

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO – TECHNOLOGICKÁ

Využití elektrodialýzy nejen v průmyslových  
aplikacích

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2017

Martin Vacek

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

Využití elektrodialýzy nejen v průmyslových aplikacích

Bakalářská práce

AUTOR PRÁCE: Martin Vacek

VEDOUCÍ PRÁCE: doc. Ing. Martin Hájek, Ph.D.

2017

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2015/2016

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Martin Vacek**  
Osobní číslo: **C13325**  
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**  
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**  
Název tématu: **Využití elektrodialýzy nejen v průmyslových aplikacích**  
Zadávající katedra: **Katedra fyzikální chemie**

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

1. Popište princip elektromembránových procesů a možností jejich využití.
2. Detailněji přibližte elektrodialýzu a její využití jako separační metody.
3. Stručně shrňte vznik surového glycerolu a metody čištění.
4. Upravte surovou glycerolovou fázi čištěním pomocí chemických metod a elektrodialýzy.
5. Výsledky zhodnoťte.

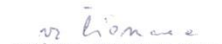
Rozsah grafických prací:  
Rozsah pracovní zprávy:  
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**  
Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Martin Hájek, Ph.D.**  
Katedra fyzikální chemie  
Konzultant bakalářské práce: **Ing. Tomáš Kotala**  
Membrain s.r.o., Stráž pod Ralskem  
Datum zadání bakalářské práce: **29. února 2016**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **3. července 2016**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.

  
prof. Ing. Jiří Málek, DrSc.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 29. února 2016

## **Prohlášení:**

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 11.7.2017

Martin Vacek

Na tomto místě bych rád poděkoval doc. Ing. Martinu Hájkovi, Ph.D. za jeho pomoc, cenné rady a odborné vedení mé bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat společnosti MemBrain s.r.o. za umožnění odborné stáže a Ing. Tomáši Kotalovi za dozor a pomoc při experimentální části mé bakalářské práce

## **ANOTACE**

Tato bakalářská práce je zaměřena na využití elektrodialýzy nejen v průmyslových aplikacích. Teoretická část popisuje elektromembránové separační a syntézní procesy, především elektrodialýzu v různých variantách a její využití. Experimentální část se zabývá vyčištěním odpadní glycerolové fáze po výrobě bionafty pomocí transesterifikace. Glycerolová fáze byla rozdělena a každá část chemicky předupravena jinou anorganickou kyselinou (byly použity kyseliny chlorovodíková a sírová). Následným použitím elektrodialýzy bylo dosaženo stupně odsolení téměř 98% pro obě kyseliny. Výsledným produktem je odsolený vodný roztok glycerolu bez dalších látek, který může být znovu požitý v chemickém průmyslu.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Elektromembránové procesy, elektrodialýza, iontově selektivní membrány, glycerolová fáze

## **TITL**

Use of electrodialysis not only in industrial processes

## **ANNOTATION**

This bachelor thesis is focused on the use of electrodialysis not only in industrial applications. The theoretical part describes electromembrane separation and synthesis processes, especially electrodialysis in various variants and their use. The experimental part deals with the purification of the waste glycerol phase after the production of biodiesel through the transesterification process. The glycerol phase is separated and each portion is chemically pre-treated with another inorganic. After electrodialysis, a degree of desalting of nearly 98% for neutralized glycerol phases was achieved. The resulting product is desalted glycerol with water without other substances that can be reused in the chemical industry.

## **KEYWORDS**

Electromembrane processes, electrodialysis, ion selective membranes, glycerol phase

## Obsah:

Úvod .....	10
1 Literární rešerše .....	11
1.1 Historie elektromembránových procesů .....	11
1.2 Membrány a jejich charakteristika.....	12
1.3 Rozdělení elektromembránových procesů .....	14
1.4 Popis elektromembránových procesů .....	14
1.4.1 Elektrodialýza .....	14
1.4.2 Elektrodeionizace .....	17
1.4.3 Elektroforéza .....	18
1.5 Aplikace elektromembránových procesů .....	19
1.5.1 Použití v úpravě a zpracování vod.....	19
1.5.2 Použití v potravinářském průmyslu.....	21
1.5.3 Použití při výrobě a čištění chemických látek .....	21
1.6 Transesterifikace .....	22
1.7 Vodivost elektrolytů .....	23
1.8 Index lomu.....	23
2 Experimentální část.....	24
2.1 Chemická předúprava .....	24
2.2 Elektrodialýza .....	24
2.2.1 Popis elektrodialyzéru.....	24
2.2.2 Pracovní postup.....	25
2.3 Analytické metody .....	25
3 Výsledky a diskuze.....	27
3.1 Chemické čištění .....	27
3.2 Elektrodialýza .....	27
4 Závěr.....	33
5 Seznam použité literatury .....	34



## Seznam obrázků

Obrázek 1: Princip elektrodialýzy .....	15
Obrázek 2: Princip elektrodeionizace .....	18
Obrázek 3: Princip kataforézního vylučování organického laku .....	19
Obrázek 4: Rovnice transesterifikace .....	22
Obrázek 5: Elektrodialyzační jednotka EDR-Z .....	25
Obrázek 6: Závislost pH a vodivosti v průběhu elektrodialýzy (HCl) .....	28
Obrázek 8: Závislost pH a vodivosti v průběhu elektrodialýzy (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) .....	28
Obrázek 9: Závislost proudové hustoty (I/A) na čase (t) (HCl) .....	29
Obrázek 10: Závislost proudové hustoty (I/A) na čase (t) (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) .....	30
Obrázek 11: Závislost vodivosti zředěných diluátu v průběhu elektrodialýzy.....	31

## Úvod

Jedním ze způsobu, jak zajistit trvale udržitelný rozvoj společnosti ve 21. století, je nahrazení velkých a energeticky náročných technologických zařízení a procesů menšími, a účinnějšími, které minimalizují dopad na životní prostředí a zajišťují vyšší kvalitu produktů. Aktuálnost tohoto tématu dokazuje stále větší využívání membránových a elektromembránových procesů.

Membránové procesy jsou vyvíjeny už od počátku 20. století. Od 60. let 20. století se poměrně rychle staly technologiemi využívanými v celé řadě průmyslových odvětví. Jedná se o moderní vysoce účinné separační metody založené na molekulárních vlastnostech oddělovaných látek. Základním cílem je dosažení dokonalého oddělení produktu od příměsí při co nejnižší spotřebě energie. [1]

Mezi hlavní výhody membránových procesů oproti klasickým postupům patří šetrný způsob zpracování suroviny bez výrazných teplotních změn, vysoká selektivita operací a menší spotřeba energie v porovnání s tepelnými operacemi, což poukazuje na ekologičnost těchto procesů.

Hlavní využití nacházejí membránové procesy při výrobě pitné vody odsolováním mořské vody, výrobě ultračisté vody, separaci plynů, dialýze, demineralizaci výrobků v chemickém a potravinářském průmyslu a dalších.

Důležitou částí fyzikální chemie a úzce související s membránovými technologiemi je obor elektrochemie. Elektrochemie se zabývá chemickými a fyzikálními rovnováhami a procesy v homogenních i nehomogenních taveninách a roztocích elektrolytů, v nichž částice alespoň jedné ze složek nesou elektrický náboj. Studuje tedy reakce, které probíhají na rozhraní mezi vodičem elektronů, kterými jsou elektrody kovové, polovodičové nebo grafitové a vodičem iontů, kterým je elektrolyt. Obecně lze říci, že elektrochemie se zabývá oxidačními a redukčními reakcemi. Elektrochemie zahrnuje nejen redoxní reakce, ale i pokovování nebo rezavění materiálů, chemické zdroje elektrického napětí, konverzi solární energie na elektrickou a životně důležitou fotosyntézu.

Glycerolová fáze vzniká jako vedlejší produkt při výrobě bionafty procesem transesterifikace. Složení závisí na typu a složení vstupních surovin (oleje, alkoholu), typu a množství katalyzátoru, intenzitě míchání, reakční teplotě a čase. Možnostmi čištění jsou vakuová destilace, adsorpce iontů, adsorpce pomocí aktivního uhlí a nebo elektrodialýza.

# 1 Literární rešerše

## 1.1 Historie elektromembránových procesů

Na konci 19. století popsal Wilhelm Ostwald poprvé proces elektrodialýzy s použitím polopropustných iontově selektivních membrán a definoval membránový potenciál jako potenciálový rozdíl vznikající na rozhraní mezi membránou a vodným roztokem iontů v důsledku rozdílné koncentrace iontů v membráně a v roztoku. Později toto tvrzení potvrdil irský chemik Frederick Donnan, který matematicky popsal koncentrační rovnováhu mezi iontově selektivní membránou a elektrolytem.

K prvnímu praktickému použití elektrodialýzy došlo někdy okolo roku 1910 při odstranění elektrolytu z koloidního roztoku za použití nenabitě membrány. Větší průmyslové využití elektrodialýzy přišlo ve 40. letech minulého století, kdy se podařilo vyrobit dostatečně selektivní syntetické membrány na bázi fenol-formaldehydových pryskyřic a později stabilnějších na bázi polystyrenu síťovaného divinylbenzenem. Tím se stala elektrodialýza významným technologickým procesem při odsolování a zakoncentrování roztoků a začala se využívat za použití membrán s heterogenní strukturou pro získávání pitné vody odsolováním vod braktických.

V roce 1979 přišla firma Ionics Inc. s reverzací elektrodialýzy, kdy dochází v daných intervalech k přepólování elektrod v elektrodialyzéru, což má za následek omezení tvorby sraženin solí na elektrodách a membránách, čímž se zvýší využitelnost elektrodialyzéru zkrácením doby jeho čištění.

