI, J. *Design and creation of superwetting/antiwetting surfaces*. Advance Materials, 2006, vol. 18, pp. 3063-3078.
- [22] LIN, T., WANG, X.G. *Controlling the Morphologies of Electrospun Nanofibres*, 2007, CRC Press.
- [23] CENGIZ, F., Jirsak, O. *The effect of salt on the roller electrospinning of polyurethane nanofibers*, Fibers and Polymers, 2009, vol. 10, no. 2, pp. 177-184.
- [24] DING, B., WANG, X., YU, J., Wang, M. *Polyamide 6 composite nano-fiber/net functionalized by polyethyleneimine on quartz crystal microbalance for highly sensitive formaldehyde sensors*. Journal of Materials Chemistry, 2011, vol. 21, pp.12784-92. .
- [25] BOCK, N., DARGAVILLE, T. R., WOODRUFF, M. A. *Electrospraying of polymers with therapeutic molecules: State of the art*, Progress in Polymer Science, 2012, pp.1510 - 1551.
- [26] JAWOREK, A. *Electrospray droplet sources for thin film deposition*, Journal of Materials Science, 2007, pp. 266-297.
- [27] SUKIGARA, S., GANDHI, M., AYUTSEDE, J., MICKLUS, M., KO, F. *Regeneration of Bombyxmori silk by electrospinning-Part 1: Processing parameters and geometric properties*, Polymer, 2003, vol. 44, pp. 5721.
- [28] AHN, Y.C., PARK, S.K., KIM, G.T., HWANG, Y.J., LEE, C.G., SHIN, H.S., Lee, J.K. *Development of high efficiency nanofilters made of nanofibers*, Current Applied Physics, 2006, vol. 6, pp.1030.
- [29] FONG, H., CHUN, I., Reneker, D.H. *Beaded nanofibers formed during electrospinning*, Polymer, 1999, vol. 40, pp. 4585.
- [30] LEE, K.H., KIM, H.Y., BANG, H.J., JUNG, Y.H., LEE, S.G. *The change of bead morphology formed on electrospun polystyrene fibers*, Polymer, 2003, vol. 44, pp. 4029.
- [31] LIN, K., CHUA, K.N., CHRISTOPHERSON, G.T., LIM, S., MAO, H.Q. *Reducing electrospun nanofiber diameter and variability using cationic amphiphiles*. Polymer, 2007, vol. 48, pp. 6384.
- [32] WENZEL, R.N. *Resistance of solid surfaces to wetting by water*. Industrial and Engineering Chemistry, 1936, vol. 28, pp. 7426-7431.
- [33] CASSIE, A.B.D., BAXTER, S. *Wettability of porous surfaces*. Transactions of the Faraday Society, 1944, vol. 40, pp. 546.

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

307 917

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

B01J 39/20 (2006.01)
B01J 41/14 (2006.01)
C08J 5/22 (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01)
C08L 25/08 (2006.01)
C08L 25/18 (2006.01)
C08L 33/10 (2006.01)
B01D 61/42 (2006.01)
B01D 61/06 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2017-768**
(22) Přihlášeno: **30.11.2017**
(40) Zveřejněno: **12.06.2019**
(Věstník č. 24/2019)
(47) Uděleno: **10.07.2019**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **21.08.2019**
(Věstník č. 34/2019)

(56) Relevantní dokumenty:

Journal of Applied Electrochemistry (20100531), 40(5), pp. 1005-1018 In English
CODEN: JAELBJ ISSN: 0021-891X; Bouzek K. et al. "Heterogeneous ion-selective membranes: the influence of the inert matrix polymer on the membrane properties"; MACHOTOVÁ, J.; STRÁNSKÁ, E.; ŠKORŇOK, J. Heterogenní kationvýměnné membrány na bázi samosíťujících latexových pojiv. Chemické listy, 2018, 112.9: 620-623. ISSN 1213-7103 (on-line), 0009-2770 (tištěné; 2018-09-15).
WO 2004005380 A; EP 1101790 A.

(73) Majitel patentu:
Technická univerzita v Liberci, Liberec, Liberec I-
Staré Město, CZ

(72) Původce:
Ing. Jaromír Marek, Ph.D., Zásada, CZ
Jan Sláma, Havlíčkův Brod, CZ
Jan Čížek, Chrást, CZ
Jakub Kosina, Nová Paka, CZ

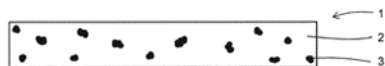
(74) Zástupce:
Ing. Dobroslav Musil, patentová kancelář, Ing.
Dobroslav Musil, Zábrdovická 801/11, 615 00
Brno, Zábrdovice

(54) Název vynálezu:

Iontovýmienná membrána

(57) Anotace:

Řešení se týká iontovýmienné membrány (1), která obsahuje inertní polymerní pojivo (2), ve kterém jsou uloženy mikročástice (3) iontovýmienné pryskyřice o průměru do 1000 μm tvořené polymerní maticí a iontovýmiennými skupinami, u které inertní polymerní pojivo (2) a matrice iontovýmienné pryskyřice obsahují stejnou monomerní jednotku, kterou je styren nebo akryl, přičemž hmotnostní poměr iontovýmienné pryskyřice a inertního pojiva v rámci iontovýmienné membrány je 0,1:1 až 1,4:1.



CZ 307917 B6

Iontovýměnná membrána

Oblast techniky

5

Vynález se týká iontovýměnné membrány, která obsahuje inertní polymerního pojivo, ve kterém jsou uloženy mikročástice iontovýměnné pryskyřice o průměru do 1000 μm , které jsou tvořené polymerní maticí a iontovýměnnými skupinami.

