

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Využití elektrodialýzy pro vysoké zahuštění solných roztoků

Bc. Magdalena Veselá

Diplomová práce

2019

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Magdalena Veselá**
Osobní číslo: **C17463**
Studijní program: **N2807 Chemické a procesní inženýrství**
Studijní obor: **Ochrana životního prostředí**
Název tématu: **Využití elektrodialýzy pro vysoké zahuštění solných roztoků**
Zadávající katedra: **Ústav environmentálního a chemického inženýrství**

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

1. Vypracujte literární rešerši zaměřenou na využití elektrodialýzy v ZLD (zero liquid discharge) procesech při zahušťování vodných roztoků solí.
2. Zvolte vhodné modelové systémy, tj. roztoky vybraných anorganických solí, a na laboratorní elektrodialyzační jednotce proveďte ve feed and bleed režimu experimenty pro maximální zahuštění studovaných roztoků. Sledujte přitom vliv vybraných parametrů (teplota, počáteční koncentrace) na délku a účinnost procesu.
3. Výsledky vhodným způsobem vyhodnoťte a diskutujte.
4. Diplomovou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 9/2012 " Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní jednotnou formální úpravu" v platném znění.

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

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Hana Jiránková, Dr.**
Ústav environmentálního a chemického inženýrství
Konzultant diplomové práce: **Ing. Jan Havelka**
Datum zadání diplomové práce: **8. února 2019**
Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2019**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 8. února 2019

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Byla jsem seznámena 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

Magdalena Veselá

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala své vedoucí práce Ing. Haně Jirákové, Dr. a doc. Ing. Petru Dolečkovi, CSc. za odborné vedení, ochotu, trpělivost, cenné rady a připomínky a věcné diskuze, kterými přispěli k vypracování této diplomové práce. Také bych ráda poděkovala Ing. Janu Havelkovi a doc. Ing. Anně Krejčové, Ph.D. za její analytickou práci a čas při ověřování výsledků.

ANOTACE

Práce se zabývá zahuštěním vybraných vodných roztoků solí pomocí laboratorní elektrodialyzační jednotky a stanovením maximální možné koncentrace výstupního roztoku koncentrátu. Dále byl zkoumán vliv koncentrace vstupních roztoků, teploty a doby trvání testů na maximálním dosažitelném zahuštění. Jako modelové roztoky solí byly použity vodné roztoky síranu sodného, chloridu sodného a chloridu vápenatého. Součástí práce jsou také kondiční a ekvilibrační testy elektrodialyzační jednotky.

KLÍČOVÁ SLOVA

Elektromembránové procesy, elektrodialýza, Zero liquid discharge, zahušťování, síran sodný, chlorid sodný, chlorid vápenatý

TITLE

The use of electrodialysis for high concentration of salt solutions

ANNOTATION

The work deals with concentration of selected aqueous solutions of salts by laboratory electrodialysis unit and determination of maximum possible concentration of concentrate solution. Hereafter, the influence of the concentration of the inlet solutions, the temperature and the duration of the test on the maximum available concentration was researched. Sodium sulfate, sodium chloride and calcium chloride solutions were used as model salt solutions. The work also includes condition and equilibration tests of the electrodialysis unit.

KEYWORDS

Electromembrane processes, Electrodialysis, Zero liquid discharge, concentration, Sodium sulfate, sodium chloride, calcium chloride

OBSAH

ÚVOD.....	14
1. TEORETICKÁ ČÁST.....	15
1.1. Elektromembránové separační procesy	15
1.2. Elektrodialýza.....	15
1.3. Membrány	16
1.3.1. Iontově selektivní membrány	16
1.3.2. Bipolární membrány	17
1.3.3. Transport hmoty v iontově selektivních membránách.....	17
1.4. Kvantifikace procesu elektrodialýzy	18
1.5. Historie elektrodialýzy.....	20
1.6. Využití elektrodialýzy.....	21
1.6.1. Integrace elektrodialýzy s jinými separačními technikami.....	22
1.7. Zanášení membrán v elektrodialýze	23
1.7.1. Důsledky foulingu	23
1.7.2. Preventivní opatření.....	24
1.8. Zero liquid discharge	24
1.8.1. Membránové techniky v ZLD	26
1.8.2. Využití elektrodialýzy a ZLD při sekundárním čištění odpadních vod.....	27
1.8.3. Voda s vysokým obsahem solí jako proud odpadní vody a její vlivy	28
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	30
2.1. Popis zařízení	30
2.1.2. Sestavení membránového modulu.....	31
2.2. Použité chemické látky	32
2.3. Použité přístroje a zařízení.....	33
2.4. Postup zprovoznění elektrodialyzéru pro následná měření.....	33
2.5. Kalibrace sond vodivosti.....	35
2.6. Kalibrace sond pH	35
2.7. Kalibrační roztoky solí.....	36
2.8. Standardní solný test.....	36
2.8.1. Hydraulický test vnější těsnosti.....	37
2.8.2. Hydraulický test vnitřní těsnosti.....	37
2.8.3. Stanovení výkonových parametrů	38

2.9. Zahušťování jednotlivých solí.....	40
3. VÝSLEDKY A DISKUZE.....	42
3.1. Kalibrační roztoky solí.....	42
3.2. Standardní solný test.....	44
3.2.1. Hydraulický test vnější těsnosti.....	45
3.2.2. Stanovení výkonových parametrů	45
3.3. Zahušťování jednotlivých solí.....	48
3.3.1. Síran sodný.....	48
3.3.2. Chlorid sodný	61
3.3.3. Chlorid vápenatý	71
3.3.4. Test při vyšší teplotě – síran sodný	75
4. Závěr.....	78
5. Citovaná literatura.....	81

Seznam obrázků

Obrázek 1 Princip elektrodialýzy	16
Obrázek 2 Možnosti zpracování ZLD	25
Obrázek 3 Přední a zadní náhled jednotky včetně popisu jednotlivých částí	31
Obrázek 4 Složení membránového modulu pro elektrodialýzu	32