V 70. letech minulého století nachází elektrodialýza značná uplatnění ve farmaceutickém a potravinářském průmyslu. Dále se v těchto letech objevují na trhu membrány na bázi perfluorovaných polymerů, které jsou vysoce stabilní a iontově selektivní a nacházejí uplatnění při elektrolýze solanky, při níž jsou výslednými produkty hydroxid sodný a chlor. Díky tomuto vynálezu se přestal v Japonsku vyrábět hydroxid sodný amalgámovým způsobem, který je značně neekologický z důvodu kontaminace oceánu rtuť.

V současné době nachází iontově selektivní membrány na bázi perfluorovaných polymerů značné využití v nízkoteplotních palivových článcích, kde slouží jako tuhý elektrolyt.

V roce 1976 byly vyvinuty bipolární membrány, které se skládají z katexové a anexové membrány s aktivní katalytickou mezivrstvou. Uplatnění našly při výrobě organických kyselin z jejích solí a úpravě pH bez použití chemikálií. [2]

## 1.2 Membrány a jejich charakteristika

Hlavní součástí každého elektromembránového procesu je membrána. Základním typem jsou membrány bipolární a iontově výměnné. Ty lze definovat jako selektivní bariéru umožňující výběrový transport iontů nebo molekul. Základní část membrány tvoří fólie zhotovená z měniče iontů, což je makromolekulární látka obsahující pevně vázané funkční skupiny, které jsou schopné ve vodném prostředí disociovat. Pro mobilní ionty je membrána permeabilní, neboli selektivně propustná.

Iontově selektivní membrány lze kategorizovat podle několika kritérií. Nejčastěji jsou rozlišovány podle typu funkční skupiny, druhu základního materiálu a struktury.

Podle typu funkční skupiny dělíme membrány do dvou základních skupin, na membrány kationtově selektivní a aniontově selektivní. Rozdělení je určeno typem funkční skupiny zabudované v membráně. Kationtově selektivní membrány obsahují ve své struktuře záporně nabitě funkční skupiny (např.  $COO^-$ ,  $SO_3^-$ ,  $PO_3^{2-}$ ,  $AsO_3^{2-}$ ), které umožňují průchod kladně nabitých částic membránou a zároveň brání transportu aniontů. Aniontově selektivní membrány obsahují kladně nabitě skupiny, nejčastěji kvartérní amoniové ( $NR_3^+$ , kde  $R$  je alkylová skupina nebo vodík), umožňující volný průchod záporně nabitým částicím a bránící průchodu kationtů. [3]

Funkční skupiny mají podstatný vliv na základní vlastnosti membrán, především jejich selektivitu a elektrický odpor. Nejvíce využívané iontově selektivní membrány obsahují sulfonové, karboxylové a kvarterní amoniové skupiny, které disociují v široké oblasti pH. Dalším typem obsahující kationtově i aniontově výměnné skupiny jsou bipolární membrány, které se skládají ze dvou vrstev membránového materiálu, kde každá vrstva obsahuje pouze jeden typ fixovaných funkčních skupin. Tyto vrstvy jsou k sobě spojeny lisováním nebo lepením. Mezi vrstvami vzniká přechodová zóna, která je velice úzká (2 až 5 nm). Tyto membrány nemají separační charakter, ale slouží jako zdroj iontů  $H^+$  a  $OH^-$ , čehož se využívá v elektrodialýze při přípravě kyselin a zásad z jejich příslušných solí.

Dalším hlediskem rozlišení iontově selektivních membrán je materiál použitý při jejich výrobě. Podle tohoto kritéria je dělíme na membrány z organických uhlíkatých polymerů, membrány z perfluorovaných polymerů, membrány z anorganických materiálů a hybridní membrány, které jsou tvořeny z anorganických iontově selektivních materiálů a organických polymerů.

Podle struktury a způsobu přípravy rozlišujeme membrány homogenní a heterogenní. Homogenní membrány vznikají zavedením funkčních skupin do polymerního filmu, který je připraven polymerací nebo polykondenzací příslušného monomeru. Jsou tedy tvořeny pouze iontovýměnným materiálem a neobsahují inertní polymerní nosiče. Nejčastěji se jedná o látky na bázi styrenových nebo vinylpyrimidinových kopolymerů síťovaných divinylbenzenem. Heterogenní membrány obsahují strukturu s mikroskopicky rozptýlenými částicemi s iontově výměnnými skupinami rozmístěnými v inertním polymerním nosiči. Pro dobrou účinnost těchto membrán je rozhodující rovnoměrné rozmístění iontovýměnných částic v inertním pojivu a jejich hmotnostní zastoupení, protože s rostoucím obsahem iontoměniče ztrácejí membrány vhodné mechanické vlastnosti a naopak při nízkém obsahu se zhoršuje elektrochemická kvalita membrán. Heterogenní membrány se připravují mechanickým zpracováním směsí, tj. lisováním a extruzí nebo litím z disperze iontově výměnných částic v roztoku nosného polymeru.

Mezi základní charakteristiky iontově výměnných membrán patří iontově výměnná kapacita, což je látkové množství vázaných nábojů na hmotnostní jednotku suché membrány. Iontově výměnná kapacita ovlivňuje všechny funkční i aplikační vlastnosti membrány a její určení je důležité pro transportní vlastnosti. Nejčastěji se stanovuje titračními metodami. Dalším fyzikálním parametrem jsou mechanické vlastnosti membrány. Zjišťují se deformační vlastnosti vyjádřené elastickou nebo plastickou deformací až do bodu přetržení a rozměrové charakteristiky, především tloušťka při bobtnání v rozpouštědle. Pro provozní charakteristiku membrán jsou podstatné chemické a elektrochemické vlastnosti, mezi které patří elektrický odpor membrány, iontová permselectivita, a transport neionogenních složek, tj. vody nebo neutrálních molekul. Permselectivita udává podíl elektrického náboje přeneseného protiionty z celkového přeneseného náboje. [4]

Na membrány používané v elektromembránových procesech jsou kladeny nároky v podobě velké selektivní permeability, nízkého elektrického odporu, dobrých mechanických vlastností a chemické stability. Tyto požadavky je velice obtížné splnit současně, neboť působí protichůdně. Dnes je přístup ve výrobě a výzkumu iontově selektivních membrán zaměřován na snižování energetické náročnosti a vlastnosti membrán jsou přizpůsobovány typu procesu a jeho optimalizaci. [5]

### 1.3 Rozdělení elektromembránových procesů

Elektromembránové procesy představují významnou část membránových procesů a lze je rozdělit na elektromembránové separační procesy, elektromembránové syntézní procesy a elektromembránové systémy pro konverzi energie. U všech elektromembránových procesů je hnací silou transportu složek gradient elektrického potenciálu aplikovaný v systému s bipolárními nebo iontově selektivními membránami. [2]

**Elektromembránové separační procesy** jsou procesy, které využívají iontově selektivních membrán k transportu iontů z jedné kapalně fáze elektrolytu do druhé. Mezi tyto procesy řadíme elektrodialýzu, elektrodialýzu s reverzací polarity elektrod, elektrodialýzu pro koncentrování roztoků a elektrodeionizaci. Všechny tyto procesy slouží ke koncentrování elektrolytů v roztocích, demineralizaci roztoků a separaci elektrolytů od neelektrolytů.

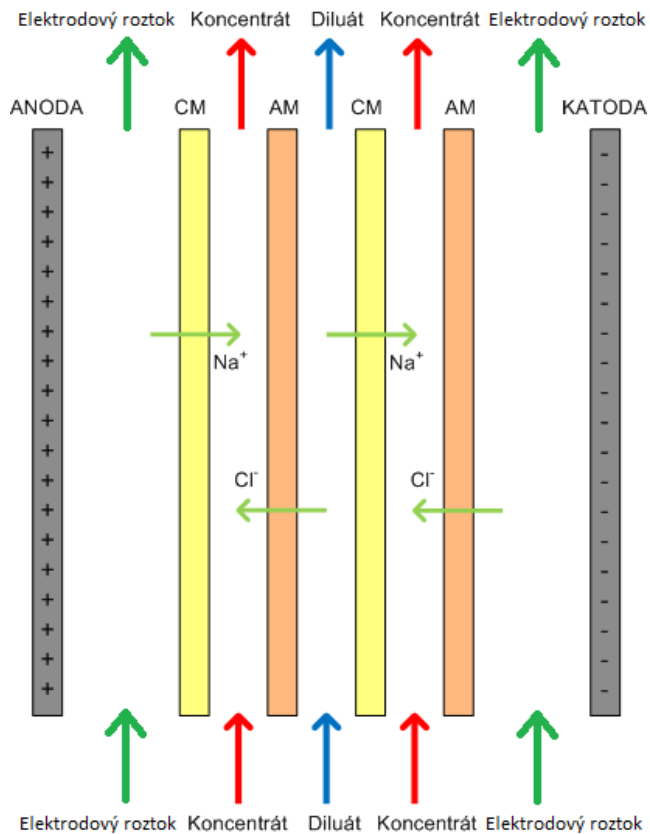
**Elektromembránové syntézní procesy** jsou procesy, které kombinují principy elektromembránových separačních procesů s chemickou nebo elektrochemickou reakcí, jakou je štěpení vody v bipolárních membránách nebo iontová výměna. Patří sem elektrodialýza pro iontovou záměnu, elektrodialýza s bipolárními membránami, membránová elektrolýza a elektroforéza.

**Elektromembránové systémy pro konverzi energie** jsou systémy, kam patří palivové články, průtočné baterie s iontově selektivní membránou a membránové superkondenzátory, které jsou schopny přeměňovat chemickou energii na energii elektrickou.