10

Dosavadní stav techniky

Iontovýměnné, nebo též ionexové membrány jsou separační membrány, které ve své struktuře obsahují iontovýměnné skupiny. Dle polarity těchto skupin se iontovýměnné membrány dělí na katexové membrány, které při aplikaci elektrického pole propouští kationty a zadržují anionty, a anexové membrány, které při aplikaci elektrického pole propouští anionty a zadržují kationty. Díky těmto vlastnostem se iontovýměnné membrány využívají v různých elektromembránových procesech – hlavně separačních, demineralizačních či koncentračních, jako např. při elektrodialýze, elektroforóze, elektrodeionizaci apod.

20

Podle své struktury se pak iontovýměnné membrány dále dělí na homogenní a heterogenní. Homogenní iontovýměnné membrány jsou tvořené polymerním pojivem s iontovýměnnými skupinami navázanými přímo na jeho polymerní skeletu; heterogenní jsou tvořené inertním polymerním pojivem, ve kterém jsou uloženy částice, obvykle mikročástice, iontovýměnné pryskyřice tvořené polymerní maticí s navázanými iontovýměnnými skupinami.

25

Kvůli nedostatečným mechanickým vlastnostem iontovýměnných membrán se tyto membrány ve většině případů armují tkanou nebo netkanou textilií, obvykle z polymerních vláken.

30

Nevýhodou stávajících iontovýměnných membrán je zejména jejich nízká schopnost transportu molekul vody v jiném než kapalném stavu, která omezuje jejich využití při separaci plynů. Další nevýhodou je pak nesourodost materiálu inertního pojiva a iontovýměnné pryskyřice v heterogenních membránách, která znevýhodňuje využití heterogenních membrán oproti homogenním např. v šokové elektrodialýze.

35

Podstata vynálezu

Vynález se týká iontovýměnné membrány, která obsahuje inertní polymerní pojivo, ve kterém jsou uloženy mikročástice iontovýměnné pryskyřice o průměru do 1000 μm tvořené polymerní maticí s iontovýměnnými skupinami, jejíž podstata spočívá v tom, že inertní polymerní pojivo iontovýměnné membrány a matrice iontovýměnné pryskyřice obsahují stejnou monomerní jednotku, kterou je styren nebo akryl, přičemž hmotnostní poměr iontovýměnné pryskyřice a inertního pojiva v rámci iontovýměnné membrány je 0,1:1 až 1,4:1. Z morfologického hlediska se tak sice jedná o heterogenní iontovýměnnou membránu, protože je tvořena dvěma složkami; z chemického hlediska jde ale homogenní iontovýměnnou membránu, protože polymerní řetězce jejích složek jsou tvořeny jedním typem monomeru.

45

Mikročástice iontovýměnné pryskyřice mají průměr 0,1 až 1000 μm , s výhodou pak 0,2 až 100 μm .

50

Nejvýhodnější kombinace vlastností iontovýměnné membrány se pak dosahuje při poměru iontovýměnné pryskyřice a inertního polymerního pojiva v rámci iontovýměnné membrány 0,2:1 až 0,8:1.

55

5 Ve výhodném provedení katexové membrány je inertním pojivem této membrány polystyren a iontovýmennou pryskyřicí styrenová iontovýmenná pryskyřice se sulfonovými iontovýmennými skupinami, jako např. iontovýmenná pryskyřice tvořená maticí z poly(styren-co-divinylbenzenu) se sulfonovými iontovýmennými skupinami, které jsou součástí monomerní jednotky kyseliny styrensulfonové.

10 Stejně inertní pojivo lze v kombinaci se styrenovou iontovýmennou pryskyřicí se silně bazickou kvarterní amoniou skupinou nebo slabě bazickou terciární aminovou skupinou použít i v rámci anexové membrány

10 U jiného provedení anexové membrány je inertním pojivem iontovýmenné membrány akryl a iontovýmennou pryskyřicí je akrylová iontovýmenná pryskyřice se silně bazickou kvarterní amoniou skupinou nebo slabě bazickou terciární aminovou skupinou, jako např. iontovýmenná pryskyřice tvořená maticí z polymethylmethakrylátu se silně bazickými kvarterními amoniou skupinami, jako např. benzyltrimethylamoniovými nebo benzyldimethylethanolovými skupinami.

20 Pro zlepšení mechanických vlastností iontovýmenné membrány může být její inertní polymerní pojivo alespoň částečně síťované.

20 Ze stejného důvodu může být iontovýmenná membrána armována tkanou nebo netkanou textilií uloženou na alespoň jednom povrchu a/nebo alespoň částečně v inertním polymerním pojivu iontovýmenné membrány.

25 Pro zvýšení pružnosti může inertní polymerní pojivo iontovýmenné membrány obsahovat přísadky do 10 % hmotnostních elastomeru, případně směsi alespoň dvou elastomerů.

30 Objasnění výkresů

30 Na příložených výkresech je na obr. 1 schematicky znázorněn průřez iontovýmennou membránou podle vynálezu, na obr. 2a pak SEM snímek jednoho povrchu katexové membrány podle vynálezu v první variantě provedení při zvětšení 500x, na obr. 2b SEM snímek opačného povrchu této katexové membrány při zvětšení 500x, na obr. 3a SEM snímek jednoho povrchu katexové membrány podle vynálezu ve druhé variantě provedení při zvětšení 250x, na obr. 3b SEM snímek opačného povrchu této katexové membrány při zvětšení 250x, na obr. 4a SEM snímek jednoho povrchu katexové membrány podle vynálezu ve třetí variantě provedení při zvětšení 1000x, na obr. 4b SEM snímek opačného povrchu této katexové membrány při zvětšení 250x, na obr. 5a SEM snímek jednoho povrchu katexové membrány podle vynálezu ve čtvrté variantě provedení při zvětšení 250x, na obr. 5b SEM snímek opačného povrchu této katexové membrány při zvětšení 250x, na obr. 5c graf efektivity transportu vlhkosti pro tuto variantu katexové membrány za různých podmínek, na obr. 6a SEM snímek jednoho povrchu katexové membrány podle vynálezu v páté variantě provedení při zvětšení 250x, na obr. 6b SEM snímek opačného povrchu této katexové membrány při zvětšení 250x a na obr. 6c graf efektivity transportu vlhkosti pro tuto variantu katexové membrány za různých podmínek.