Seznam tabulek

Tabulka 1 Seznam částí ED jednotky	30
Tabulka 2 Nastavené parametry pro měření.....	34
Tabulka 3 Postup při regeneraci modulu.....	39
Tabulka 4 Přehled testů – Síran sodný	40
Tabulka 5 Přehled testů – Chlorid sodný	41
Tabulka 6 Přehled testů – Chlorid vápenatý.....	41
Tabulka 7 Výsledky hydraulického testu a referenční hodnoty	45
Tabulka 8 Vyhodnocení solného testu – polarita Pozitiv.....	45
Tabulka 9 Na ₂ SO ₄ test 1 – hmotnosti a koncentrace na počátku a na konci testu.....	48
Tabulka 10 Na ₂ SO ₄ test 2 – hmotnosti a koncentrace na počátku a na konci testu.....	50
Tabulka 11 Na ₂ SO ₄ test 3 – hmotnosti a koncentrace na počátku a na konci testu.....	51
Tabulka 12 Na ₂ SO ₄ test 4 – hmotnosti a koncentrace na počátku a na konci testu.....	53
Tabulka 13 Na ₂ SO ₄ test 5 – hmotnosti a koncentrace na počátku a na konci testu.....	54
Tabulka 14 Na ₂ SO ₄ test 6 – hmotnosti a koncentrace na počátku a na konci testu.....	56
Tabulka 15 Na ₂ SO ₄ test 7 – hmotnosti a koncentrace na počátku a na konci testu.....	57
Tabulka 16 Srovnání vypočítané hodnoty koncentrací s metodou ICP a gravimetrií	61
Tabulka 17 NaCl test 1 – hmotnosti a koncentrace na počátku a na konci testu.....	62
Tabulka 18 NaCl test 2 – hmotnosti a koncentrace na počátku a na konci testu.....	63

Tabulka 19 NaCl test 3 – hmotnosti a koncentrace na počátku a na konci testu.....	65
Tabulka 20 NaCl test 4 – hmotnosti a koncentrace na počátku a na konci testu.....	66
Tabulka 21 NaCl test 5 – hmotnosti a koncentrace na počátku a na konci testu.....	68
Tabulka 22 CaCl ₂ test 1 – hmotnosti a koncentrace na počátku a na konci testu.....	72
Tabulka 23 CaCl ₂ test 2 – hmotnosti a koncentrace na počátku a na konci testu.....	73
Tabulka 24 Test při vyšší teplotě Na ₂ SO ₄ – hmotnosti a koncentrace na počátku a na konci testu	76

Seznam grafů

Graf 1 Síran sodný – kalibrační křivka, rovnice polynomické spojnice trendu.....	42
Graf 2 Chlorid sodný – kalibrační křivka, rovnice polynomické spojnice trendu	43
Graf 3 Chlorid vápenatý – kalibrační křivka, rovnice polynomické spojnice trendu	43
Graf 4 Síran sodný – kalibrační křivka a rovnice polynomické spojnice trendu při 35 °C.....	44
Graf 5 Na ₂ SO ₄ test 1 – Porovnání průběhu koncentrace koncentráту a diluátu v čase (počáteční koncentrace C 152 g/kg, D 36,6 g/kg).....	49
Graf 6 Na ₂ SO ₄ test 2 – Porovnání průběhu koncentrace koncentráту a diluátu v čase (počáteční koncentrace C 140 g/kg, D 10 g/kg).....	50
Graf 7 Na ₂ SO ₄ test 3 – Porovnání průběhu koncentrace koncentráту a diluátu v čase (počáteční koncentrace C 127,3 g/kg, D 9,9 g/kg).....	52
Graf 8 Na ₂ SO ₄ test 4 – Porovnání průběhu koncentrace koncentráту a diluátu v čase (počáteční koncentrace C 160 g/kg, D 9,9 g/kg).....	53
Graf 9 Na ₂ SO ₄ test 5 – Porovnání průběhu koncentrace koncentráту a diluátu v čase (počáteční koncentrace C 160 g/kg, D 36 g/kg).....	55
Graf 10 Na ₂ SO ₄ test 6 – Porovnání průběhu koncentrace koncentráту a diluátu v čase (počáteční koncentrace C 128 g/kg, D 36 g/kg).....	56
Graf 11 Na ₂ SO ₄ test 7 – Porovnání průběhu koncentrace koncentráту a diluátu v čase (počáteční koncentrace C 180 g/kg, D 36 g/kg).....	58

Graf 12 Na ₂ SO ₄ Závislost počátečních koncentrací C a D na stupni zahuštění	59
Graf 13 Na ₂ SO ₄ Vliv vstupní koncentrace koncentráту na koncentraci výstupní.....	60
Graf 14 NaCl test 1 – Porovnání průběhu koncentrace koncentráту a diluátu v čase (počáteční koncentrace C 130 g/kg, D 4,1 g/kg).....	62
Graf 15 NaCl test 2 – Porovnání průběhu koncentrace koncentráту a diluátu v čase (počáteční koncentrace C 250 g/kg, D 30 g/kg)	64
Graf 16 NaCl test 3 – Porovnání průběhu koncentrace koncentráту a diluátu v čase (počáteční koncentrace C 109 g/kg, D 30 g/kg)	65
Graf 17 NaCl test 4 – Porovnání průběhu koncentrace koncentráту a diluátu v čase (počáteční koncentrace C 109 g/kg, D 8,2 g/kg).....	67
Graf 18 NaCl test 5 – Porovnání průběhu koncentrace koncentráту a diluátu v čase (počáteční koncentrace C 180 g/kg, D 8,2 g/kg).....	68
Graf 19 NaCl – Porovnání testů 2 a 3 s počáteční koncentrací C 250 g/kg a 109 g/kg, D 30 g/kg.....	69
Graf 20 NaCl – Porovnání testů 2, 3 a 5 o počáteční koncentraci koncentráту 250 g/kg, 109 g/kg a 180 g/kg.....	70
Graf 21 NaCl – Porovnání všech testů	71
Graf 22 CaCl ₂ test 1 – Porovnání průběhu koncentrace koncentráту a diluátu v čase (počáteční koncentrace C 102,4 g/kg, D 28,24 g/kg).....	72
Graf 23 CaCl ₂ test 2 – Porovnání průběhu koncentrace koncentráту a diluátu v čase (počáteční koncentrace C 204 g/kg, D 28,2 g/kg).....	74
Graf 24 CaCl ₂ – Porovnání testů	75
Graf 25 Test při teplotě 35 °C – Na ₂ SO ₄ – Porovnání průběhu koncentrace koncentráту a diluátu v čase (počáteční koncentrace C 200 g/kg, D 36 g/kg)	76