### 1.4 Popis elektromembránových procesů

#### 1.4.1 Elektrodialýza

Elektrodialýza je elektromembránový separační proces, kde hnací silou je stejnosměrné napětí vložené na elektrody, které vyvolá stejnosměrný elektrický proud, který má za následek pohyb elektrolytu přes iontově selektivní membrány. Tento proces se realizuje v zařízení nazvaném elektrodialyzér, znázorněném na obrázku 1. [2]



Obrázek 1: Princip elektrodivlyzy

Elektrodivlyzér je tvořen stahovacími deskami se dvěma elektrodami, mezi nimiž je umístěn membránový svazek tvořen membránovými páry, které jsou tvořeny pravidelně se střídajícími kationtově selektivními membránami, aniontově selektivními membránami a rozdělovači. Vzniknou tak dva druhy průtočných komor. Průtočné komory ohraničené na straně anody aniontově selektivní membránou a na straně katody kation selektivní membránou jsou diluátové komory, ve kterých dochází k ochuzování cirkulujícího roztoku. Druhým druhem průtočných komor jsou komory koncentrátové, které jsou na straně anody tvořeny kationtově selektivní membránou a na straně katody anion selektivní membránou. V koncentrátových komorách dochází k zakoncentrování roztoku. Od těchto dvou hlavních proudů jsou odděleny elektrodivné komory, kterými protéká elektrodivný roztok. Ten má za úkol odvádět plyny vznikající při elektrodivných reakcích. Jako elektrodivný roztok se nejčastěji používá elektrochemicky inertní vodný roztok síranu nebo dusičnanu sodného. Hodnota pH elektrodivného roztoku se obvykle udržuje v kyselé oblasti z důvodu eliminace vylučování nerozpustných anorganických látek na katodě.

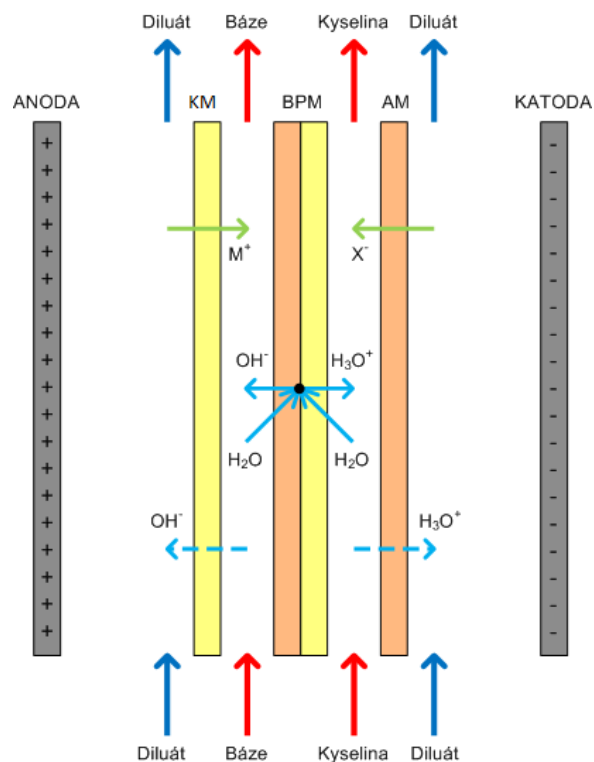
Proces, který nazýváme elektrodialýza s reverzací polarity elektrod využívá v pravidelných intervalech (15 až 60 minut) změny polarity elektrod, čímž se podstatně zvyšuje životnost a odolnost membrán vůči zanášení anorganickými a organickými látkami a mikroorganismy.

Při elektrodialýze je rychlost separace elektrolytu omezená, proto jsou zde velké nároky na plochu iontově selektivních membrán. Procesní kapacita elektrodialyzéru je dána počtem membránových párů. Maximální počet membránových párů je omezen technickými vlastnostmi použitých komponent, konstrukcí elektrodialyzéru a zdrojem napětí. V současné době jsou největší průmyslové elektrodialyzéry tvořeny až 1000 membránovými páry.

Jedním z hlavních parametrů hodnocení výkonu elektrodialýzy je stupeň odsolení ( $\varphi$ ). Můžeme jej napsat rovnicí (1), ve které je definovaný pomocí specifické vodivosti diluátového proudu na konci elektrodialýzy ( $\kappa_{t=konec}$ ) děleného specifickou počáteční vodivostí elektrolytu ( $\kappa_{t=0}$ ). Výsledek je uváděn v procentech.

$$\varphi = \left(1 - \frac{\kappa_{t=konec}}{\kappa_{t=0}}\right) \cdot 100 [\%] \quad (1)$$

### Elektrodialýza s bipolárními membránami



Obrázek 2: Elektrodialýza s bipolární membránou



Při použití procesu elektrodialýzy s bipolární membránou nemá membrána funkci selektivní bariéry, ale slouží ke štěpení vody na ionty  $H^+$  a  $OH^-$ . Toho lze využít v procesu tříokruhového nebo dvouokruhového uspořádání. [6]

Elektrolýza pro iontovou záměnu

V těchto procesech nacházejí uplatnění elektrodialyzéry, které neobsahují standardní strukturu membránového svazku, ale přitom používají stejné mechanismy přenosu hmoty. Tyto elektrodialyzéry mohou zpracovávané roztoky nejen odsolovat nebo koncentrovat, ale i měnit jejich chemickou podstatu. [7]

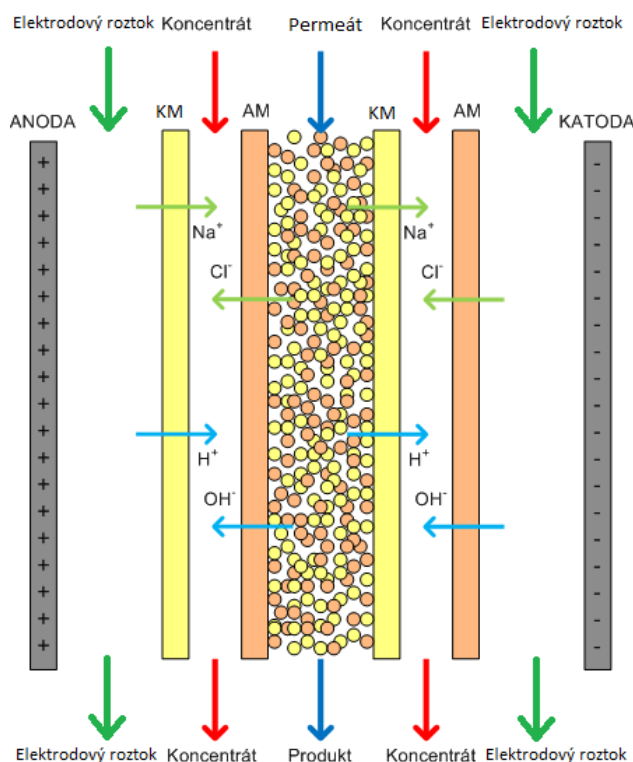
Jedná se o zařízení, v nichž je membránový svazek tvořen jen jedním druhem iontově selektivních membrán. V tomto případě nedochází k odsolování ani koncentrování, ale zařízení funguje jako kontinuální měnič iontů, čehož lze využít při stabilizaci pH ovocných džusů, kde dochází k odstraňování kyseliny citrónové nebo při změkčování vody.

V dalších typech zařízení se umísťují kationtově i aniontově selektivní membrány do svazků, ale vedle diluátu a koncentrátu zde nepravidelným střídáním párů dochází k vytvoření třetího proudu, ve kterém dochází pouze k iontové výměně. Toho principu lze využít ve farmaceutickém průmyslu k výrobě léčiv.

Dalším zařízením může být elektrodialyzér se standardním uspořádáním, který pracuje se dvěma koncentráty a dvěma diluáty. V takovémto zařízení lze provádět podvojnou záměnu.

#### 1.4.2 Elektrodeionizace

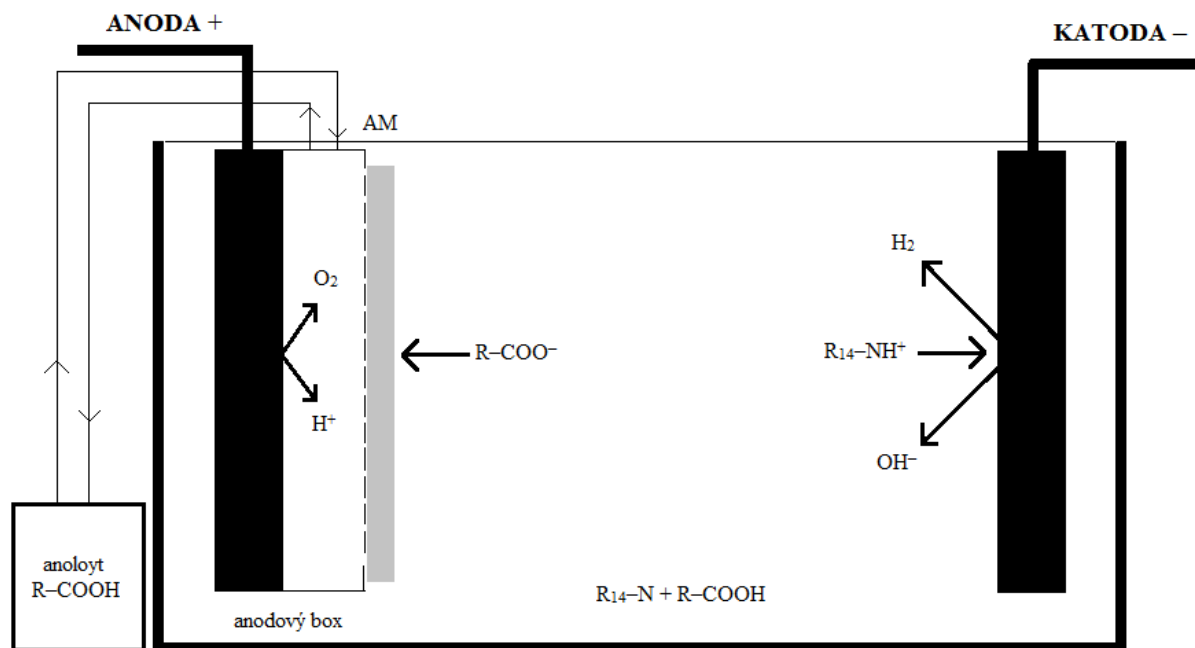
Jedná se o hybridní separační proces kombinující elektrodialýzu s ionexy. Zařízením pro technickou realizaci procesu je elektrodeionizační modul, který má uspořádání membránových svazků stejné jako modul elektrodialyzační, ale diluátové komory jsou vyplněny směsným ložem ionexu, tj. směsí katexu a anexu v určitém poměru. Přítomnost ionexu koncentruje procházející ionty a výrazně zvyšuje vodivost v diluátových komorách. Zároveň s odsolením dochází k disociaci vody na ionty, které rovněž migrují v elektrickém poli a kontinuálně udržují částice katexu v  $H^+$  a částice anexu  $OH^-$  formě. Díky tomu lze dosáhnout takového stupně odsolení, že výstupní voda vykazuje vodivost nižší než  $0,1 \mu S \cdot cm^{-1}$ . [10]