Příklady uskutečnění vynálezu

50 Iontovýmenná membrána 1 podle vynálezu je tvořena inertním polymerním pojivem 2, např. ve formě plošné vrstvy, které tvoří nosný materiál této membrány 1, a ve kterém jsou uloženy mikročástice 3 mleté iontovýmenné pryskyřice o průměru do 1000 μm tvořené polymerní maticí, na které jsou navázané iontovýmenné skupiny. Tloušťka plošné vrstvy polymerního pojiva 2, a tím i celé iontovýmenné membrány 1 je obvykle, dle předpokládaného využití, cca 0,1 až 1 mm, avšak v případě potřeby může být menší nebo i větší. Průměr mikročástic 3

iontovýměnné pryskyřice je obvykle 0,1 až 1000 μm , s výhodou pak 0,2 až 100 μm . Na základě provedených experimentů se ukázalo, že ve druhém případě se medián průměru mikročástic 3 iontovýměnné pryskyřice pohybuje nejčastěji mezi 10 a 20 μm .

- 5 Hmotnostní poměr iontovýměnné pryskyřice a inertního polymerního pojiva 2 v rámci iontovýměnné membrány 1 je 0,1:1 až 1,4:1. Při nižším obsahu iontovýměnné pryskyřice již iontovýměnná membrána 1 nedosahuje potřebné kapacity, při vyšším obsahu je velmi křehká a nevhodná pro manipulaci. Při poměru iontovýměnné pryskyřice a inertního polymerního pojiva 2 vyšším než 1,4:1 není zpravidla možné membránu 1 sejmout z podkladu, na kterém se vytvořila.

10

Dle provedených experimentů se nejvhodnější kombinace vlastností iontovýměnné membrány 1, tj. její kapacity a schopnosti transportovat vlhkost dosáhne při hmotnostním poměru iontovýměnné pryskyřice a inertního polymerního pojiva 3 cca 0,2:1 až 0,8:1. To je dáno zejména tím, že iontovýměnná membrána 1 dosahuje poněkud překvapivě nejvyšší kapacity při 15 poměru iontovýměnné pryskyřice a inertního polymerního pojiva 3 cca 0,6:1 a při dalším zvyšování podílu iontovýměnné pryskyřice její kapacita klesá, a také tím, že schopnost iontovýměnné membrány 1 transportovat vlhkost roste nejvýrazněji do poměru iontovýměnné pryskyřice a inertního polymerního pojiva 3 cca 0,3:1, poté již je její nárůst v podstatě zanedbatelný.

20

Podstatou iontovýměnné membrány 1 podle vynálezu je to, že její inertní polymerní pojivo 2 a matrice iontovýměnné pryskyřice jsou tvořené chemicky stejným materiálem, resp. obsahují stejnou monomerní jednotku, jako např. styren, akryl, apod. Z morfologického hlediska je tato iontovýměnná membrána 1 heterogenní, protože je tvořena dvěma složkami; z chemického 25 hlediska je ale homogenní, protože polymerní řetězce jejích složek jsou tvořeny jedním typem monomeru. V důsledku této materiálové kombinace dosahuje iontovýměnná membrána 1 podle vynálezu výhodnější kombinace vlastností než stávající heterogenní iontovýměnné membrány, díky čemuž je vhodná např. pro nové typy elektromembránových procesů, které vyžadují udržení patřičného tlaku mezi jednotlivými komorami, jako je např. šoková elektrodialýza. Kromě toho je 30 tato iontovýměnná membrána neporézní, a tedy neprostupná pro plyny (vzduch), ale současně je schopná na základě chemických procesů transportovat vlhkost, což umožňuje její využití např. pro úpravu či separaci plynů, např. v rekuperačních výměnících tepla. Představitelem takového výměníku může být entalpický výměník tepla dle EP 3237807.

- 35 Příkladem iontovýměnné membrány 1 podle vynálezu je katexová membrána 1, jejímž inertním pojivem 2 je polystyren (nízko až vysokomolekulární) a jejíž iontovýměnnou pryskyřicí je styrenová iontovýměnná pryskyřice se sulfonovými iontovýměnnými skupinami, jako např. iontovýměnná pryskyřice tvořená maticí z poly(styren-co-divinylbenzenu) se sulfonovými skupinami kyseliny styrensulfonové.

40

Jiným příkladem iontovýměnné membrány 1 podle vynálezu je anexová membrána 1, jejímž inertním pojivem 2 je akryl a jejíž iontovýměnnou pryskyřicí je akrylová iontovýměnná pryskyřice se silně bazickou kvarterní amoniovou skupinou nebo slabě bazickou terciární aminovou skupinou, jako např. iontovýměnná pryskyřice tvořená maticí 45 z polymethylmethakrylátu s benzyltrimethylamoniovými nebo benzyldimethylethanolovými iontovýměnnými skupinami.

Dalším příkladem iontovýměnné membrány 1 podle vynálezu je pak např. anexová membrána 1, jejímž inertním pojivem 2 je polystyren (nízko až vysokomolekulární) a jejíž iontovýměnnou pryskyřicí je styrenová iontovýměnná pryskyřice se silně bazickou kvarterní amoniovou skupinou nebo slabě bazickou terciární aminovou skupinou, jako např. styrenová iontovýměnná pryskyřice tvořená maticí z poly(styren-co-divinylbenzenu) s benzyltrimethylamoniovými nebo benzyldimethylethanolovými iontovýměnnými skupinami.