Seznam symbolů

c	molární koncentrace	mol/m ³
E	měrná spotřeba energie	J/kg
F	Faradayova konstanta	C/mol
I	elektrický proud	A
$J_{n,i}$	intenzita molárního toku iontů i	mol/(m ² s)
J_S	Intenzita hmotnostního toku solí	kg/(m ² s)
j	proudová hustota	A/m ²
l	délka efektivní části membrány	m
M	molární hmotnost	kg/kmol
m	hmotnost	kg
Δm	odchylka hmotnostní bilance	%
Δmt	množství transportovaných solí	kg
η_I	proudová účinnost	-
n_M	počet membránových párů	-
Δn	látkové množství transportovaných solí	mol
Q	převedený náboj	C
SO	stupeň odsolení	-
t	čas	s
Δt	doba testu	s
U	napětí	V
\dot{V}	objemový průtok	m ³ /s
w	hmotnostní koncentrace	-
z_i	nábojové číslo iontu	-

ρ	hustota	Kg/m ³
κ	vodivost	mS/cm
ν_i	stechiometrický koeficient iontů	-

Indexy:

A	aniont
C	koncentrát
D	diluát
F	nástřik
i	složka i
K	kationt
M	membránový
n	molární
S	sůl
$vstup$	vstupující
$výstup$	vystupující
x	konečný
0	počáteční

ÚVOD

Nedostatek sladké vody představuje hrozbu pro hospodářský růst, ochranu vodních zdrojů a stabilitu ekosystémů. Spotřeba pitné a nezávadné vody roste spolu s hospodářským a industriálním rozvojem. Veřejné a průmyslové odvětví spotřebovávají značné množství sladké vody a zároveň produkují obrovské množství vod odpadních. Vypouštění nedostatečně vyčištěných odpadních vod do vodních recipientů způsobuje vážné znečištění, které negativně ovlivňuje vodní ekosystémy a veřejné zdraví. Je třeba nalézat stále nové a účinnější metody čištění odpadních vod, které by navíc byly schopny umožnit zpětné využití vyčištěné vody v procesech.

Jednou z rozvíjejících se možností je systém Zero liquid discharge, v překladu systém s nulovým vypouštěním (odpadní) kapaliny, který eliminuje kapalné odpady, které opouštějí zařízení a zároveň je většina vody regenerována pro opětovné použití. Pro odstraňování vod s vysokými koncentracemi anorganických solí (například koncentrovaný roztok po odsolování mořské vody) lze využít elektrodialýzu.

Cílem této práce bylo zjistit maximální možné zahuštění vybraných roztoků solí o různých koncentracích pomocí elektrodialýzy a sledovat přitom vliv vybraných parametrů, jako je teplota, vstupní koncentrace roztoků a čas potřebný pro zahuštění.

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1. Elektromembránové separační procesy

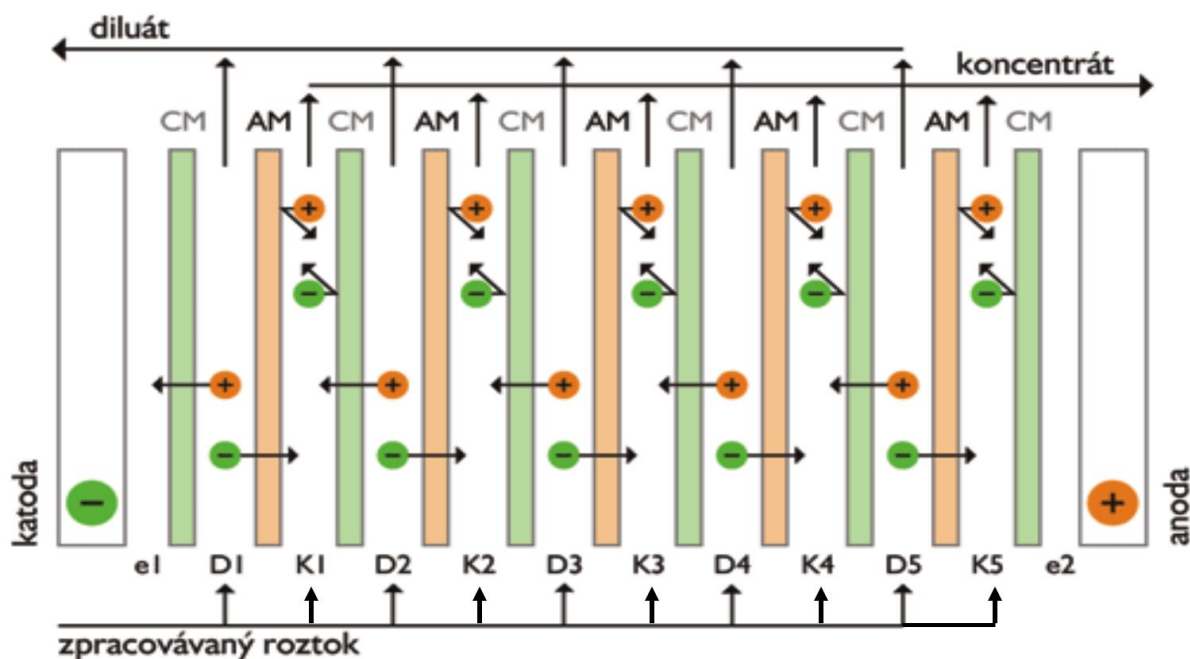
Elektromembránové separační procesy jsou druhem membránových procesů, při kterém se jako hnací síla transportu uplatňuje gradient elektrického potenciálu. Tento potenciál je vkládán do systému s iontově selektivními nebo bipolárními membránami, které řídí migraci iontů. Mezi tyto procesy se řadí například elektrodeionizace, kapacitní deionizace, elektroforéza a elektrodialýza, která je podrobněji popsána v následujících odstavcích (PALATÝ, 2012).