Obrázek 2: Princip elektrodeionizace

#### 1.4.3 Elektroforéza

Membránová technologie, kde za použití iontově selektivních membrán v elektrickém poli je nanášena tenká vrstva organických povlaků jako antikoroziční ochrana kovových předmětů. Podle toho, jestli je polymer v kationtové či aniontové formě rozlišujeme kataforézu a anaforézu. V současné době dominuje používání kataforézní technologie, která patří k nejkvalitnějším antikorozičním ochranám. Nanášení se provádí výhradně ponorovým způsobem. K realizaci této technologie je potřeba splnit základní podmínky. Organická pryskyřice musí být ve vodném roztoku ve formě iontů, lakovaný předmět, jenž zastává elektrodu, elektricky vodivý a teplotně odolný. Lakovací lázeň tvoří vlastní barva ve formě iontu, protiontem je u kataforézy nejčastěji acetát. Po vložení stejnosměrného napětí, které se pohybuje od 150 do 350 V dochází ve vodní lázni ke dvěma dějům. Prvním je migrace iontů k příslušným elektrodám, tedy kationt putuje ke katodě a aniont k anodě a druhým dějem dochází k elektrolýze vody, kde na katodě vzniká plynný vodík a na anodě plynný kyslík. Zásadní význam mají iontově selektivní membrány pro zajištění stability pH vodní lázně. Po nanášení polymeru následuje jeho zesílení ve vypalovací peci. [2]



Obrázek 3: Princip kataforézního vylučování organického laku

## 1.5 Aplikace elektromembránových procesů

Elektromembránové procesy mají nezanedbatelnou roli v řadě průmyslových odvětví: Jedná se především o odvětví spojená s úpravou a zpracováním vody, potravinářství a výrobu chemických látek. Největšího aplikačního významu dosahují procesy elektrodialýzy a elektrodeionizace, především v integrovaných technologiích v kombinaci s klasickými separačními a syntézními procesy (filtrací, odstřed'ováním, odpařováním apod.).

### 1.5.1 Použití v úpravě a zpracování vod

Největší aplikační uplatnění v tomto odvětví má elektrodialýza, která se používá jako samostatný separační proces, nebo jako součást integrovaných technologií zejména v oblastech odsolování vod a koncentrování roztoků. V oblasti úpravy vody na vodu speciální má velký význam proces elektrodeionizace, který nahrazuje starší technologie. Předúpravou před vlastními procesy je zejména písková filtrace, která se někdy pojišťuje použitím svíčkových filtrů. [8]

## **Odsolování povrchových, komunálních a braktických vod**

Vody zasolené nad stanovené limity pitné nebo závlahové vody se odsolují samostatným procesem elektrodialýzy. Pro odsolování vod s vyšší vstupní koncentrací rozpuštěných látek, kterým nejčastěji odpovídají komunální odpadní nebo braktické vody, se nejvíce osvědčila elektrodialýza s reverzací polarity elektrod. Dále se technologie elektrodialýzy s polarizací elektrod používá v kombinaci s reverzní osmózou pro účely přípravy užitkové vody z braktických vod, odstraňování dusičnanů z pitné vody, přípravě kotelní vody a přípravě vody pro chladicí okruhy a věže.

## **Koncentrování roztoků**

Častým požadavkem průmyslu je koncentrování roztoků elektrolytů z důvodu lepší technologické využitelnosti. Konkrétním příkladem je výroba hnojiv, získávání soli z mořské vody nebo snižování objemu odpadních vod. Využití zde nachází proces elektrodialýzy, který sice není ve většině případů schopen zakoncentrovat roztoky na průmyslově využitelnou úroveň, ale významně sníží objem vody, kterou je následně energeticky snazší odpařit.

Koncentrování roztoků elektrolytů procesem elektrodialýzy má své limity, které lze rozdělit do dvou oblastí. První oblast limitací se týká složení zpracovávaného roztoku, který omezuje velké koncentrování z důvodu překročení součinu rozpustnosti složek v koncentrátovém proudu. Řešení tohoto problému je předúprava zpracovávaného roztoku jako změkčování, úprava pH a odstranění málo rozpustných složek. Druhá oblast souvisí s vlastním elektrodialyzérem a jeho izolační odolností proti destrukčním projevům ztrátových proudů, které jsou významné v oblasti velkého koncentračního spádu mezi koncentrátem a diluátem. Tyto problémy byly vyřešeny v Japonsku, kde se proces elektrodialýzy využívá ve velkém k získávání soli z mořské vody. Výsledkem byl elektrodialyzér-koncentrátor s nízkoprůtočnými koncentrovými komorami nebo neprůtočnými koncentrátovými komorami s individuálním odvodem koncentrátu. V tomto konstrukčním uspořádání se koncentrát vytváří výhradně elektroosmotickým transportem vody iontově selektivními membránami společně s chloridem sodným.

Dalším příkladem koncentrace roztoků je použití procesu elektrodialýzy pro iontovou záměnu při zpracování roztoků obsahujících  $CaSO_4$ , který se při přesycení sráží na  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ . Řešením je čtyřokruhový elektrodialyzér, kde probíhá přeměna  $CaSO_4$  na dobře rozpustné

$Na_2SO_4$  a  $CaCl_2$ . Následným smísením obou koncentrátových proudů mimo elektrodialyzér dochází k vysrážení  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , který poté lze skladovat v pevném stavu.

### Úprava vody na vodu speciální a ultračistou

Na vodu využívanou pro parní kotle a v energetice jsou kladeny vysoké požadavky na čistotu a kvalitu, které odpovídají ultračisté vodě. Jedná se především o malé hodnoty vodivosti, maximálně  $0,2 \mu S \cdot cm^{-1}$ , obsahu  $CO_2$ ,  $SiO_2$  a dalších složek. Pro přípravu velmi čisté vody v průmyslovém měřítku jsou dodnes používané ionexové technologie, jejichž hlavní nevýhodou je nekontinuální provoz z důvodu regenerace kolony. Především z tohoto důvodu dnes nacházejí uplatnění tlakové membránové procesy, zejména reverzní osmóza a mikrofiltrace. Z elektromembránových procesů pak elektrodialýza s reverzací polarity elektrod a elektrodeionizace. Výhodná je kombinace procesů reverzní osmózy a elektrodeionizace, která pracuje kontinuálně bez potřeby regenerace. Výsledkem je velmi čistá voda s rezistivitou 5 až  $18 M\Omega \cdot cm$  a při dvoustupňovém zpracování reverzní osmózou tento systém produkuje vodu s rezistivitou v rozmezí 16 až  $18 M\Omega \cdot cm$ , což odpovídá vodivosti  $16 - 18 \cdot 10^{-6} S \cdot cm^{-1}$ .

#### 1.5.2 Použití v potravinářském průmyslu

Uplatnění v potravinářství nachází zejména elektrodialýza a to v několika variantách. V mlékárenství se využívá elektrodialýza s reverzací polarity elektrod pro demineralizaci mléčné syrovátky a odstředěného mléka. Odstranění zbytkových solí ze zakonzentrované syrovátky je možné provést elektrodialýzou s bipolárními membránami, kde výsledkem je odtučněné mléko s obsahem tuku 0,2%. [9]

Ve vinařství se využívá procesu elektrodialýzy ke stabilizaci vinanových solí ve víně. Došlo tak k nahrazení tradičních technik stabilizace a výraznému snížení provozních nákladů. Před vlastní stabilizací je nutné víno odsolit. Proces elektrodialýzy není použitelný pro všechny druhy vín, neboť při vyšších stupních odsolení negativně ovlivňuje organoleptické vlastnosti.

Další aplikací elektromembránových procesů pro velmi přesnou úpravu kyselosti vín, moštů a ovocných džusů je elektrodialýza s bipolárními membránami. Velikou výhodou je zachování barvy a chuti při procesu elektrodialýzy.