50

V případě, že mechanické vlastnosti iontovýměnné membrány 1 neodpovídají požadavkům jejího předpokládaného použití, je možné je upravit vhodnou modifikací inertního polymerního pojiva 2. Pro zvýšení pevnosti a soudržnosti iontovýměnné membrány 1 je možné její pojivo 2 alespoň částečně síťovat, přičemž např. vhodným síťovacím činidlem pro styrenové pojivo je paraformaldehyd. Pro zvýšení pružnosti iontovýměnné membrány 1 je možné během její výroby k jejímu inertnímu polystyrenovému pojivu 2 přidat přírůstek do 10 % hmotnostních elastomeru, jako např. polyethylenu, polypropylenu apod. případně směsi alespoň dvou elastomerů.

Namísto těchto modifikací, nebo v kombinaci s alespoň některou z nich může být také výhodné armovat iontovýměnnou membránu 1 alespoň jednou vrstvou tkané nebo netkané textilie, s výhodou z polymerních vláken, výhodněji z polymerních vláken obsahujících stejný monomer, jako inertní pojivo 2 membrány 1, uloženou na alespoň jednom povrchu a/nebo alespoň částečně v inertním polymerním pojivu 2 této iontovýměnné membrány 1.

Pro výrobu iontovýměnné membrány 1 podle vynálezu pak lze použít libovolný známý postup pro výrobu těchto membrán.

Níže je pro názornost popsáno šest konkrétních příkladů katexové membrány 1 a tři příklady anexové membrány podle vynálezu, vč. postupu jejich výroby. Na obr. 2a až 6b jsou pak SEM snímky povrchů těchto katexových membrán a na obr. 5c a 6c grafy efektivity transportu vlhkosti pro poslední dvě varianty této katexové membrány 1 za různých podmínek.

Příklad 1

Rozpuštěním polystyrenu v toluenu při laboratorní teplotě (22 °C) se vytvořil 20% roztok polystyrenu, který se 24 hodin míchal. Po uplynutí této doby, kdy měl tento roztok medovou konzistenci, se do něj přidaly mleté mikročástice poly(styren-co-divinylbenzenu) se sulfonovými skupinami kyseliny styrenulfonové o průměru 0,2 až 100 μm, v poměru vůči polystyrenu v roztoku 0,2:1. Po dokonalém smíchání všech složek se takto vytvořená směs vylila na skleněnou desku o velikosti 1,2 m x 0,5 m, pomocí pojízdného zařízení s nerezovou stěrkou se rozprostřela po celé její ploše do rovnoměrné vrstvy a nechala se 24 hodin při laboratorní teplotě schnout. Poté se vytvořená vrstva z této desky sejmula a nechala se další 2 hodiny doschnout.

Tímto způsobem se připravila poddajná katexová membrána s kapacitou 0,74 mval/g a efektivitou transportu vlhkosti až 22 %.

Na obr. 2a je SEM snímek povrchu této katexové membrány, který byl v kontaktu se skleněnou deskou, při zvětšení 500x, na obr. 2b pak SEM snímek jejího opačného povrchu při zvětšení 500x, ze kterých je zřejmé, že tato katexová membrána je zcela neporézní a neprodyšná.

Příklad 2

Rozpuštěním polystyrenu v toluenu při laboratorní teplotě (22 °C) se vytvořil 20% roztok polystyrenu, který se 24 hodin míchal. Po uplynutí této doby, kdy měl tento roztok medovou konzistenci, se do něj přidaly mleté mikročástice poly(styren-co-divinylbenzenu) se sulfonovými skupinami kyseliny styrenulfonové o průměru 0,2 až 100 μm, v poměru vůči polystyrenu v roztoku 0,4:1. Po dokonalém smíchání všech složek se takto vytvořená směs vylila na skleněnou desku o velikosti 1,2 m x 0,5 m, pomocí pojízdného zařízení s nerezovou stěrkou se rozprostřela po celé její ploše do rovnoměrné vrstvy a nechala se 24 hodin při laboratorní teplotě schnout. Poté se vytvořená vrstva z této desky sejmula a nechala se další 2 hodiny doschnout.

Tímto způsobem se připravila poddajná katexová membrána s kapacitou 1,26 mval/g a efektivitou transportu vlhkosti až 54 %.

Na obr. 3a je SEM snímek povrchu této katexové membrány, který byl v kontaktu se skleněnou deskou, při zvětšení 250x, na obr. 3b pak SEM snímek jejího opačného povrchu při zvětšení 250x, ze kterých je zřejmé, že tato katexová membrána je zcela neporézní a neprodyšná.

5 Příklad 3

10 Rozpuštěním polystyrenu v toluenu při laboratorní teplotě (22 °C) se vytvořil 25% roztok polystyrenu, který se 24 hodin míchal. Po uplynutí této doby, kdy měl tento roztok medovou konzistenci, se do něj přidaly mleté mikročástice poly(styren-co-divinylbenzenu) se sulfonovými skupinami kyseliny styrensulfonové o průměru 0,2 až 100 μm, v poměru vůči polystyrenu v roztoku 0,6:1. Po dokonalém smíchání všech složek se takto vytvořená směs vylila na skleněnou desku o velikosti 1,2 m x 0,5 m, pomocí pojízdného zařízení s nerezovou stěrkou se rozprostřela po celé její ploše do rovnoměrné vrstvy a nechala se 24 hodin při laboratorní teplotě schnout. Poté se vytvořená vrstva z této desky sejmula a nechala se další 2 hodiny doschnout.

15 Tímto způsobem se připravila poddajná katexová membrána s kapacitou 1,74 mval/g a efektivitou transportu vlhkosti až 51 %.

20 Na obr. 4a je SEM snímek povrchu této katexové membrány, který byl v kontaktu se skleněnou deskou, při zvětšení 1000x, na obr. 4b pak SEM snímek jejího opačného povrchu při zvětšení 250x, ze kterých je zřejmé, že tato katexová membrána je zcela neporézní a neprodyšná.