1.2. Elektrodialýza

Elektrodialýza je významný separační proces využívaný především ke zakoncentrování nebo demineralizaci roztoků elektrolytů. Jedná se o druh technologie, která zajišťuje iontovou výměnu membránami v poli stejnosměrného proudu. Zařízení pro realizaci elektrodialýzy se nazývá elektrodialyzér. Ten je složen ze stahovacích desek, na které jsou z vnitřní strany připojeny elektrody. Na těchto elektrodách probíhají oxidačně redukční reakce pro realizaci přeměny iontové vodivosti na vodivost elektronovou. Mezi těmito deskami a elektrodami je vložen membránový svazek, který je tvořen kationtově a aniontově selektivními membránami, které umožňují transport protiiontů a zabraňují průchodu koiontů, mezi nimiž je dostatečný prostor pro průtok kapaliny, takzvaná průtočná komora. Komory, které mají na straně anody aniontově výměnné membrány a na straně katody kationtově výměnné membrány se označují jako diluátové a kapalina která těmito komorami protéká, je označována jako diluát. Druhou variantou jsou komory, které jsou ohraničené na straně anody kationtovými výměnnými membránami a na straně katody aniontově výměnnými membránami, se nazývají koncentrátové komory a protékající kapalina se tedy označuje jako koncentrát. Tyto roztoky tvoří kontinuum pro iontovou migraci mezi elektrodami a membránami (Tongwen Xu, 2008), (NOVÁK, 2014), (Strathmann, 2010).

Do tohoto systému je zapojeno stejnosměrné napětí, které způsobí pohyb nabitých částic směrem ke katodě či anodě, iontově selektivní membrány pak umožní jejich separaci (PALATÝ, 2012).

Elektrodialýza je tedy proces, který využívá transportu iontů prostřednictvím iontové výměny membrány pod vlivem elektrického proudu. Princip elektrodialýzy je znázorněn na obrázku 1.



Obrázek 1 Princip elektrodialýzy (Vaňková, 2017) (K – koncentrát, D – diluát, CM – kationt selektivní membrána, AM – aniont selektivní membrána)

1.3. Membrány

Membránu lze definovat jako selektivní bariéru mezi dvěma fázemi, která představuje základní separační element membránových procesů (Mohsan AKHTER, 2018).

Pro účely elektrodialýzy se využívají iontově selektivní membrány nebo membrány bipolární. Iontově selektivní membrány se dají dále rozdělit do dvou základních skupin, a to na kationtově selektivní či aniontově selektivní membrány.

1.3.1. Iontově selektivní membrány

Základním rysem těchto membrán je jejich iontový charakter. Ten je dán funkční skupinou, která je navázána na stavební skelet materiálu membrány. Funkční skupiny mohou mít kyselé či zásaditý charakter a jejich nosiči jsou látky organického nebo anorganického charakteru. Organickými typy nosičů jsou obecně polymery. Zde je funkční skupina vázána slabou kovalentní vazbou. Anorganické typy nosičů využívají vlastnosti krystalických struktur těchto sloučenin, které mohou být charakteru jak přírodního, tak i syntetického (NOVÁK, 2014).

Dle charakteru funkční skupiny se pak iontově selektivní membrány rozdělují na kationtově selektivní a aniontově selektivní. Kationtově selektivní membrány obsahují funkční skupiny se záporným elektrickým nábojem, jejichž obecný vzorec lze psát R_pX^- (R_p – základní polymerní skelet membrány, X – například skupiny SO_3^- , COO^- , PO_3^{2-} , atd.). Na nosičích aniontově selektivních membrán jsou navázány naopak skupiny s kladným elektrickým nábojem, jejichž obecný vzorec lze psát R_pX^+ a kladně nabitě funkční skupiny jsou většinou kvartérní aminové skupiny (NOVÁK, 2014), (PALATÝ, 2012).

Iontově selektivní membrány lze také rozdělit dle charakteru nosiče funkčních skupin, a to nejčastěji na membrány homogenní a heterogenní. Homogenní membrány jsou složeny pouze z jednoho polymeru nebo statistického kopolymeru. Tímto polymerem jsou nejčastěji polymery obsahující aromatická jádra, která lze snadno sulfonovat (polystyren, polysulfon). Vlastnosti polymerů sulfonovaných do středního a vyššího stupně se od sebe liší jejich mechanickou odolností ve vodném prostředí, méně pak vodivostí. Heterogenní membrány jsou tvořeny inertním pojivem, ve kterém jsou dispergovány malé iontově výměnné částice. Inertním pojivem bývá například polyethylen či polyolefin. Na rozdíl od homogenních membrán mají tyto heterogenní membrány dobrou mechanickou pevnost a chemickou odolnost, ale vyznačují se poněkud nižší iontovou vodivostí.

Dalšími typy membrán jsou radiačně roubované membrány, hybridní organicko-anorganické membrány a membrány na základě blokových kopolymerů (PALATÝ, 2012).

1.3.2. Bipolární membrány

Tento druh membrán obsahuje kationtově i aniontově výměnné skupiny. Bipolární membrána je tvořena dvěma vrstvami membránového materiálu, které jsou k sobě spojeny nejčastěji slisováním. Každá vrstva obsahuje pouze jeden typ funkčních skupin a přechodová oblast mezi dvěma vrstvami je od 2 až do 5 nm. Tyto membrány nemají separační charakter, ale štěpí molekulu vody na ionty H^+ a OH^- , což se využívá k přípravě kyselin a zásad z jejich příslušných solí (NOVÁK, 2014).