#### 1.5.3 Použití při výrobě a čištění chemických látek

Při výrobě organických a anorganických kyselin a zásad z vlastních solí nachází uplatnění proces elektrodialýzy s bipolárními membránami. Technologie elektrodialýzy s bipolárními

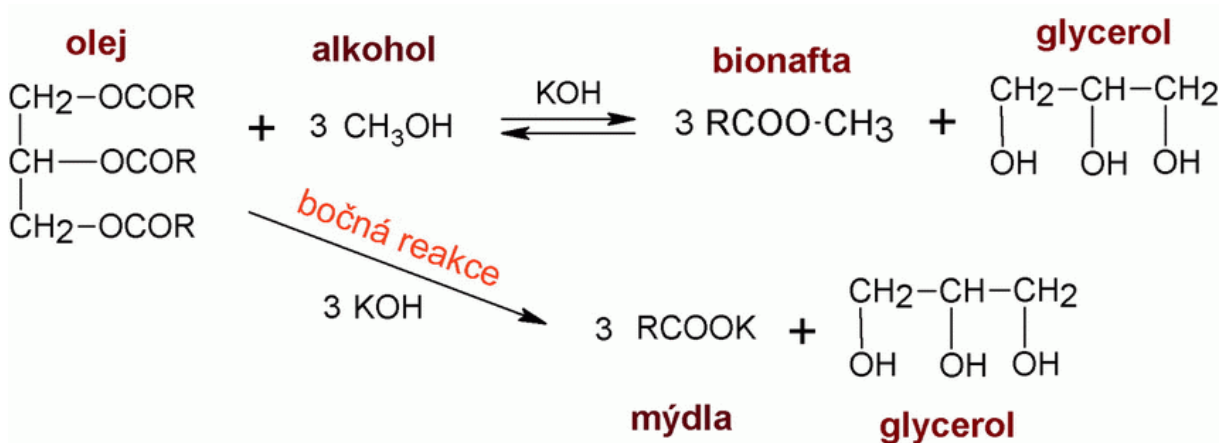
membránami se využívá k výrobě kyseliny mléčné, jantarové, mravenčí, octové, salicylové, citronové a dalších, které mají široké využití v potravinářském, kosmetickém a farmaceutickém průmyslu. Z anorganických sloučenin to jsou především kyseliny chlorovodíková, fluorovodíková, sírová a fosforečná a ze zásad hydroxid sodný. [11]

Pro čištění látek na základě separace elektrolyt-neelektrolyt se využívá elektrodialýza. Příkladem může být odpadní glycerolová fáze po výrobě bionafty, která obsahuje látky s polárním i nepolárním charakterem. Většinou se jedná organické soli, zbytky po katalyzátoru, kterými jsou anorganické soli, vodu, alkohol, glyceridy a barviva. Typickým provozním režimem této technologie je vsádkové uspořádání. [12]

### 1.6 Transesterifikace

Glycerolová fáze nejčastěji vzniká při výrobě bionafty. Bionafta je přírodní palivo pro vznětové motory na bázi methylestrů nasycených a nenasycených kyselin vznikajících procesem transesterifikace. [13]

Transesterifikace je reakce rostlinného oleje s nižším alkoholem za bazické katalýzy. Jedná se o systém vratných následných reakcí, kdy triglycerid zreaguje na diglycerid, který následně přechází na monoglycerid a poté na glycerol. V každé reakci vzniká ester, schéma reakce znázorňuje obrázek 4.



Obrázek 4: Rovnice transesterifikace

Glycerolová fáze má vyšší hustotu než bionafta. Přesné složení glycerolové fáze závisí na způsobu výroby bionafty. Obvykle obsahuje glycerol (30 až 60% hmotnostních), organické soli vznikající bočnou reakcí (mýdla), anorganické soli (zbytky katalyzátoru), vodu (1 až 15% hmotnostních), alkohol, glyceridy a barviva. [14]

## 1.7 Vodivost elektrolytů

Hlavním parametrem hodnotící výsledek elektrodialýzy je stupeň odsolení, který souvisí s měrnou vodivostí roztoků a proto se v krátkosti o vodivosti elektrolytů zmíním.

Vodivost elektrolytu je závislá na koncentraci, které je přímo úměrná. Specifická, neboli měrná vodivost je fyzikální, aditivní veličina, která popisuje schopnost látky vést elektrický proud. Značí se malým řeckým písmenem  $\kappa$ , základní jednotkou je  $S \cdot m^{-1}$  a je definována jako převrácená hodnota specifického odporu ( $\rho$ ).

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (2)$$

Specifická vodivost se měří přístrojem nazývaným konduktometr s vodivostní celou. Tato vodivost nezávisí na rozměrech vodiče ani na velikosti měrné cely, ale pouze na koncentraci iontů a teplotě. [15]

## 1.8 Index lomu

K vyhodnocení obsahu glycerolu ve vodných roztocích po elektrodialýze byla jako jedna z metod použita refraktometrie, která je založena na měření indexu lomu.

Index lomu světla, je poměr rychlosti světla ve dvou optických prostředích. Je to bezrozměrná veličina charakteristická pro danou dvojici prostředí a pro danou frekvenci. Podle toho, s čím porovnáváme rychlost světla v daném prostředí, rozlišujeme absolutní a relativní index lomu. Absolutní index lomu je definován jako poměr rychlosti světla ve vakuu ( $c$ ) a v daném prostředí ( $v$ ) podle rovnice (3).

$$n = \frac{c}{v} \quad (3)$$

Relativní index lomu je dán jako absolutních indexů lomů ve dvou prostředích, mezi kterými světlo prochází. Na rozhraní opticky různých prostředí dochází k lomu světla podle Snellova zákona, který lze slovně vyjádřit jako poměr sinů úhlů dopadu a lomu je pro dvě různá prostředí konstantní a je roven poměru rychlosti vlnění v daných prostředích. Index lomu závisí na vlnové délce a teplotě měřené látky. Se vzrůstající teplotou se index lomu zmenšuje, proto se uvádí teplota, při které bylo měření provedeno. Přístroj k měření kapalin se nazývá refraktometr, jehož podstatou je zjištění mezního úhlu lomu při vlnové délce sodíkové výbojky (589 nm). Refraktometrií se určuje index lomu látky a její čistota. [16]

## 2 Experimentální část

Aby mohla být surová glycerolová fáze od společnosti Preol a.s. přečištěna elektrodialýzou, bylo třeba odstranit vyšší mastné kyseliny, mýdla, estery a další látky, které by zanášely iontově selektivní membrány. Nejprve byla glycerolová fáze rozdělena na dvě části, poté byla každá část chemicky předupravena kyselinami chlorovodíkovou a sírovou z důvodu odstranění nežádoucích alkalických látek z glycerolových fází. Takto upravené roztoky byly rozděleny na čtyři díly a bylo tedy provedeno celkem osm experimentů za shodných podmínek, aby byl získán dostatečný počet dat.

### 2.1 Chemická předúprava

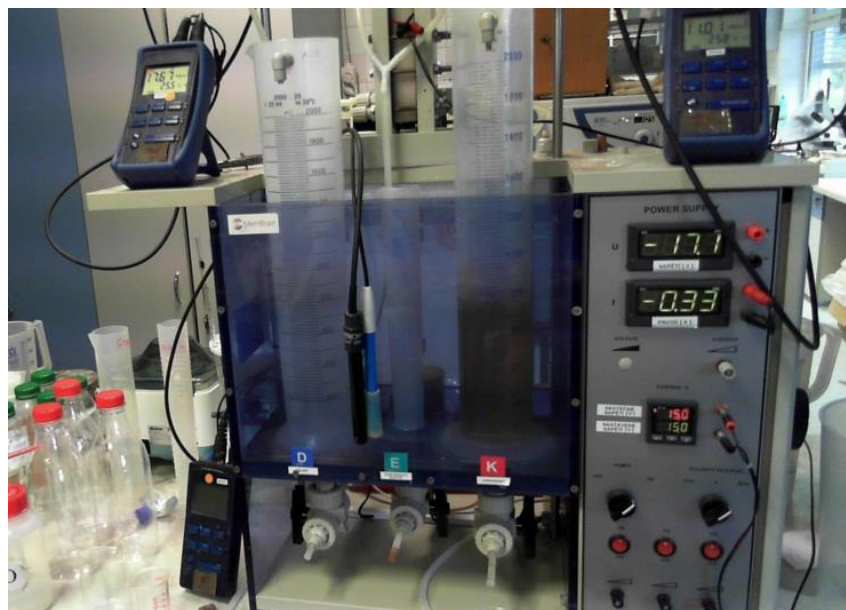
Glycerolová fáze byla rozdělena na dvě části. První byla neutralizována koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou o koncentraci 36% hmotnostních a druhá kyselinou sírovou o koncentraci 98% hmotnostních. Kyselina byla přidávána do glycerolové fáze o hmotnosti 2,5 kg za stálého míchání a teplotě udržované na 40°C po dobu půl hodiny, kdy došlo k ustálení pH na přibližnou hodnotu 6. Zneutralizovaná reakční směs byla nalita do dělicí nálevky, kde po dobu jedné a půl hodiny došlo k oddělení organické fáze obsahující vyšší mastné kyseliny a glycerolové fáze obsahující sůl kyseliny chlorovodíkové. Odseparovaná glycerolová fáze byla převedena do kádinky a k ní bylo přidáno 5 gramů aktivního uhlí z důvodu odstranění zabarvení glycerolu organickými barvivy a dalšími komponentami, které by zanášely iontově selektivní membrány. Roztok byl následně zahřát na 60°C a zfiltrován přes papírový skládaný filtr. Nakonec byl čirý roztok zředěn demineralizovanou vodou (1:1) a použit jako vstupní zdroj pro elektrodialýzu. Celý postup byl opakován za stejných podmínek pro kyselinu sírovou.

### 2.2 Elektrodialýza

#### 2.2.1 Popis elektrodialyzéru

Vlastní elektrodialýza byla provedena na laboratorním jednotce EDR-Z. Jednotka byla vybavena deskovým elektrodialyzačním modulem, který obsahoval 10 párů heterogenních membrán RALEX-PES, v uspořádání 11 kationselektivních a 10 anionselektivních membrán. Efektivní plocha každé membrány byla 64 cm<sup>2</sup>. Dále jednotka obsahuje zdroj stejnosměrného napětí (3 A, 30 V), který se dá nastavovat dle potřeby. Hydraulická část obsahuje 3 cirkulační okruhy (diluát, koncentrát a elektrodový roztok), kde každý má svou nádrž, potrubní systém, odstředivé čerpadlo, měřící cely pro pH a vodivostní sondy. Jednotka pracuje ve vsádkovém režimu.