Příklad 4

25 Rozpuštěním polystyrenu v toluenu při laboratorní teplotě (22 °C) se vytvořil 25% roztok polystyrenu, který se 24 hodin míchal. Po uplynutí této doby, kdy měl tento roztok medovou konzistenci, se do něj přidaly mleté mikročástice poly(styren-co-divinylbenzenu) se sulfonovými skupinami kyseliny styrensulfonové o průměru 0,2 až 100 μm, v poměru vůči polystyrenu v roztoku 0,8:1. Po dokonalém smíchání všech složek se takto vytvořená směs vylila na skleněnou desku o velikosti 1,2 m x 0,5 m a pomocí pojízdného zařízení s nerezovou stěrkou se rozprostřela po celé její ploše do rovnoměrné vrstvy a nechala se 24 hodin při laboratorní teplotě schnout. Poté se vytvořená vrstva z této desky sejmula a nechala se další 2 hodiny doschnout.

35 Tímto způsobem se připravila poddajná katexová membrána s kapacitou 1,53 mval/g a efektivitou transportu vlhkosti až 52 %.

Příklad 5

40 Rozpuštěním polystyrenu v toluenu při laboratorní teplotě (22 °C) se vytvořil 30% roztok polystyrenu, který se 24 hodin míchal. Po uplynutí této doby, kdy měl tento roztok medovou konzistenci, se do něj přidaly mleté mikročástice poly(styren-co-divinylbenzenu) se sulfonovými skupinami kyseliny styrensulfonové o průměru 0,2 až 100 μm, v poměru vůči polystyrenu v roztoku 1,1:1. Po dokonalém smíchání všech složek se takto vytvořená směs vylila na skleněnou desku o velikosti 1,2 m x 0,5 m, pomocí pojízdného zařízení s nerezovou stěrkou se rozprostřela po celé její ploše do rovnoměrné vrstvy a nechala se 24 hodin při laboratorní teplotě schnout. Poté se vytvořená vrstva z této desky sejmula a nechala se další 3 hodiny doschnout.

50 Tímto způsobem se připravila poddajná katexová membrána s tloušťkou 0,12 mm, kapacitou 4,28 mval/g a efektivitou transportu vlhkosti až 55 %.

55 Na obr. 5a je SEM snímek povrchu této katexové membrány, který byl v kontaktu se skleněnou deskou, při zvětšení 250x a na obr. 5b pak SEM snímek jejího opačného povrchu při zvětšení 250x, ze kterých je zřejmé, že tato katexová membrána je zcela neporézní a neprodyšná. Na obr. 5c je pak graf efektivity transportu vlhkosti pro tuto variantu katexové membrány za různých podmínek.

Příklad 6

5 Rozpuštěním polystyrenu v toluenu při laboratorní teplotě (22 °C) se vytvořil 30% roztok polystyrenu, který se 24 hodin míchal. Po uplynutí této doby, kdy měl tento roztok medovou konzistenci, se do něj přidaly mleté mikročástice poly(styren-co-divinylbenzenu) se sulfonovými skupinami kyseliny styrensulfonové o průměru 0,2 až 100 μm, v poměru vůči polystyrenu v roztoku 1,2:1. Po dokonalém smíchání všech složek se takto vytvořená směs vylila na skleněnou desku o velikosti 1,2 m x 0,5 m, pomocí pojízdného zařízení s nerezovou stěrkou se rozprostřela po celé její ploše do rovnoměrné vrstvy a nechala se 24 hodin při laboratorní teplotě
10 schnout. Poté se vytvořená vrstva z této desky sejmula a nechala se další 3 hodiny doschnout.

Tímto způsobem se připravila poddajná katexová membrána s tloušťkou 0,35 mm, kapacitou 1,03 mval/g, efektivitou transportu vlhkosti až 61 %.

15 Na obr. 6a je SEM snímek povrchu této katexové membrány, který byl v kontaktu se skleněnou deskou, při zvětšení 250x, na obr. 6b pak SEM snímek jejího opačného povrchu při zvětšení 250x, ze kterých je zřejmé, že tato katexová membrána je zcela neporézní a neprodyšná. Na obr. 6c je pak graf efektivit transportu vlhkosti pro tuto variantu katexové membrány za různých
20 podmínek.

Příklad 7

25 Rozpuštěním polymethylmethakrylátu v dimethylformamidu při laboratorní teplotě (22 °C) se vytvořil 20% roztok polymethylmethakrylátu, který se 24 hodin míchal. Po uplynutí této doby, kdy měl tento roztok medovou konzistenci, se do něj přidaly mleté mikročástice polymethylmethakrylátu s benzytrimethylamoniovými iontovýmennými skupinami o průměru 0,2 až 100 μm, v poměru vůči polymethylmethakrylátu v roztoku 0,6:1. Po dokonalém smíchání všech složek se takto vytvořená směs vylila na skleněnou desku o velikosti 1,2 m x 0,5 m, pomocí pojízdného zařízení s nerezovou stěrkou se rozprostřela po celé její ploše do rovnoměrné
30 vrstvy a nechala se 24 hodin při laboratorní teplotě schnout. Poté se vytvořená vrstva z této desky sejmula a nechala se další 2 hodiny doschnout.

Tímto způsobem se připravila poddajná anexová membrána s kapacitou 1,124 mval/g a efektivitou transportu vlhkosti až 37,3 %.

Příklad 8

40 Rozpuštěním polymethylmethakrylátu v dimethylformamidu při laboratorní teplotě (22 °C) se vytvořil 30% roztok polymethylmethakrylátu, který se 24 hodin míchal. Po uplynutí této doby, kdy měl tento roztok medovou konzistenci, se do něj přidaly mleté mikročástice polymethylmethakrylátu s benzyldimethylethanolovými iontovýmennými skupinami o průměru 0,2 až 100 μm, v poměru vůči polymethylmethakrylátu v roztoku 1:1. Po dokonalém smíchání všech složek se takto vytvořená směs vylila na skleněnou desku o velikosti 1,2 m x 0,5 m, pomocí pojízdného zařízení s nerezovou stěrkou se rozprostřela po celé její ploše do rovnoměrné
45 vrstvy a nechala se 24 hodin při laboratorní teplotě schnout. Poté se vytvořená vrstva z této desky sejmula a nechala se další 3 hodiny doschnout.