1.3.3. Transport hmoty v iontově selektivních membránách

Přenos hmoty při elektrodialýze je proces, při kterém se uplatňuje více druhů dílčích transportů hmoty a celkový transport je složen z pohybu složek pracovními komorami

rovnoběžně s povrchem iontově selektivních membrán a z pohybu složek rovnoběžně s orientací vektoru intenzity elektrického pole (NOVÁK, 2014), (PALATÝ, 2012).

Celkového transportu hmoty se účastní transport protiiontů migrací, při kterém jsou složky roztoku převáděny z diluátových komor do komor koncentrátových, a kromě protiiontů je přepravováno i určité množství vody působením elektroosmotického tlaku. Dalším transportním jevem je difuze elektrolytu, která probíhá naopak z koncentrátových do diluátových komor úměrně se zvyšujícím se koncentračním gradientem solí v membráně. Tento difuzní tok také doprovází transport určitého množství vody vlivem osmózy. Kromě těchto jevů v mnohem menší míře probíhá i transport koiontů, který závisí hlavně na permselectivitě iontové membrány a na koncentracích roztoků, které jsou na povrchu membrány. Z těchto dílčích toků je žádoucí pouze transport protiiontů, ostatní druhy snižují účinnost elektrodialýzy (PALATÝ, 2012).

V elektrodialyzéru tedy kapalina proudí rovnoběžně s iontově selektivními membránami, k separaci elektrolytu dochází kolmo na tyto membrány a klíčové děje elektrodialýzy se odehrávají na mezifázovém rozhraní elektrolyt – iontově selektivní membrána. V souladu s těmito předpoklady lze uvažovat, že gradient elektrického potenciálu bude ve směru toku kapaliny nulový a rychlost difuze v tomto směru bude zanedbatelná. Z toho vyplývá, že převažujícím mechanismem přenosu hmoty v tomto směru bude proudění. V kolmém směru k povrchu membrány ke konvekci nedochází a hlavními mechanismy přenosu hmoty jsou difuze a migrace. Na tyto mechanismy v určité míře působí charakter proudění kapaliny (NOVÁK, 2014).

1.4. Kvantifikace procesu elektrodialýzy

Přesná charakteristika transportu hmoty a náboje při elektrodialýze se zakládá na bilančních a transportních rovnicích. Mezi základní metody kvantifikace elektrodialýzy můžeme zahrnout stupeň odsolení, proudovou účinnost, limitní proudovou hustotu a spotřebu elektrické energie.

Stupeň odsolení elektrolytu (SO) lze vypočítat dle rovnice (1):

$$SO = \frac{c_{D,vstup} - c_{D,vystup}}{c_{D,vstup}} \cdot 100 = \frac{n_M I \eta_I}{v_K z_K F \dot{V}_D c_{D,vstup}} \quad (1)$$

Kde $c_{D,vstup}$, $c_{D,vystup}$ jsou vstupní koncentrace elektrolytu v diluátu, n_M je počet membránových párů elektrodialyzéru, I je proud procházející elektrodialyzérem, η_I je proudová účinnost, v_K je molární stechiometrický koeficient kationtu, \dot{V}_D je objemový průtok diluátu, z_K je nábojové číslo kationtu a F je Faradayova konstanta (PALATÝ, 2012).

Faktory ovlivňující proudovou účinnost jsou například vlastnosti membrány, transport nežádoucích iontů (H_3O^+ , OH^-) vlivem koncentrační polarizace, transport vody membránou a také mimo jiné parametry a jevy související s konstrukcí elektrodialyzačního modulu. Kolik takovýchto vlivů zahrneme do vztahu pro výpočet proudové účinnosti, se projeví na přesnosti výpočtu. Vzhledem k složitosti vícesložkových systémů při elektrodialýze je z praktického hlediska nejvýhodnější vyjadřovat proudovou účinnost poměrem proudové hustoty v důsledku transportu iontů a aktuální proudové hustoty. Tento vztah je vyjádřen v rovnici (2):

$$\eta_I = \frac{F z_i J_{n,i}}{j} \cdot 100 \quad (2)$$

kde $J_{n,i}$ je hustota molárního toku iontů i ve směru z diluátu do koncentrátu (PALATÝ, 2012).

Rychlost přepravy iontů přes iontově selektivní membránu závisí přímo úměrně na proudové hustotě. Vzhledem k tomu, že protiionty přenášející elektrický proud uvnitř membrány jsou postupně odčerpávány z fázového rozhraní a koncentrace těchto iontů je v elektrolytu omezená, dochází ke vzniku koncentračního gradientu u povrchu membrány a při dostatečné proudové hustotě může koncentrace protiiontů klesnout až k nule. V roztoku elektrolytu jsou ale obsaženy i koionty a musí platit podmínka elektroneutality, k nule tedy klesá u membránového povrchu i koncentrace ko-iontů. Současně na protější straně iontově selektivní membrány dochází ke zvýšení koncentrace protiiontů i koiontů. S dalším zvyšováním napětí již nelze tok protiiontů z roztoku zvýšit a tímto je proudová hustota limitována. S tím je spojený jev, který se nazývá koncentrační polarizace a nastává při dosažení limitní proudové hustoty na iontově selektivní membráně. Limitní proudová hustota závisí na mnoha faktorech, například obecně na fyzikálních vlastnostech a koncentraci elektrolytu, hydrodynamických podmínkách či permselektivitě membrán.

Z výše uvedených rovnic a vztahů vyplývá, že pro dosažení vyššího stupně odsolení je nutné použít vyšší proud i napětí. Čím vyššího stupně odsolení dosáhneme, tím se i zvýší energetické nároky. Pokud bychom proudovou hustotu zvýšili do nadlimitních hodnot, docházelo by k disociaci vody, jejíž produkty by zapříčinily posun pH mezi diluátem a koncentrátem, klesla by proudová účinnost a zvýšila by se spotřeba elektrické energie. Při ohledu na spotřebu elektrické energie je tedy optimální pracovat v podlimitní oblasti proudových hustot (PALATÝ, 2012).

