

## LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

### DLOUHODOBÉ TESTOVÁNÍ MEMBRÁN RALEX<sup>®</sup> V ROZTOKU CHLORDIOXIDU

JIŘÍ EČER, ELIŠKA STRÁNSKÁ, HANA  
FÁROVÁ, JIŘÍ GRACIAS

MemBrain s.r.o., Pod Vinicí 87, 471 27 Stráž pod Ralskem  
jiri.ecer@membrain.cz

Došlo 13.7.18, přijato 18.9.18.

**Rukopis byl zařazen k tisku v rámci placené služby  
urychleného publikování.**

**Klíčová slova:** iontovýmenné membrány, elektrodialýza,  
chlordioxid

#### Úvod

Elektrodialýza je moderní separační metoda. Je často využívána v potravinářském a farmaceutickém průmyslu<sup>1</sup> ke snížení množství minerálních látek a organických kyselin v různých surovinách<sup>2,3</sup>. Největší uplatnění nachází v demineralizaci syrovátky, která je důležitým zdrojem bílkovin, laktosy, minerálních látek, vitaminů a dalších minoritních složek<sup>4</sup>.

Každý den po ukončení provozu elektrodialyzační jednotky probíhá její chemické čištění (CIP), aby se odstranil fouling na iontovýmenných membránách<sup>5</sup> (IM) a mikrobiologické znečištění. Volba podmínek při CIP je limitována odolností iontovýmenných membrán, kterým vadí vysoké koncentrace kyselin a zásad stejně jako vysoké teploty<sup>6</sup>. Proto se CIP obvykle provádí max. 3% roztokem NaOH a max. 3% roztokem HNO<sub>3</sub> při teplotách do 35 °C (cit.<sup>4</sup>). Tento postup není dostačující k úplné eliminaci mikroorganismů, které pak mohou kontaminovat další surovinu. Bylo by vhodné do CIP zařadit dodatečný čistící krok, ve kterém by byl aplikován dezinfekční prostředek. Čerstvě dezinfikovaná voda by se používala k výplachům elektrodialyzační jednotky během čištění i k jejímu zavodnění před dalším použitím. V potravinářství se využívá při CIP celá řada dezinfekčních prostředků<sup>7</sup>, bohužel se většinou jedná o silná oxidační činidla, která poškozují membrány<sup>8</sup>. Tomu by se dalo do určité míry zabránit používáním vody s přísadkou snadno odbouratelného dezinfekčního prostředku, který by nezanechával v používané vodě žádná rezidua. Jako vhodný přípravek byl vytipován roztok chlordioxidu, který je účinný ve velmi nízkých koncentracích a který se běžně používá k dezinfekci vod<sup>9</sup> i k dezinfekci v potravinářském průmyslu<sup>10</sup>.

Cílem práce bylo zjištění dlouhodobého vlivu různě koncentrovaných roztoků chlordioxidu na iontovýmenné membrány RALEX<sup>®</sup> (MEGA a.s., Česká republika), a to na jejich elektrochemické vlastnosti (plošný odpor, specifický odpor, permselectivita a iontovýmenná kapacita), mechanické vlastnosti a také na průběh elektrodialýzy při solném testu.

#### Experimentální část

Pro stanovení elektrochemických vlastností, iontovýmenné kapacity, pro trhací zkoušky a pro sledování struktury membrán byly připraveny proužky anionvýmenných membrán (AM-PES, rozměry po nabobtnání 103 × 30 mm) a kationvýmenných membrán (CM-PES, rozměry po nabobtnání 101 × 31 mm). Dále byly připraveny dvě sady membrán pro sestavení elektrodialyzačních modulů. Vzorky membrán byly umístěny v pěti nádobách o objemu 5 dm<sup>3</sup> (koncentrace ClO<sub>2</sub> 0,15; 0,3; 0,6 a 3 ppm a jeden slepý pokus s demineralizovanou vodou). Pro přípravu roztoků ClO<sub>2</sub> byl použit přípravek Clorius2 (Brenntag GmbH, Německo)<sup>11</sup>.

Koncentrace ClO<sub>2</sub> byla stanovována pomocí kyvetových testů (HACH, Velká Británie) na fotometru HACH DR 3900.