Obrázek 5: Elektrodialyzační jednotka EDR-Z

### 2.2.2 Pracovní postup

Předem upravená glycerolová fáze po přidavku kyseliny byla rozdělena na čtyři díly po 500 ml, které byly použity na čtyři experimenty. Vstupem do každého experimentu byl jako diluát použit zředěný roztok glycerolové fáze s demineralizovanou vodou v poměru 1:1. Koncentrát byl tvořen 500 ml demineralizované vody a elektrodový roztok tvořil vodný roztok dusičnanu sodného o koncentraci 10 gramů na litr. Průtok všech tří proudů byl nastaven shodně na 60 litrů za hodinu. Elektrodialyzační jednotka pracovala v pozitivním režimu při stálé teplotě 25 °C, elektrickém napětí 15 V po dobu 90 minut, kdy proud poklesl na hodnotu 0,15 A. Na začátku elektrodialýzy a poté každých 15 minut byly odečteny údaje celkového napětí a proudu. U koncentrátu a diluátu byly odečítány hodnoty vodivosti, teploty a pH. Po dokončení experimentu byly roztoky zváženy, změřena hustota a u diluátu naměřeny °Brix.

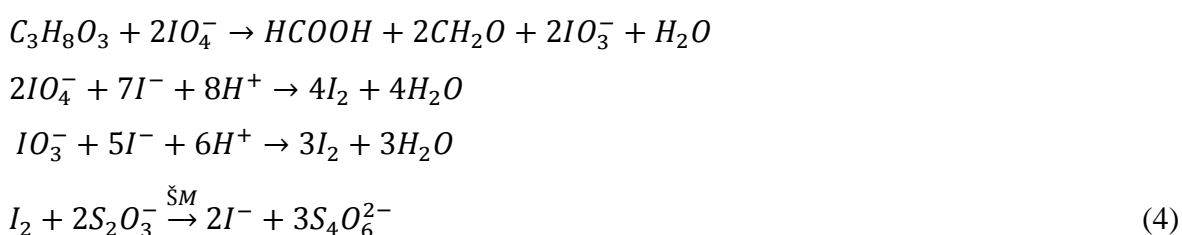
### 2.3 Analytické metody

Vodivost a pH byly stanoveny v průběhu elektrodialýzy pomocí multimetru WTW pH / Cond 340i. Celkový obsah pevných rozpuštěných látek ve zředěném roztoku byl naměřen pomocí digitálního refraktometru na víno, který byl zkalibrován na glycerol. Obsah glycerolu byl stanoven u vstupních zředěných roztoků a výstupních roztoků diluátu refraktometricky a zpětnou titrací. Ve všech roztocích byla stanovena voda metodou titrace Karl-Fischer s biamperometrickou indikací bodu ekvivalence za použití automatického titrátoru.

## Stanovení glycerolu

Glycerol byl stanoven dvěma metodami. První byla titrační, kde stanovení glycerolu je založeno na nepřímé jodometrické titraci. K roztoku glycerolu byl přidán přebytek jodistanu sodného v 80% kyselině octové. První reakcí vzniká kyselina jodičná, která je v druhé reakci zredukována přidavkem jodidu draselného na elementární jod. Po 30 minutovém stání byl roztok titrován thiosíranem sodným na indikátor škrobový maz. Z rozdílu spotřeb na vzorek a slepý vzorek byl vypočítán obsah glycerolu v roztoku.

Rovnice popisující nepřímé stanovení:

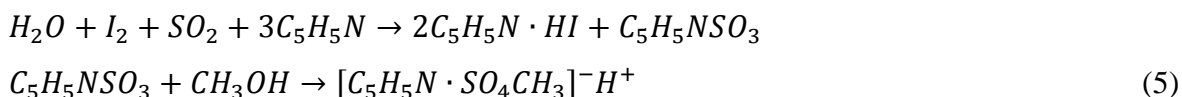


Druhou použitou metodou bylo refraktometrické stanovení obsahu glycerolu ve vzorku provedené kalibrační metodou.

## Stanovení vody

Stanovení vody bylo provedeno titrací podle Karl-Fischera s biamperometrickou indikací bodu ekvivalence. Metoda je založena na reakci vody s titračním činidlem, které je složeno z jodu a oxidu siřičitého rozpuštěného v bezvodém methanolu a pyridinu, ve vhodném nevodném prostředí. Jedná se o jodometrickou titraci indikovanou dvěma polarizovatelnými platinovými elektrodami.

Reakci lze zapsat rovnicemi:



Po diferenčním navážení vzorku byla spuštěna automatická titrace. Přístroj po určení bodu ekvivalence vypočítal obsah vody ve vzorku.

### 3 Výsledky a diskuze

#### 3.1 Chemické čištění

Přídavkem silných kyselin došlo k neutralizaci zbytků katalyzátoru a mýdel z transesterifikace, ze kterých vznikly vyšší mastné kyseliny a soli silných kyselin. Následně přešly vyšší mastné kyseliny z glycerolové fáze při separaci v děličce do horní organické fáze. Vzniklé soli zůstaly ve spodní glycerolové fázi, která byla následně zbavena organických barviv přídavkem aktivního uhlí a filtrací. Výstupem z chemické předúpravy byl čirý vodný roztok glycerolu s obsahem solí, který byl použit jako vstupní proud elektrodialýzy.

#### 3.2 Elektrodialýza

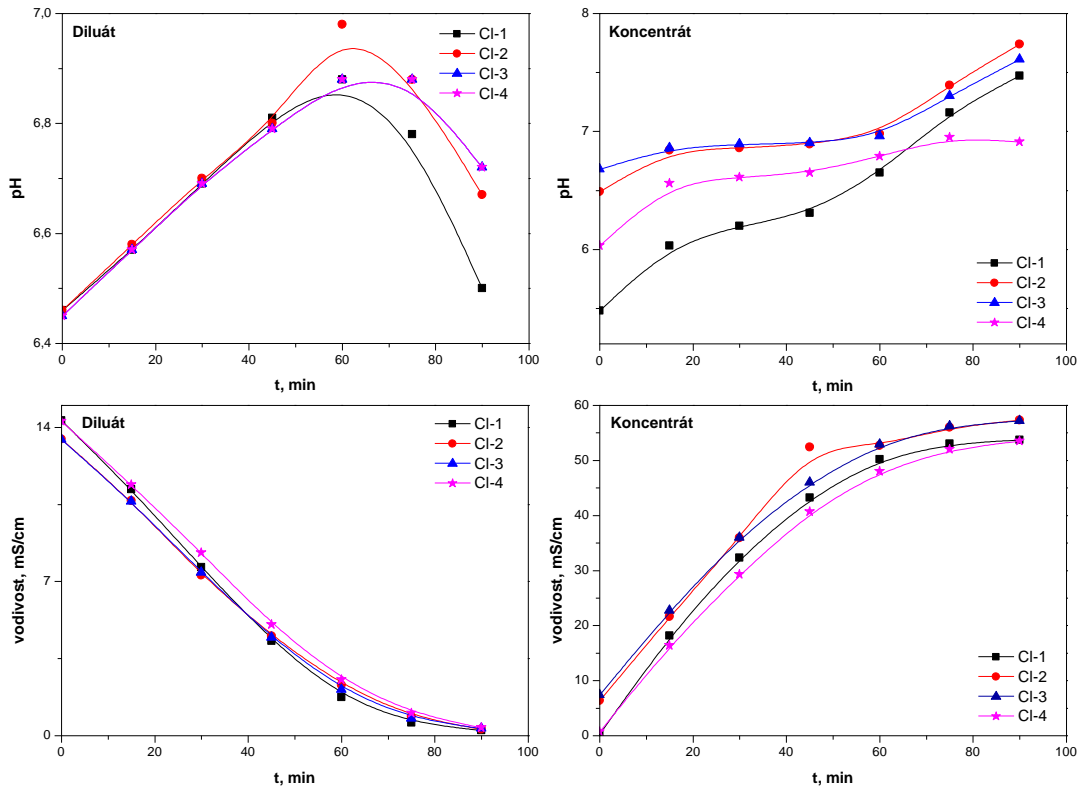
Během vlastní elektrodialýzy byly měřeny hodnoty pH a vodivosti koncentrátových a diluátových proudů, které byly následně zpracovány do grafů. Dále byl z hodnot vodivosti vypočítán stupeň odsolení. Po elektrodialýze byla stanovena výsledná koncentrace glycerolu v roztocích titračním a refraktometrickým stanovením. Voda byla stanovena metodou Karl-Fischer. Z hmotnosti roztoků diluátů byla vypočítána kapacita elektrodialýzy.

#### **Vodivost a pH**

Z naměřených hodnot pH a vodivosti během experimentů byly sestaveny grafy popisující průběh elektrodialýzy pro koncentráty a diluáty přečištěných glycerolových fází neutralizovaných kyselinou chlorovodíkovou a sírovou. Experimenty pro kyselinu chlorovodíkovou jsou značeny Cl a číslem pořadí ve kterém byly provedeny, pro kyselinu sírovou bylo použito označení S. Na obrázcích 6 a 7 je vidět závislost vodivosti a pH na čase.