Tímto způsobem se připravila poddajná anexová membrána s kapacitou 1,562 mval/g a efektivitou transportu vlhkosti až 44,3 %.

Příklad 9

55 Rozpuštěním polystyrenu v toluenu při laboratorní teplotě (22 °C) se vytvořil 20% roztok toluenu, který se 24 hodin míchal. Po uplynutí této doby, kdy měl tento roztok medovou

5 konzistenci, se do něj přidaly mleté mikročástice poly(styren-co-divinylbenzenu) s
benzyltrimethylamoniovými iontovýmennými skupinami o průměru 0,2 až 100 µm, v poměru
vůči polystyrenu v roztoku 0,8:1. Po dokonalém smíchání všech složek se takto vytvořená směs
vylila na skleněnou desku o velikosti 1,2 m x 0,5 m, pomocí pojízdného zařízení s nerezovou
stěrkou se rozprostřela po celé její ploše do rovnoměrné vrstvy a nechala se 24 hodin při
laboratorní teplotě schnout. Poté se vytvořená vrstva z této desky sejmula a nechala se další 2
hodiny doschnout.

10 Tímto způsobem se připravila poddajná anexová membrána s kapacitou 1,249 mval/g a
efektivitou transportu vlhkosti až 40,4 %.

Průmyslová využitelnost

15 Iontovymenná membrána podle vynálezu je použitelná v elektromembránových procesech, vč.
šokové elektrodiálýzy. Kromě toho její neporézní a chemický charakter současně umožňují také
její použití pro úpravu či separaci plynů, např. v rekuperačních výměnících tepla. Představitelem
takového výměníku může být např. entalpický výměník tepla dle EP 3237807.

20

25

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Iontovymenná membrána (1), která obsahuje inertní polymerní pojivo (2), ve kterém jsou
uložené mikročástice (3) iontovymenné pryskyřice o průměru do 1000 µm tvořené polymerní
30 maticí s iontovymennými skupinami, **vyznačující se tím**, že inertní polymerní pojivo (2)
iontovymenné membrány (1) a matrice iontovymenné pryskyřice obsahují stejnou monomerní
jednotku, kterou je styren nebo akryl, přičemž hmotnostní poměr iontovymenné pryskyřice a
inertního polymerního pojiva (2) v rámci iontovymenné membrány (1) je 0,1:1 až 1,4:1.

35 2. Iontovymenná membrána (1) podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že mikročástice (3)
iontovymenné pryskyřice mají průměr 0,2 až 100 µm.

40 3. Iontovymenná membrána (1) podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že hmotnostní poměr
iontovymenné pryskyřice a inertního polymerního pojiva (3) v rámci iontovymenné membrány je
0,2:1 až 0,8:1.

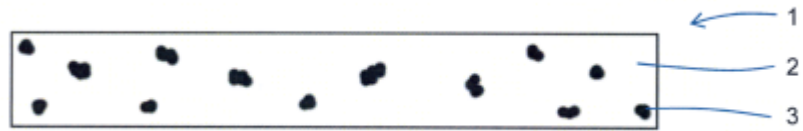
45 4. Iontovymenná membrána (1) podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že inertním pojivem (2)
iontovymenné membrány (1) je polystyren a iontovymennou pryskyřicí je styrenová
iontovymenná pryskyřice se sulfonovými iontovymennými skupinami.

5. Iontovymenná membrána (1) podle nároku 1 nebo 4, **vyznačující se tím**, že styrenová
iontovymenná pryskyřice je tvořena maticí z poly(styren-co-divinylbenzenu) a sulfonové
iontovymenné skupiny jsou součástí monomerní jednotky kyseliny styrenulfonové.

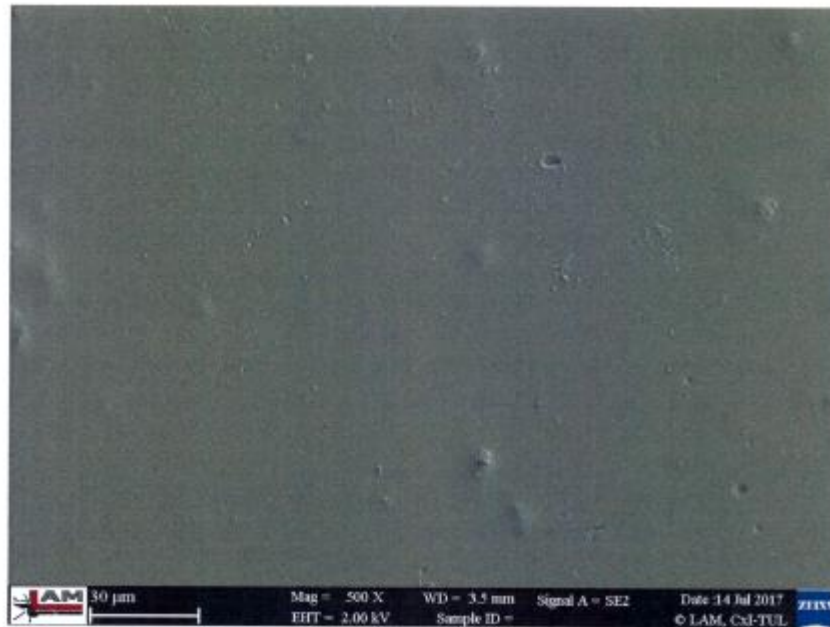
50 6. Iontovymenná membrána (1) podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že inertním pojivem (2)
iontovymenné membrány (1) je polystyren a iontovymennou pryskyřicí je styrenová
iontovymenná pryskyřice se silně bazickou kvarterní amoniovou skupinou nebo slabě bazickou
terciární aminovou skupinou.