Měření elektrochemických vlastností membrán (tj. plošný a specifický odpor<sup>12</sup>, permselectivita<sup>13</sup>) bylo provedeno postupem uvedeným v práci Stránské<sup>14</sup>, stanovení iontovýmenné kapacity je popsáno v práci Stránské a spol.<sup>15</sup>.

Trhací zkoušky byly prováděny na zařízení Tinius Olsen H5KT (USA) dle EN ISO 527-3 a dříve publikovaných metod<sup>16</sup> na zbotnalých membránách o šířce 2,5 cm, upínací délka 5 cm a rychlost posuvu příčnicku 5 mm min<sup>-1</sup>. Měřeno bylo ve směru osnovy (MD) a útku (TD) armující textilie.

Vliv ClO<sub>2</sub> na strukturu iontovýmenných membrán byl sledován na skenovacím elektronovém mikroskopu (SEM) FEI Quanta 250 FEG (Thermo Fisher Scientific Inc., USA).

Při solných testech byla měřena vodivost a pH pomocí WTW Multi 3420 (WTW, Německo).

Každý pracovní den byla sledována koncentrace ClO<sub>2</sub> v jednotlivých nádobách spektrofotometricky pomocí kyvetových testů HACH a poté byl přidán přípravek Clorius2 tak, aby byly dosaženy požadované průměrné koncentrace ClO<sub>2</sub> v roztoku. Každý týden byly připravovány nové roztoky. Ze zjištěných koncentrací ClO<sub>2</sub> byla určena závislost jeho koncentrace na počáteční koncentraci a době působení:

$$c_t = \frac{1}{0,000456 \cdot t^2 + 0,004701 \cdot t + \frac{1}{c_0}} \quad (1)$$

Tabulka I  
Přehled koncentrací chlordioxidu

	Koncentrace ClO <sub>2</sub> [ppm]				
Předpokládaná průměrná	0,00	0,15	0,30	0,60	3,00
Maximální	0,00	0,40	1,75	3,50	10,00
Minimální	0,00	0,01	0,05	0,09	0,22
Skutečná průměrná	0,00	0,13	0,27	0,54	2,51

kde  $c_t$  (ppm) je koncentrace v čase  $t$  (hod) a  $c_0$  (ppm) je počáteční koncentrace.

V tab. I jsou uvedeny předpokládané průměrné koncentrace ClO<sub>2</sub> s uvedením maximální koncentrace (po přípravě roztoku před víkendem) a minimální (po prodlouženém víkend). V posledním řádku tabulky jsou uvedeny skutečně dosažené průměrné koncentrace ClO<sub>2</sub> vypočtené na základě rovnice (1).

## Výsledky a diskuse

### Měření elektrochemických vlastností

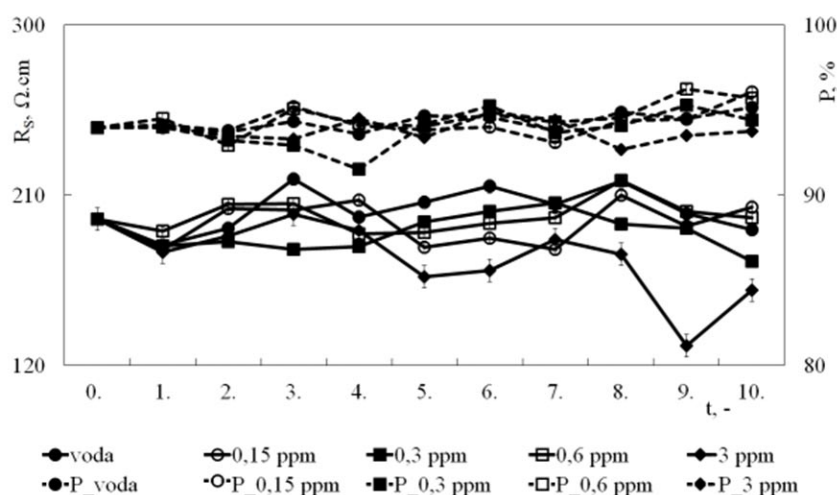
Každý týden byl odebrán vždy po jednom proužku vzorek AM-PES a CM-PES pro měření odporů a permselektivity z každé z pěti nádob s rozdílnou koncentrací ClO<sub>2</sub>. Před počátkem zatěžování IM byly změřeny stejné charakteristiky. Měření bylo prováděno vždy na dvou vzorcích. Výsledky měření jsou shrnuty na obr. 1 a obr. 2.