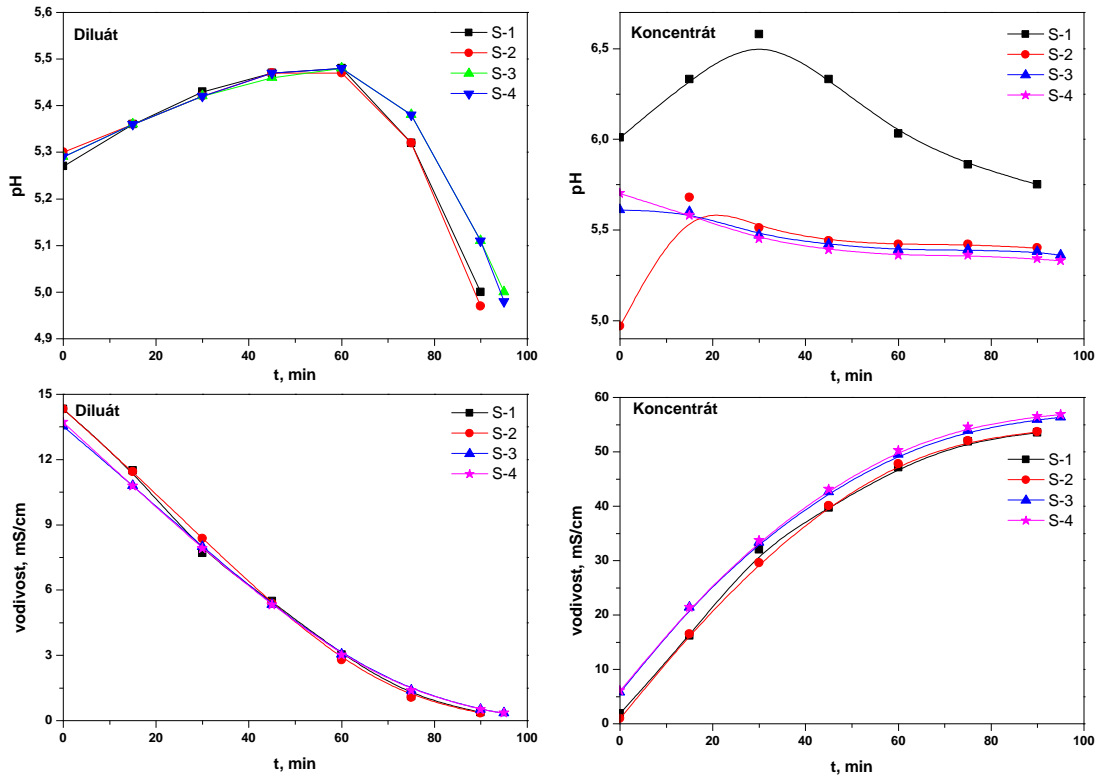
Z grafů (HCl) je patrné, že všechny čtyři experimenty byly prováděny analogicky. Rozsah pH byl po celou dobu elektrodialýzy v mírně kyselém prostředí. V proudu diluátu zpočátku pH mírně vzrůstalo, přibližně po hodině, kdy došlo ke zředění vodou v důsledku migrace iontů přes membrány začalo pH klesat k původním hodnotám. U koncentračního proudu po celou dobu experimentů kyselost klesala a pH se zastavilo v mírně bazické oblasti na hodnotě 7,5. Vodivost diluátu v průběhu experimentu klesala ze 14 mS/cm na konečných 0,35 mS/cm. U koncentrátu se vodivost zvyšovala z 0,5 mS/cm, což je hodnota vodivosti demineralizované vody na hodnotu 55 mS/cm v důsledku přestupu iontů

## HCl



Obrázek 6: Závislost pH a vodivosti v průběhu elektrodialýzy (HCl)

## H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



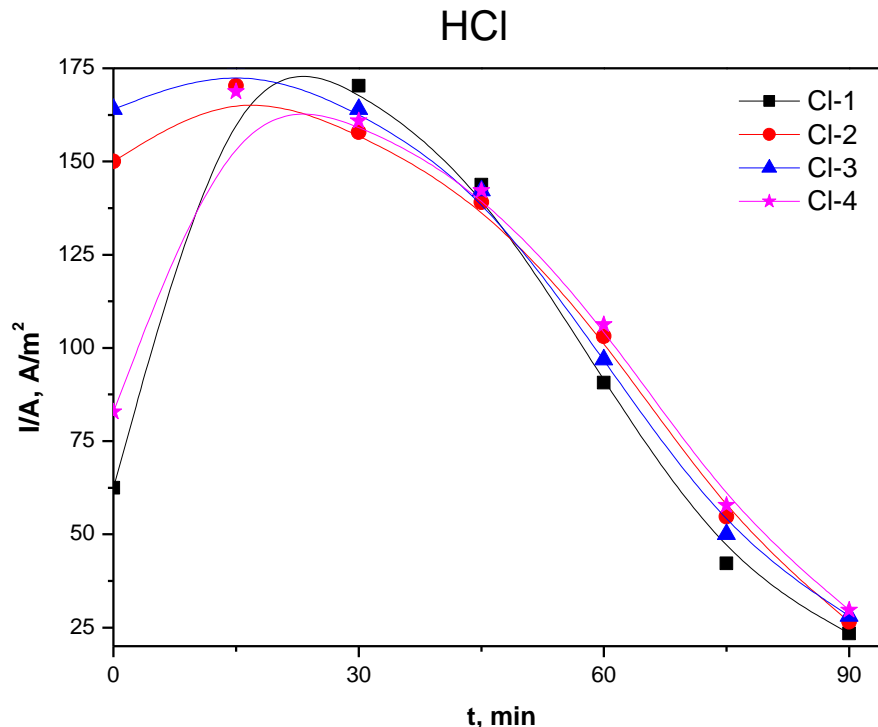
Obrázek 7: Závislost pH a vodivosti v průběhu elektrodialýzy (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Grafy průběhu elektrodialýzy ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ukazují, že hodnoty vodivosti a pH se příliš neliší v porovnání s průběhem ( $\text{HCl}$ ), kromě průběhu závislosti pH na čase u koncentrátu, který u experimentů neutralizovaných kyselinou sírovou pohybuje po celou dobu experimentů na hodnotách okolo 6,5. U grafu koncentrátu závislosti pH na čase má experiment 1 výrazně odlišný průběh od ostatních experimentů. Tento průběh nejpravděpodobněji lze vysvětlit špatným propláchnutím koncentrátové nádrže po předchozím experimentu.

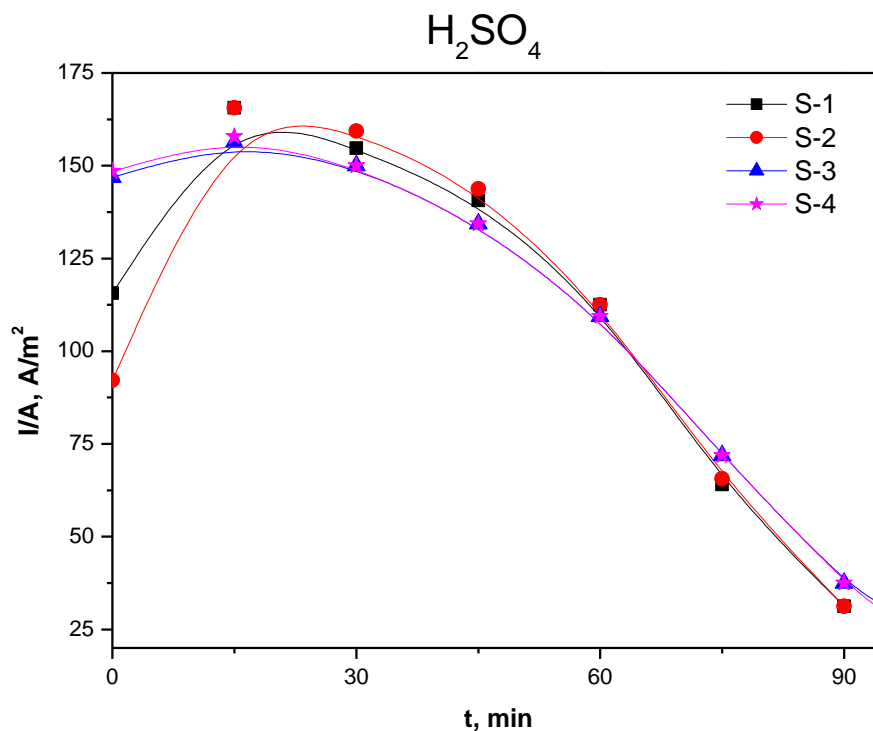
### Proudová hustota

Proudová hustota vyjadřuje rozložení elektrického náboje na membránách. Pokud dojde k překročení maximální proudové hustoty, dochází k poškození membrán a rozdělovačů vlivem lokálního přehřátí.

Z obou totožných grafů závislosti proudové hustoty na čase je patrné, že na počátku experimentů proudová hustota roste v důsledku velkého rozdílu koncentrací mezi proudy diluátu a koncentrátu. Když se rozdíl v koncentracích vyrovná, je dosaženo maxima proudové hustoty. Následný pokles je způsoben nuceným přechodem iontů přes membránu spojený s nucenou disociací vody na ionty.



Obrázek 8: Závislost proudové hustoty ( $I/A$ ) na čase ( $t$ ) ( $\text{HCl}$ )



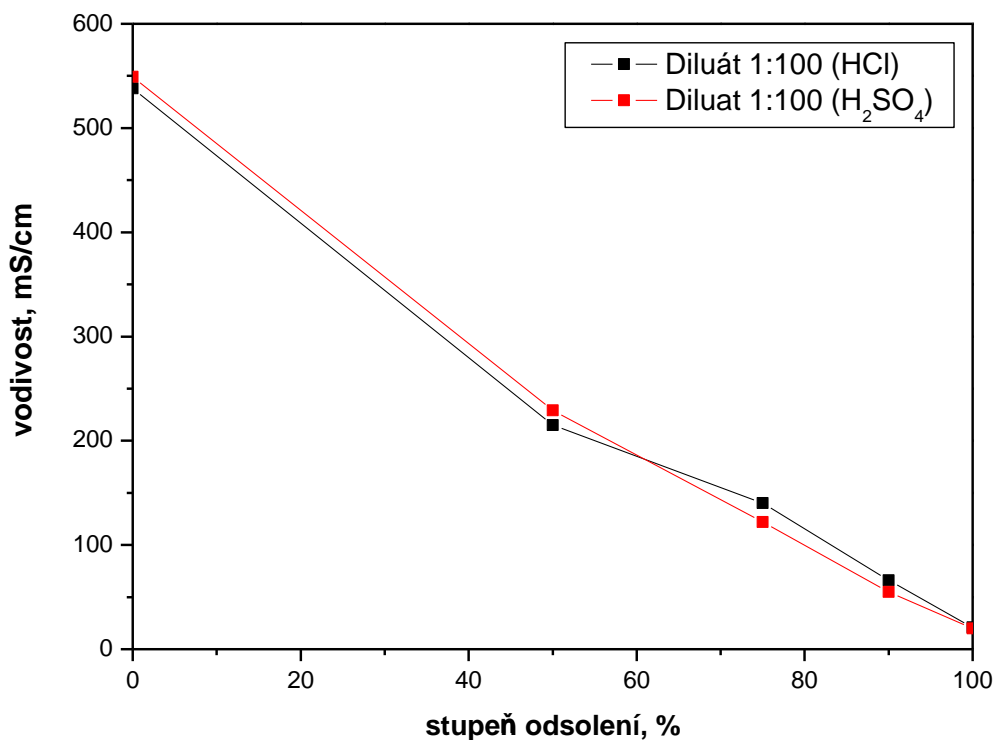
Obrázek 9: Závislost proudové hustoty ( $I/A$ ) na čase ( $t$ ) ( $H_2SO_4$ )

### Stupeň odsolení

Stupeň odsolení byl vypočítán z naměřených hodnot vodivosti podle rovnice (1). Během experimentu Cl-4 a experimentu S-3 byly odebírány vzorky diluátů, které byly následně zředěny demineralizovanou vodou v poměru 1:100. S použitím polynomu závislosti koncentrace pro HCl a  $H_2SO_4$  na specifické vodivosti byl pro ověření vypočítán stupeň odsolení, který se shoduje se stupněm odsolení vypočítaného přímo z měrných vodivosti. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 1.