7. Iontovýměnná membrána (1) podle nároku 1 nebo 6, **vyznačující se tím**, že polystyrenová iontovýměnná pryskyřice je tvořena matricí z poly(styren-co-divinylbenzenu) a silně bazické kvarterní amoniové iontovýměnné skupiny jsou skupiny benzyltrimethylamoniové nebo benzyl dimethylethanolové.
- 5
8. Iontovýměnná membrána (1) podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že inertním pojivem (2) iontovýměnné membrány (1) je polymethylmethakrylát a iontovýměnnou pryskyřicí je akrylová iontovýměnná pryskyřice se silně bazickou kvarterní amoniovou skupinou nebo slabě bazickou terciární aminovou skupinou.
- 10
9. Iontovýměnná membrána (1) podle nároku 1 nebo 8, **vyznačující se tím**, že akrylová iontovýměnná pryskyřice je tvořena matricí z polymethylmethakrylátu a silně bazické kvarterní amoniové iontovýměnné skupiny jsou skupiny benzyltrimethylamoniové nebo benzyl dimethylethanolové.
- 15
10. Iontovýměnná membrána (1) podle libovolného z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že inertní polymerní pojivo (2) je alespoň částečně síťované.
11. Iontovýměnná membrána (1) podle libovolného z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že je armována tkanou nebo netkanou textilií uloženou na alespoň jednom povrchu a/nebo alespoň částečně v inertním polymerním pojivu (2) iontovýměnné membrány (1).
- 20
12. Iontovýměnná membrána (1) podle libovolného z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že inertním polymerní pojivo (2) obsahuje přídavek do 10 % hmotnostních elastomeru, případně směsi alespoň dvou elastomerů.
- 25