U AM-PES a CM-PES se plošný a specifický odpor mění v závislosti na čase pro všechny koncentrace ClO<sub>2</sub>. U CM-PES dochází pro všechny koncentrace ClO<sub>2</sub>

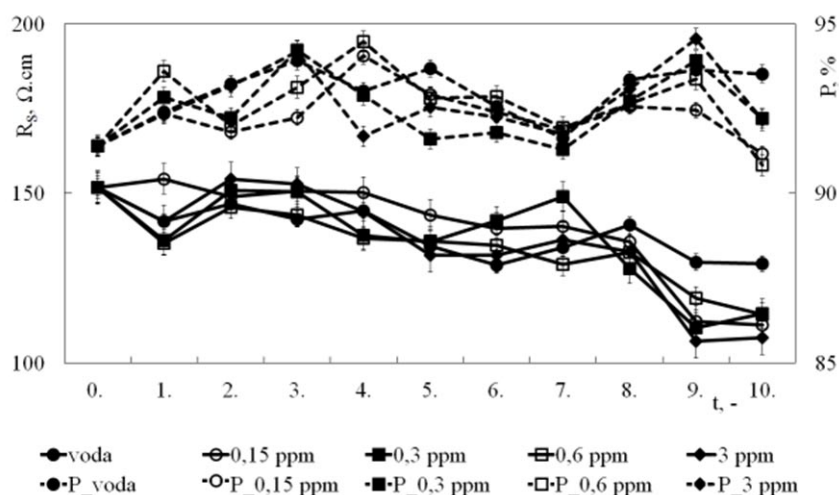
k mírnému poklesu odporů. Stejný trend je také u vzorků, které byly ponořeny po celou dobu pouze do vody. Protože je pokles pro všechny vzorky obdobný, nebude zapříčiněn působením ClO<sub>2</sub>, ale pravděpodobně tím, že docházelo k postupné kondicionaci vzorků, která se projevila snížením odporů. Pokud by docházelo k výrazné degradaci, došlo by také ke snížení hodnot permselektivity, což se v případě CM-PES nestalo. Všechny hodnoty se pohybují okolo  $92,5 \pm 2,5$  %. U AM-PES není žádný viditelný trend. Pokles permselektivity zaznamenaný nebyl.

### Měření iontovýmenné kapacity

Výsledky iontovýmenné kapacity (IEC) jsou porovnány v tab. II. U AM-PES i CM-PES došlo vlivem působení ClO<sub>2</sub> po dobu 10 týdnů k mírnému poklesu IEC. Měření bylo prováděno vždy na dvou vzorcích. U AM-PES se IEC snižuje s rostoucí použitou koncentrací ClO<sub>2</sub>. Pokles se v zásadě do hodnot odporů a permselektivit nepromítnul. U CM-PES je výraznější pokles viditelný při expozici vzorku v 3 ppm ClO<sub>2</sub>. Pokles IEC je z hodnoty 2,32 mekv g<sup>-1</sup> na hodnotu 1,92 mekv g<sup>-1</sup>, což odpovídá snížení obsahu ionexu z 62 % na 51,3 %. Tento pokles by se dal považovat již za výrazný. Na naměřených hodno-



Obr. 1. Vývoj specifického odporu  $R_s$  (levá osa, plné čáry) a permselektivity  $P$  (pravá osa, čárkovaně) u AM-PES po dobu 10 týdnů

Obr. 2. Vývoj specifického odporu  $R_s$  (levá osa, plné čáry) a permselektivity  $P$  (pravá osa, čárkovaně) u CM-PES po dobu 10 týdnů

Tabulka II

Naměřená IEC u nezatížených IM a po 10 týdnech v roztocích  $\text{ClO}_2$ 

Parametr	Před expozicí		Po 10 týdnech expozice			
$c_{\text{ClO}_2}$ , ppm	0	0	0,15	0,3	0,6	3,0
$IEC_{\text{AM}}$ , mekv $\text{g}^{-1}$	1,93	1,93	1,92	1,89	1,84	1,82
$IEC_{\text{CM}}$ , mekv $\text{g}^{-1}$	2,32	2,32	2,21	2,24	2,24	1,92

tách permselektivity a odporů se snížení neprojevovalo či se zásadně nelišilo od ostatních vzorků.