Při provozu elektrodialýzy lze celkovou spotřebu elektrické energie rozdělit na energii potřebnou k transportu hmoty v elektrodialyzéru a na energii potřebnou na provoz elektrodialyzačního zařízení, jako je čerpání roztoků a podobně. Z hlediska účinnosti elektrodialýzy je třeba se zaměřit právě na spotřebu elektrické energie, která je potřebná na převedení jednotkové hmotnosti složky i , takzvanou měrnou spotřebu elektrické energie, která je dána vztahem v rovnici (3).

$$E = \frac{jU}{J_{n,i}M_i} = \frac{Fz_iU}{\eta_l M_i} \quad (3)$$

Kde U je napětí vložené na elektrodialyzér.

Celková spotřeba elektrické energie závisí na konstrukci elektrodialyzačního modulu a na fyzikálních vlastnostech nástřiku (PALATÝ, 2012).

1.5. Historie elektrodialýzy

Elektrodialýza byla poprvé navržena v roce 1890 Maigrotem a Sabatesem, kteří sestrojili prvotní koncept demineralizace cukrového sirupu tak, že použili uhlík jako elektrody a manganistanový papír jako membránu a jako zdroj proudu sloužilo dynamo. Ovšem termín elektrodialýza byl oficiálně poprvé použit v patentu z roku 1900 Schollmeyerem, který se pokoušel čistit cukrový sirup pomocí podobné technologie jako Maigrot a Sabates, ovšem s rozpustnými anodami zinku nebo železa. Teoretický princip elektrodialýzy popsal až v roce 1911 Donann a experimentálně ji potvrdil o pár let později Teorell, podle kterého je možné vyrábět membrány selektivní pro kationty a anionty.

Se znalostí elektrochemických principů, kterými se řídí iontově selektivní membrány, bylo možné uvažovat o realizaci elektrodialyzéru s více komorami. To mohlo být realizováno až

po roce 1950, kdy W. Juda a W. McRay vyrobili první syntetické iontově selektivní membrány z iontoměničových pryskyřic. V roce 1954 společnost Ionics (USA) postavila první elektrodialyzační odsolovací zařízení. Od té doby byla vyvinuta řada alternativ, aplikací a procesů odvozených od samotné elektrodialýzy (A. Campione, 2018), (Mohsan AKHTER, 2018).

1.6. Využití elektrodialýzy

Elektrodialýza začala být využívána pro výrobu pitné vody z brakických vodních zdrojů. Pro tento účel je dnes využívána spíše nanofiltrace a reverzní osmóza. Význam elektrodialýzy ovšem roste v aplikacích pro výrobu vysoce kvalitní průmyslové vody či při zpracování některých průmyslových odpadních vod (Strathmann, 2010).

Elektrodialýza nachází široké uplatnění především v kombinaci se souvisejícími procesy a moderními postupy. Samotná elektrodialýza se využívá k odsolování vody a koncentrování solí. Elektrodialýza s bipolárními membránami má své využití v produkci kyselin a bází příslušných solí, kontinuální elektrodeionizace se využívá pro výrobu ultračisté vody a reverzní elektrodialýza našla své uplatnění pro výrobu energie (Strathmann, 2010).

Konvenčním využitím elektrodialýzy v průmyslu je odsolování brakické vody, čištění napájecí vody do parních kotlů, procesních vod a čištění odpadních vod. Konkrétně pak v potravinářském průmyslu se elektrodialýza využívá pro odsolování syrovátky, zpracování vína nebo demineralizaci ovocných šťáv či pro produkci kuchyňské soli (Strathmann, 2010), (Hrubáčová, 2014), (Vaňková, 2017).

Elektrodialýza s bipolárními membránami se využívá především k produkci kyselin a bází příslušných solí, pro obnovu kyselin po fermentaci, kontrolu pH v chemických procesech, odstraňování SO₂ ze spalin a také pro regeneraci iontoměničových pryskyřic (Strathmann, 2010).

Další využití elektrodialýzy spočívá v čištění oplachových vod z procesů povrchové úpravy kovů. Tyto odpadní vody obsahují vysoké koncentrace těžkých kovů a toxických látek (Cr, Ni, Cu, Zn). Konvenční čištění těchto oplachových vod chemickou cestou (například chemické srážení) splňuje kritéria pro emise odpadních vod a galvanický kal bývá ukládán na průmyslové skládky. Takto ošetřené vody ale nemohou být v procesu pokovování znovu

využity. Rekuperaci vody a použitých chemikálií zajišťuje právě zařazení elektrodialyzačního stupně do čistícího procesu odpadních vod. Díky elektrodialýze lze opětovně využít jak vyčištěnou vodu, tak i odseparované ionty (Tatiane Benvenuti, 2017), (Hrubáčová, 2014).

Elektrodialýzu lze také využít pro separaci olefinů od parafinů. Olefiny se vyrábějí katalytickým krakováním ropy nebo Fischer-Tropschovou reakcí, kde je následně nutná separace od parafinů. Alkeny i parafiny mají ovšem velice podobnou velikost i bod varu a klasická kryogenní separace je energeticky náročná, proto se i zde začínají uplatňovat membránové separace, včetně elektrodialýzy. Princip je založen na skutečnosti, že ionty některých kovů, jako je například Ag^+ , mohou tvořit s alkeny příslušné komplexy, které je možné následně oddělit zahřátím nebo podtlakem (Zhen Liu, 2019).

V poslední době vznikají i modely elektrodialýzy určené pro čištění odpadních vod z biorafinérií. Například při výrobě ethanolu se vyprodukuje 8-34 l odpadních vod na litr ethanolu. Odpadní vody z biorafinérií představují komplexní roztoky solí ale také organických látek, a proto je náročnější jejich čištění. V případě zavedení elektrodialýzy by se náklady mohly snížit i díky rekuperaci velkého množství odpadních vod (Audrey Luiza, 2019).

1.6.1. Integrace elektrodialýzy s jinými separačními technikami

Díky začlenění konvenční elektrodialýzy nebo elektrodialýzy s bipolárními membránami do jiných separačních technik nachází elektrodialýza své uplatnění i při separaci v průmyslovém měřítku.