Tabulka 1: Stupeň odsolení

výpočet	stupeň odsolení (HCl) [%]		stupeň odsolení ( $H_2SO_4$ ) [%]	
	z vodivosti	z diluátu 1:100	vodivosti	diluátu 1:100
experiment 1	98,34	–	97,35	–
experiment 2	97,76	–	97,62	–
experiment 3	97,57	–	97,41	97,41
experiment 4	97,47	97,31	97,52	–



Obrázek 10: Závislost vodivosti zředěných diluátu v průběhu elektrodialýzy

### Obsah glycerolu a vody

Obsah glycerolu se pohybuje v rozmezí 35–45 % v závislosti na stanovení. Titrační stanovení vykazuje vyšší hodnoty než refraktometrické, z důvodu použití zpětné titrace, kdy byl přidán větší nadbytek jodistanu, který poté ovlivnil titraci thiosíranem a výsledek pak vychází asi o 10 % nad reálnou hodnotou. Refraktometrické stanovení vykazuje vyšší přesnost pro roztoky glycerol-voda, kde není ovlivněn index lomu dalšími látkami. Naopak titrační stanovení se uplatní při stanovení vodného roztoku glycerolu s příměsí. U roztoků koncentrátů tvořila voda majoritní složku.

Tabulka 2: Obsah glycerolu a vody ve vzorcích

vzorek	obsah glycerolu (titrační metoda) [%]	obsah glycerolu (refraktometrie) [%]	obsah vody [%]
glycerol + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1:1	42,3	37,95	63,92
glycerol + HCl 1:1	46,4	40,30	64,38
diluát H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	42,8	35,11	63,66
diluát HCl	45,8	35,11	65,38
koncentrát H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	–	–	99,73
koncentrát HCl	–	–	99,81

### Kapacita elektrodialýzy

Kapacita elektrodialýzy je jedním z parametrů elektrodialýzy, který dává do matematické souvislosti hmotnost vstupního proudu, plochu membrán a čas.

Kapacita elektrodialýzy ( $c_F$ ) byla vypočítána podle vztahu  $c_F = \frac{m}{S \cdot t}$ , kde  $m$  (kg) je hmotnost roztoku diluátu před elektrodialýzou,  $S$  ( $m^2$ ) je plocha membrán a  $t$  (h) je čas.

Tabulka 3: Kapacita elektrodialýzy

experiment	$c_F$ [ $kg \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ]	
	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1	11,26	11,36
2	11,30	11,36
3	11,20	11,31
4	11,30	11,34

Spotřeba energie pro přenos iontů během elektrodialýzy byla vypočítána podle výše uvedeného vztahu kapacity elektrodialýzy. Z výsledků je patrné, že kapacita elektrodialýzy při požití modulu s deseti páry membrán je pro oba roztoky téměř shodná a pohybuje se mezi 11,2 až 11,5  $kg \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$  vstupního zředěného roztoku.



## 4 Závěr

Tato práce se zabývala využitím elektrodialýzy nejen v průmyslových aplikacích. V první části bakalářské práce je chronologicky popsána historie elektromembránových procesů, dále pak rozdělení elektromembránových procesů a charakteristika membrán. V poslední části literární rešerše jsou popsány aplikace elektromembránových procesů, zejména uplatnění elektrodialýzy v úpravě a zpracování vod, potravinářském průmyslu a čištění chemických látek.

Účelem experimentální části bylo upravit surovou glycerolovou fází, získanou jako vedlejší produkt při výrobě bionafty, pomocí chemického čištění a následného elektrolytického odsolení, aby vznikl využitelný produkt. K chemické předúpravě byly použity silné anorganické kyseliny, chlorovodíková a sírová, které zneutralizovaly přítomná mýdla a zbytky katalyzátoru. Z mýdel vznikly mastné kyseliny, které byly odděleny separací. Dále byla odstraněna organická barviva pomocí aktivního uhlí a následné filtrace. Takto upravené roztoky byly rozděleny na čtyři díly a bylo tedy provedeno osm experimentů při shodných podmínkách. Odsolení bylo provedeno pomocí elektrodialýzy za použití iontově selektivních membrán značky RALEX. U obou glycerolových fází bylo dosaženo téměř 98% stupně odsolení při časové náročnosti 1,5 hodiny. Obsah glycerolu byl stanoven titrační a refraktometrickou metodou. U titrační metody se obsah glycerolu pohyboval v rozmezí 42–46 % hmotnostních a u refraktometrického stanovení mezi 35–37 % hmotnostními. V závislosti na obsahu vody, která byla stanovena metodou podle Karl-Fischera, u všech vzorků přibližně na 65 % hmotnostních se jeví refraktometrické stanovení obsahu glycerolu jako správnější, protože vzorky obsahovaly pouze vodu a glycerol. Výtěžek glycerolu po odsolení byl 91,5 %. Spotřeba elektrické energie byla vypočítána na 11–11,5 watthodiny na kilogram vstupního zředěného roztoku.

V budoucnu může být takto navržený systém čištění glycerolové fáze použitelný pro svoji snadnou realizaci, nízké energetické nároky a vysokou čistotu produktu za předpokladu, že se podaří získávat koncentrovanější roztoky glycerolu, protože v praxi se dají využívat roztoky o koncentraci alespoň 50 % hmotnostních jako kapaliny s nemrznoucími vlastnostmi.

## 5 Seznam použité literatury

- [1] PALATÝ, Zdeňek, ed. *Membránové procesy*. Vysoká škola chemicko-technologická Praha, 2012, 296 s. ISBN 978-80-7080-808-5.
- [2] NOVÁK, Luboš, ed. *Elektromembránové procesy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014, 312 s. ISBN 978-80-7080-865-8.
- [3] SATA, Toshikatsu. *Ion exchange membranes: Preparation, characterization, modification and application*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2004, 324 s. ISBN 978-0854045907.
- [4] KARAS, F., J. HNÁT, M. PAIDAR, J. SCHAUER a K. BOUZEK. Determination of the ion-exchange capacity of anion-selective membranes. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2014, (39), 5054-5062 [cit. 2017-07-08].
- [5] STRATHMANN, H. *Ion-Exchange Membrane Separation Processes: Membrane Science and Technology Series 9* [online]. Elsevier, 2004, 360 s. [cit. 2017-07-08]. ISBN 9780080509402.
- [6] KINČL, Jan. *Integrace elektromembránových procesů do separačních technologií: Prezentace*. Brno, 2014. Dostupné také z: <http://docplayer.cz/8803541-Integrace-elektromembranovych-procesu-do-separacnich-technologiei-jan-kincl-integrované-membranove-procesy-brno-4-3-2014.html>
- [7] BAKER, R. W. *Membrane Technology and Application*. 2nd edition. Chichester: Wiley, 2004. ISBN 978-0-470-02038-8.
- [8] KOLTUNIEWICZ, A. B. a E. DRIOLI. *Membranes in Clean Technologies*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co.KGaA, 2008.
- [9] VALENTAS, K. J., E. ROTSTEIN a R. P. SINGH. *Handbook of Food Engineering Practice*. CRC Press, 1997, 736 s. ISBN 9781420049077.
- [10] Elektromembránové procesy. *CZEMP* [online]. 2017 [cit. 2017-07-08]. Dostupné z: <http://www.czemp.cz/cs/membranove-procesy/elektromembranove-procesy>
- [11] STRATHMANN, H. Bipolar Membranes and Membrane Processes: In Membrane Separation. *Academic Press*, Twente, 2000, , 1667-1676 [cit. 2017-07-08].
- [12] HÁJEK, Martin a František SKOPAL. Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production. *Bioresource Technology* [online]. Elsevier, 2010, (101), 3242-3245 [cit. 2017-07-08].
- [13] *Bionafta* [cit. 2017-07-08]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Bionafta>

- [14] *Bionafta: Výroba bionafty*. [cit. 2017-07-08]. Dostupné z:  
[http://kfch.upce.cz/htmls/vedecka\\_cinnost\\_bionafta.htm](http://kfch.upce.cz/htmls/vedecka_cinnost_bionafta.htm)
- [15] ČIČMANEC, Pavel, Martin HÁJEK, Helena DROBNÁ a Karel FROLICH. *Fyzikální chemie pro bakalářské studium*. 2016, 395 s. ISBN 978-80-7560-006-6.
- [16] *Index lomu*. [cit. 2017-07-08]. Dostupné z:  
[http://www.wikiskripta.eu/index.php/Index\\_lomu\\_sv%C4%9Btla](http://www.wikiskripta.eu/index.php/Index_lomu_sv%C4%9Btla)