#### Trhací zkoušky

Pro trhací zkoušky bylo odebráno v 5. týdnu a na konci testování vždy po deseti kusech proužků obou IM. V úvahu byl brán počet vláken armující textilie. Pro porovnání byly změřeny i tahové křivky pro nezatížené IM. U obou IM došlo k mírnému poklesu hodnot.

V případě AM-PES se snížilo relativní prodloužení  $\varepsilon$  ve směru osnovy v průměru z  $44,0 \pm 3,6$  % na  $41,2 \pm 4,3$  % a ve směru útku z  $32,2 \pm 3,9$  % na  $31,7 \pm 4,6$  %, v případě CM-PES z  $39,6 \pm 1,1$  % na  $35,5 \pm 3,7$  % ve směru osnovy a z  $39,9 \pm 1,6$  % na  $38,8 \pm 4,3$  % ve směru útku.

Maximální napětí do přetržení  $\sigma$  se v případě AM-PES snížilo v průměru z  $14,1 \pm 0,1$  MPa na  $14,0 \pm 0,8$  MPa ve směru osnovy a z  $12,4 \pm 1,7$  MPa na  $11,7 \pm 1,8$  MPa ve směru útku, v případě CM-PES z  $13,5 \pm 0,2$  MPa na  $11,8 \pm 0,6$  MPa ve směru osnovy a z  $11,2 \pm 0,4$  MPa na  $10,7 \pm 0,7$  MPa ve směru útku.

Většina odchylek je zahrnuta v chybě měření. Porovnáním výsledků a odchylek měření je zřejmé, že nedochází

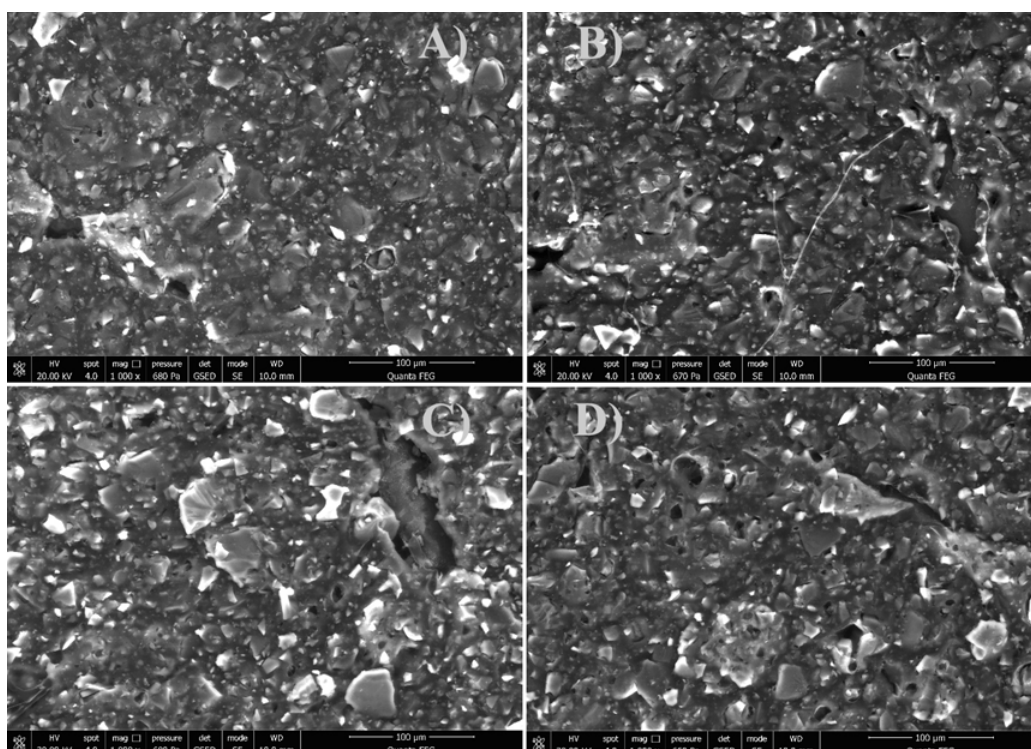
k zásadním změnám v mechanických vlastnostech IM po expozici v roztocích  $\text{ClO}_2$ .