7 výkresů



Obr. 1



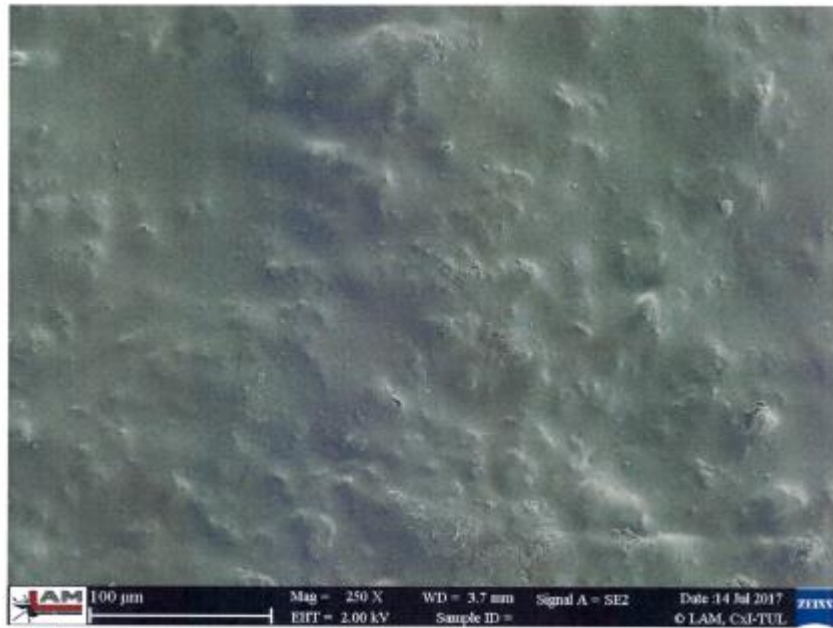
Obr. 2a



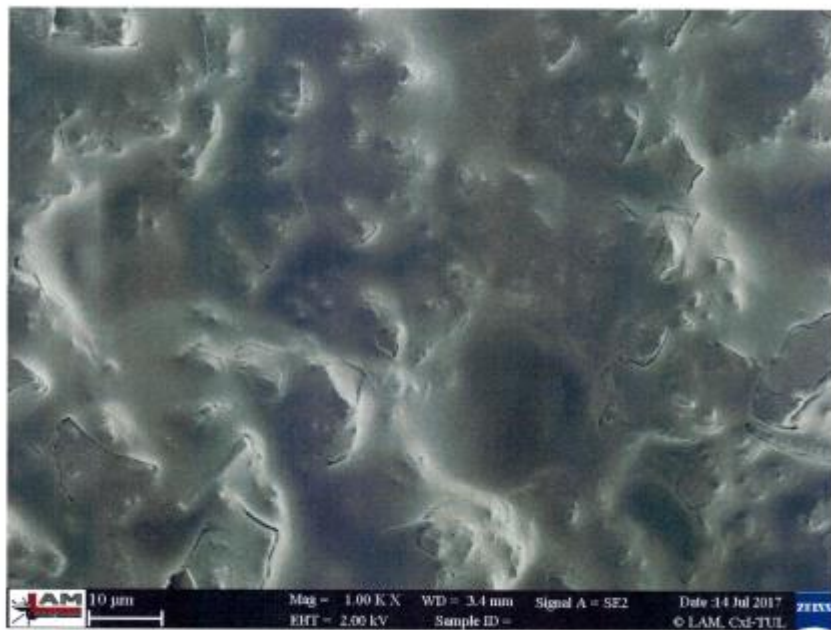
Obr. 2b



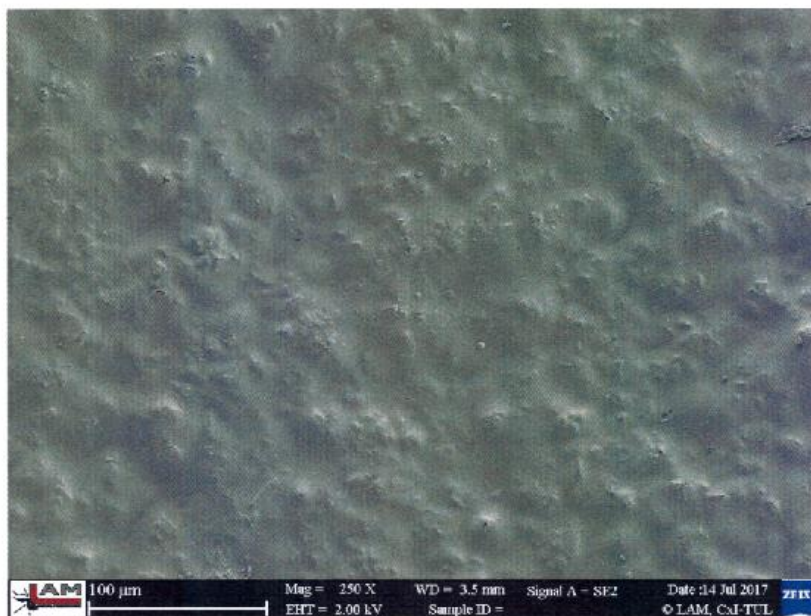
Obr. 3a



Obr. 3b



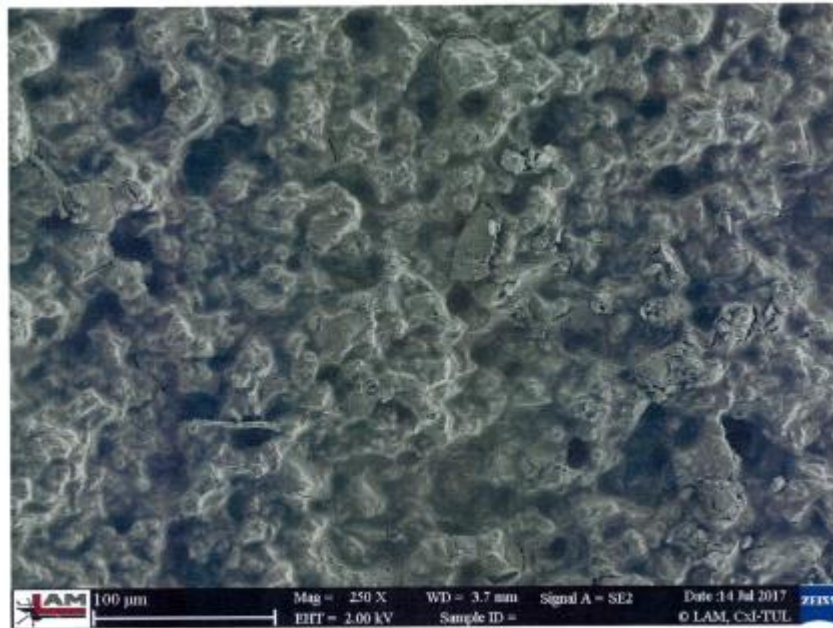
Obr. 4a



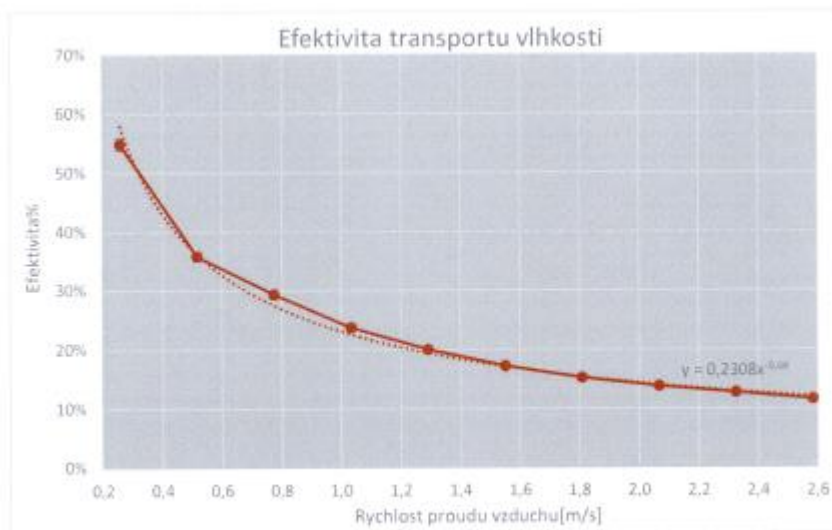
Obr. 4b



Obr. 5a



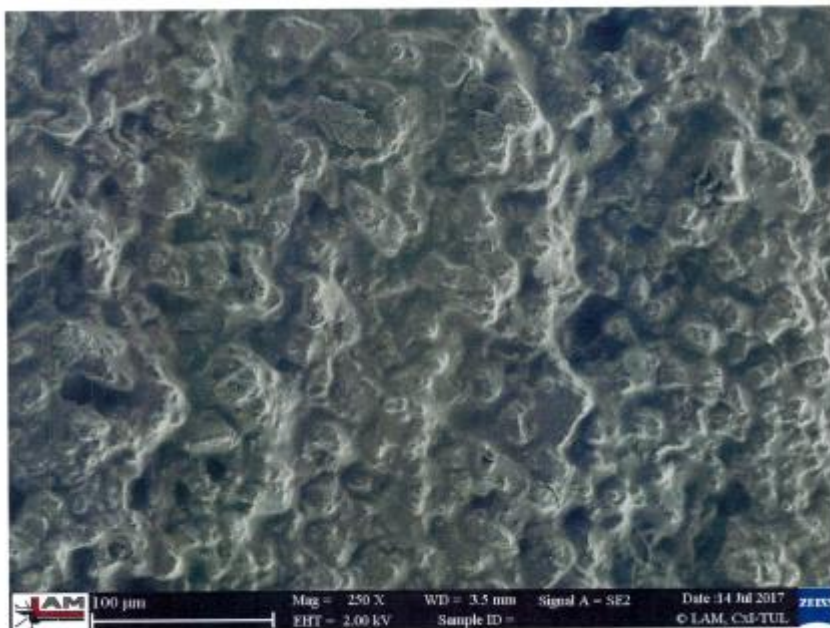
Obr. 5b



Obr. 5c



Obr. 6a



Obr. 6b



Obr. 6c