Jedná se o elektrodialýzu ve spojení s chemickými jednotkami, jako je například iontová výměna, adsorpce, extrakce, tvorba komplexů, absorpce či destilace, které jsou široce využívány pro separaci chemickou cestou v rámci ochrany životního prostředí. Další možností je kombinace elektrodialýzy s tlakovými membránovými procesy (mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace, reverzní osmóza), které se využívají při úpravě vody, předčištění nástřiku, nebo při odsolování či zakoncentrování mořské vody. Elektrodialýza má své využití také v kombinaci s biochemickými procesy, jako je kvašení či membránové biologické

reaktory, které se využívají například při separaci organických látek nebo čištění odpadních vod.

Díky těmto integracím je možno dosáhnout synergického efektu pro specifickou průmyslovou separaci, ale také optimalizace energie nebo využití prostoru a materiálů (Tongwen Xu, 2008).

1.7. Zanášení membrán v elektrodialýze

Stejně jako v jiných membránových procesech, tak i při provozování elektrodialýzy může docházet k zanášení membrán, takzvanému foulingu. Jak již bylo zmíněno, transport iontů přes iontově selektivní membránu se urychluje pomocí elektrického proudu a s časem dochází k selektivnímu povrchovému vysrážení na povrchu membrány. Po nahromadění vysrážených iontů na povrchu membrány dojde ke vzniku takzvané gelové vrstvy, která omezuje ionty roztoku v jejich pohybu. Koncentrace této gelové vrstvy a míra elektrického odporu je dána druhem foulantu a strukturou membrány (Mohsan AKHTER, 2018).

Zanášení může vznikat třemi způsoby, a to díky hydroxidům dvojmocných nebo trojmocných iontů, vlivem proteinů či koloidních látek na povrchu, nebo v důsledku narušení membrány. Fouling je také různý dle typu membrán. Aniontové membrány jsou náchylné na přítomnost huminových organických látek, organických látek a benzensulfonátu sodného. Zanášení kationtových membrán naopak způsobují koloidní materiály, proteiny a hydroxylové ionty. Stupeň znečištění závisí na délce řetězce molekuly a na proudové hustotě. Čím je delší řetězec a vyšší proudová hustota, tím se bude membrána zanášet rychleji a ve větší míře. K fyzikálnímu poškození membránové struktury může dojít zvýšením elektrického odporu, který roste s množstvím vysrážených iontů na povrchu membrány (Mohsan AKHTER, 2018).

1.7.1. Důsledky foulingu

Jedním z nejdůležitějších parametrů, který je negativně ovlivněn zanášením, je membránová selektivita, což zapříčiní zvýšení energetické náročnosti v důsledku zvýšení elektrického odporu. Membránový proces ovlivňují především koloidní částice, jejichž přítomnost umocňují fyzikální a chemické faktory jako je například rychlost růstu koncentrace, slanost,

flokulace či povrchová interakce. V důsledku zanášení a nežádoucích chemických vlivů se zvyšuje pravděpodobnost poškození či destrukce mechanické struktury membrány (Mohsan AKHTER, 2018).

Obecně lze tedy říci, že zanášení vede k neekonomickému provozu elektrodialýzy, který je zapříčiněn snížením rychlosti proudění a následnou vyšší spotřebou elektrické energie pro udržení stálého průtoku kapaliny. Dále dochází k mechanickému znehodnocení membrán.

1.7.2. Preventivní opatření

Opatření pro zabránění vzniku foulingu se skládá z několika postupů. Jedná se o počáteční úpravu vstupního roztoku, správnou optimalizaci podmínek procesu, vhodné vlastnosti membrány a znalost turbulentních jevů v jednotlivých buňkách membránového modulu. Důležitou součástí péče o elektrodialyzační jednotku je čištění povrchu membrány, které se provádí metodami fyzikálními i chemickými. Čištění fyzikální cestou může být prováděno například vibracemi, proplachováním vzduchem, zpětným proplachem nebo pomocí ultrazvuku. U volby chemického čištění záleží na typu membrány, intenzitě znečištění a druhu znečišťující látky.

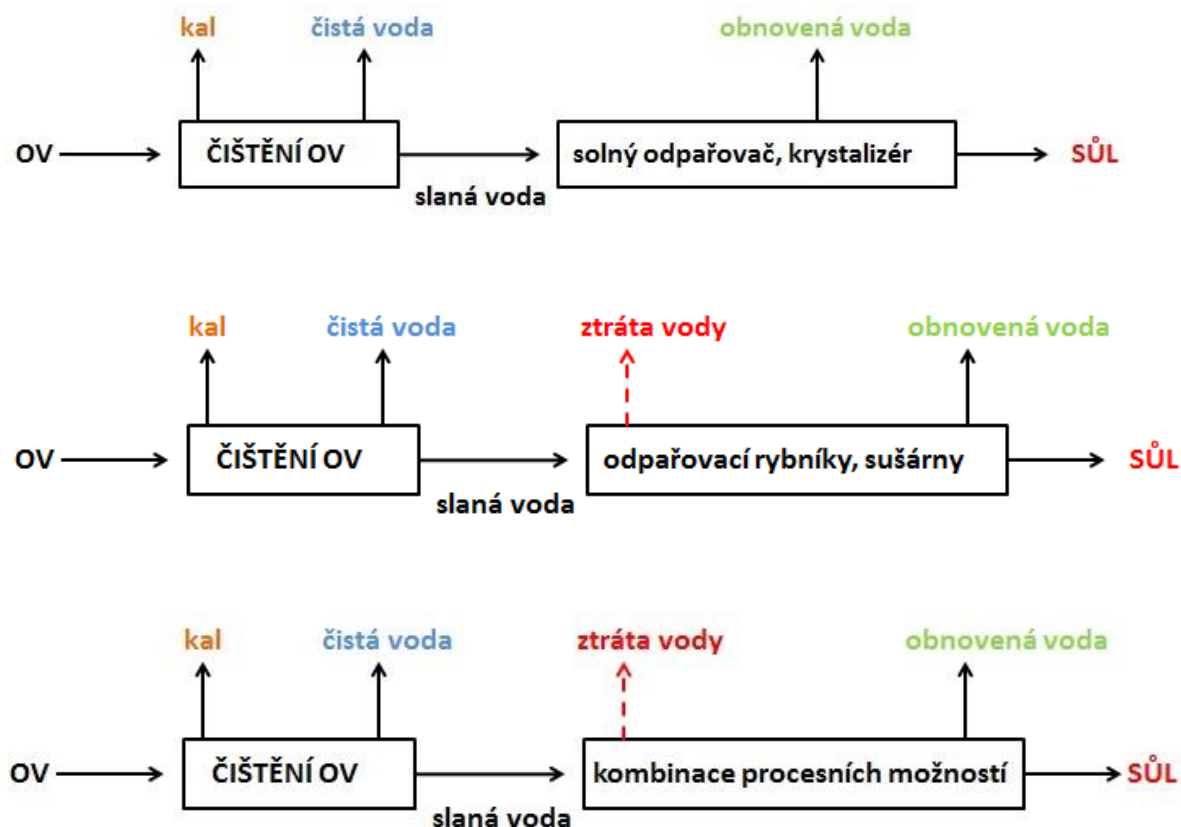
V průmyslu odsolování brakické vody je hlavní příčinou zanášení přírodní organická hmota. Pro odstranění tohoto znečištění se využívá periodické změny proudu. Tato metoda se nazývá reverzní elektrodialýza (Mohsan AKHTER, 2018).