#### Elektronová mikroskopie

Vliv  $\text{ClO}_2$  byl také studován optickou metodou skenovací elektronové mikroskopie (SEM) na zařízení FEI Quanta 250 FEG, a to u vzorků po skončení testů (10. týden), které byly exponovány v 3 ppm  $\text{ClO}_2$ . Pro porovnání zatížení IM byly změřeny i SEM skeny pro nezatížené IM. Na obr. 3 jsou snímky SEM pro AM-PES a CM-PES po 10 týdnech expozice v roztoku 3 ppm  $\text{ClO}_2$ . Světlem zbarvená zrna odpovídají iontoměničové pryskyřici, polymerní pojivo je tmavší. Na snímku 3B jsou viditelná vlákna z PES výstužné tkaniny. Na IM nejsou patrné žádné degradace ionexu ani pojiva. Snímky jsou pořizeny z různých míst IM, proto nejsou snímky zcela totožné.

#### Solné testy

Solné testy s oběma sadami IM byly provedeny před vlastní expozicí v roztoku  $\text{ClO}_2$  na laboratorním elektrolyzačním zařízení P EDR-Z/10-0,8 (výrobce MemBrain s.r.o.) s modulem složeným z 10 membránových párů



Obr. 3. SEM snímky nezatížených A) AM-PES, C) CM-PES a exponovaných membrán B) AM-PES a D) CM-PES po 10 týdnech v 3 ppm  $\text{ClO}_2$

o ploše  $0,064 \text{ m}^2$  (celková plocha membrán byla  $0,1344 \text{ m}^2$ ). Tloušťka rozdělovačů byla  $0,8 \text{ mm}$  (rozdělovače u elektrod měly tloušťku  $1 \text{ mm}$ ). K testu byl použit roztok  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  o koncentraci  $20 \text{ g l}^{-1}$  v množství  $1 \text{ kg}$  diluátu,  $1 \text{ kg}$  koncentrátu a  $0,25 \text{ kg}$  elektrodového roztoku. Lineární rychlost roztoku v diluátových a koncentrátových komorách byla  $5,03 \text{ cm s}^{-1}$ , v elektrodových komorách  $17,36 \text{ cm s}^{-1}$ . Test probíhal při napětí  $10 \text{ V}$  a při teplotě  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Poté byla jedna sada umístěna do roztoku o koncentraci  $0,3 \text{ ppm ClO}_2$ , druhá sada do roztoku o koncentraci  $3,0 \text{ ppm ClO}_2$ . Po 10 týdnech byly s oběma sadami membrán znovu provedeny kontrolní solné testy.

Ze zaznamenaných dat v průběhu všech solných testů (hmotnosti, vodivosti a pH roztoků, elektrické napětí a proud, čas) byly vyhodnoceny výkonové parametry elektrodialýzy při koncové vodivosti diluátu  $1,0 \text{ mS cm}^{-1}$  (viz tab. III). Lze konstatovat, že expozice membrán v roztoku  $\text{ClO}_2$  při použitých koncentracích nemá na odsolovací schopnost membrán žádný vliv.

Proudová účinnost  $\eta$  (%) byla vypočtena pomocí rovnic (2) a (3).

$$Q = \int_{t_0}^t I(t) dt \quad (2)$$

kde  $Q$  (C) je elektrický náboj,  $I$  (A) elektrický proud,  $t$  (s) čas.

$$\eta = \frac{v_c z_c F \Delta n}{NQ} \cdot 100 \quad (3)$$

kde  $v_c$  je stechiometrický koeficient kationtu ve sloučenině,  $z_c$  valence kationtu,  $F$  ( $\text{C mol}^{-1}$ ) Faradayova konstanta,  $\Delta n$  (mol) je množství sloučeniny transportované z diluátu do koncentrátu,  $N$  počet membránových párů v elektrodialyzačním modulu,  $Q$  (C) elektrický náboj.

Intenzita transportu soli ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )  $J$  ( $\text{kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) byla vypočítána na základě rovnice (4) a spotřeba elektrické energie  $E$  ( $\text{Wh kg}^{-1}$ ) na základě rovnice (5).

$$J = \frac{\Delta n}{MNwL\Delta t} \quad (4)$$

kde  $\Delta n$  (mol) je množství sloučeniny transportované z diluátu do koncentrátu,  $M$  ( $\text{kg mol}^{-1}$ ) molekulová hmotnost sloučeniny,  $N$  počet membránových párů v elektrodialyzačním modulu,  $w$  (m) efektivní šířka membrány,  $L$  (m) efektivní délka membrány,  $\Delta t$  (h) doba trvání testu.

$$E = \frac{UQM}{3600\Delta n} \quad (5)$$

kde  $U$  (V) je použité napětí,  $Q$  (C) elektrický náboj,  $M$  ( $\text{kg mol}^{-1}$ ) molekulová hmotnost sloučeniny,  $\Delta n$  (mol)

Tabulka III  
Solné testy – Výkonové parametry

Koncentrace ClO <sub>2</sub> [ppm]	Polarita	Před expozicí			Po expozici		
		$\eta$ [%]	$J$ [kg m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]	$E$ [Wh kg <sub>solí</sub> <sup>-1</sup> ]	$\eta$ [%]	$J$ [kg m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]	$E$ [Wh kg <sub>solí</sub> <sup>-1</sup> ]
0,3	pozitiv	95,5	0,374	395,3	93,9	0,346	402,0
	negativ	91,4	0,387	412,7	90,3	0,38,9	417,7
3,0	pozitiv	94,4	0,403	399,6	94,5	0,404	399,4
	negativ	92,6	0,382	407,3	91,1	0,416	414,4

množství sloučeniny transportované z diluátu do koncentráty.

### Závěr

Výsledky měření se dají shrnout do několika bodů:

- Ze závislosti úbytku koncentrace ClO<sub>2</sub> v čase lze odvodit, že pro krátkodobé (v řádu hodin) odstávce elektro-dialyzačního zařízení postačí k dezinfekci velmi nízká počáteční koncentrace ClO<sub>2</sub>, a to 0,2–0,3 ppm, což jsou koncentrace běžně používané k ošetření vody. Naopak při delších odstávkách (v řádu dní) je třeba použít vyšší počáteční koncentraci 2 ppm. Přesto po čtyřech dnech bude třeba roztok obnovit, aby byla zachována minimální koncova koncentrace 0,2 ppm. Vyšší počáteční koncentrace ClO<sub>2</sub> nad 3,5 ppm lze použít při šokové dezinfekci po opravdu dlouhé odstávce nebo po velké kontaminaci zařízení.
- U IM se specifický a plošný odpor mění v závislosti na čase pro všechny koncentrace ClO<sub>2</sub>. U CM-PES je trend klesající. Hodnoty permselectivit oscilují okolo hodnoty 92,5 %.
- U AM-PES i CM-PES došlo vlivem působení ClO<sub>2</sub> po dobu 10 týdnů k mírnému poklesu IEC.
- Porovnáním výsledků a odchylek měření tahových křivek je zřejmé, že nedochází k zásadním změnám v mechanických vlastnostech IM po expozici v roztocích ClO<sub>2</sub>.
- Na snímcích SEM neexponovaných a exponovaných (10 týdnů, 3 ppm ClO<sub>2</sub>) IM nejsou patrné žádné degradace ionexu ani pojiva.
- Lze konstatovat, že expozice membrán v roztoku ClO<sub>2</sub> při použitých koncentracích nemá na odsolovací schopnost IM žádný vliv.

Ze zhodnocení všech měření plyne, že k výraznější degradaci IM, která by se projevila skokovou změnou vlastností, nedošlo. Roztok ClO<sub>2</sub> je tedy možné využívat pro dezinfekci IM při chemickém čištění v procesu odsolování syrovátky.

*Práce byla řešena s využitím infrastruktury Membránového inovačního centra za finanční podpory Ministerstva zemědělství ČR v rámci projektu „Nové technologické postupy s využitím membránových procesů poskytující nové potravinářské produkty se zlepšenými nutričními a užitivatelskými vlastnostmi“, program KUS č. QJ 1510341.*

### Seznam symbolů a zkratk

AM	anionvýmenná membrána
CIP	chemické čištění (Cleaning In Place)
CM	kationvýmenná membrána
$E$	spotřeba elektrické energie na převod 1 g soli (Wh kg <sub>solí</sub> <sup>-1</sup> )
$\varepsilon$	relativní prodloužení (%)
$\eta$	účinnost (%)
IEC	iontovýmenná kapacita (mekv g <sup>-1</sup> )
IM	iontovýmenná membrána
$J$	intenzita transportu solí (kg m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )
PES	polyester
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
$\sigma$	maximální napětí do přetržení (MPa)

### LITERATURA

1. Ha E., Zemel M. B.: J. Nutr. Biochem. 14, 251 (2003).
2. Greiter M., Novalin S., Wendland M., Kulbe K. D., Fischer J.: J. Membr. Sci. 210, 91 (2002).
3. Šimová H., Kysela V., Černín A.: Desalin. Water Treat. 14, 170 (2010).
4. de Witt J. N.: *Lecturer's Handbook on Whey and Whey Products*. European Whey Products Association, Brussels 2001.
5. Casademont C., Sstat P., Ruiz B., Pourcelly G., Bazinet L.: J. Membr. Sci. 328, 238 (2009).
6. Bulejko P., Stránská E., Weinertová K.: J. Solid State Electrochem. 21, 111 (2017).
7. Simões M., Simões L. C., Vieira M. J.: LWT-Food Sci. Technol. 43, 573 (2010).
8. Garcia-Vasquez W., Ghalloussi R., Dammak L., Larchet C., Nikonenko V., Grande D.: J. Membr. Sci.

- 452, 104 (2014).
9. Schwartz T., Hoffmann S., Obst U.: *J. Appl. Microbiol.* 95, 591 (2003).
  10. FAO, WHO: Benefits and risks of the use of chlorine-containing disinfectants in food production and food processing: report of a joint FAO/WHO meeting, *Ann Arbor, USA, 27-30 May 2008*, Geneva 2009.
  11. Brenntag: *Technical data sheet Clorious2 Care* (Německo), Brenntag GmbH 2016.
  12. Gohil G. S., Shahi V. K., Rangarajan R.: *J. Membr. Sci.* 240, 211 (2004).
  13. Takagi R., Vasselbehagh M., Matsuyama M.: *J. Membr. Sci.* 470, 486 (2014).
  14. Stránská E.: *Desalin. Water Treat.* 56, 3220 (2015).
  15. Stránská E., Weinertová K., Neděla D., Křivčík J.: *Chem. Pap.* 72, 89 (2017).
  16. Stránská E., Neděla D.: *J. Ind. Text.* 2017, publikováno online <https://doi.org/10.1177/1528083717732075>.

**J. Ečer, E. Stránská, H. Fárová, and J. Gracías**  
(*MemBrain s.r.o., Stráž pod Ralskem*): **Long-Term Testing of the RALEX® Membranes in the Chlorine Dioxide Solution**

Electrodialysis is widely used for whey desalination. Cleaning-in-place (CIP) is required in order to remove fouling from the membranes and to eliminate microorganisms in the equipment. CIP usually consists of rinsing with cleaning agent solutions (e.g. NaOH and HNO<sub>3</sub>), which is not always effective enough for the microorganism control. In this case, additional disinfection steps may be necessary. Unfortunately, most of the disinfectants widely used in the food industry damage ion-exchange membranes. As ClO<sub>2</sub> appears to be a promising candidate, membranes were exposed to various concentrations of ClO<sub>2</sub> (0.15–3.0 ppm) for 10 weeks in order to evaluate its influence on membrane properties. Although there was a small decrease in ion exchange capacity after exposure to 3.0 ppm, there was no significant effect on membrane specific resistance, permselectivity or overall membrane performance in desalination tests.

Keywords: ion-exchange membranes, electrodialysis, chlorine dioxide