1.8. Zero liquid discharge

Standardní průmyslové operace vedou k tvorbě velkého množství odpadních vod, včetně těch, které mohou negativně ovlivňovat životní prostředí. Vypouštění průmyslových odpadních vod je regulováno emisními standardy a limity pro specifické závadné látky. Technologie čištění odpadních vod byly tedy vyvinuty tak, aby tyto normy jakosti splňovaly odpadní vody z různých odvětví. Standardní metody čištění odpadních vod mohou být doplněny systémem Zero liquid discharge (ZLD).

ZLD je obecně přístup, který zabraňuje jakémukoli vypouštění kapalných odpadů či odpadních vod do vod povrchových. Nulového kapalinového vypouštění neboli zero liquid discharge, lze dosáhnout pomocí některých metod, včetně technologie, která průmyslové

odpadní vody redukuje na suché pevné látky, respektive soli. Celý proces většinou zahrnuje použití standardních metod pro čištění odpadních vod, které produkují vodu s vysokým obsahem solí, v kombinaci s konvenční technikou nulového kapalinového vypouštění (ZLD), které převádí silně zasolenou vodu na pevné soli (Sabla Y. Alnouri, 2018).



Obrázek 2 Možnosti zpracování ZLD (převzato a upraveno z (Sabla Y. Alnouri, 2018))

Zahrnutí ZLD umožňuje zpracování soli i další regeneraci vody. Zero liquid discharge je tedy strategie řízení provozu, která má zajistit odstranění tekutého odpadu a maximalizovat účinnost využití vody. Technologie ZLD snižuje znečištění vody a zvyšuje zásobování vodou, ale je také omezena vysokými náklady a vysokou spotřebou energie (Thiezheng Tong, 2016).

Je tedy třeba najít vhodné řešení šetrné pro životní prostředí a snížení spotřeby energie. Jednou z možností je systém Zero liquid discharge desalination (ZLDD). Principem tohoto uspořádání je to, že koncentrovaná voda z odsolovacího procesu (membránová separace, elektrodialýza) je recirkulována a znovu použita, a to k vyprázdnění nebo dobíjení solárního rybníka. Slaný solární rybník je velký bazén se slanou vodou, která je schopna kumulovat

sluneční záření a ukládat jej v podobě tepelné energie. Toho lze dále využít jako zdroj tepla v různých aplikacích, například i pro generování elektrické energie (Khaled Nakoa, 2016).

Využití koncentrovaných slaných roztoků, které jsou produkovány při procesech odsolování, komplikuje jejich vysoká koncentrace solí a obsah organických látek. Možnosti likvidace solného roztoku jsou poměrně omezené a nákladné. Typickými možnostmi odstranění solného roztoku je vypouštění do sanitární kanalizace, mořská hloubková injektáž, odpařovací rybníky nebo zpracování dodatečným procesem. Dodatečný proces většinou představuje tepelné zpracování pomocí koncentrátorů a krystalizaci. Tyto tepelné procesy jsou však neekonomické z důvodu vysokých počátečních investic a vysokou spotřebou energie. Ke snížení spotřeby energie lze využít přístupu nulového kapalného vypouštění. ZLD systémy mohou zahrnovat membránový proces, díky kterému dochází k rekuperaci vody a dalšímu zkoncentrování solného roztoku. Při použití membránových procesů před procesem tepelným se spotřeba energie sníží, je ale třeba najít optimální možné řešení. ZLD tak významně omezuje emise kapalného odpadu a umožňuje regeneraci vody a solí (Galilee Uy Semblante, 2018), (Malynda Cappelle, 2017).

1.8.1. Membránové techniky v ZLD

K tepelným technologiím, v konvenčním zpracování ZLD, byly začleněny systémy typu reverzní osmózy pro snížení množství solných roztoků s vysokou efektivitou a nižší spotřebou energie ve srovnání s odparkami. Nevýhodou je však nedostatečná hnací síla a zanášení membrán. Reverzní osmózou je možné regenerovat vodu pouze ze 70 % a proto je nutné za tento proces zařadit tepelné metody systému ZLD. Na základě potřeby ZLD a nevýhod spojených s konvenčními postupy je třeba vyvinout alternativní metody pro zvýšení efektivity odsolování. Hlavní jednotku v systému ZLD, která by mohla být efektivně použitelná, mohou představovat některé membránové techniky.

Byly navrženy některé alternativní technologie ZLD vycházející z membrán, které mohou být integrovány do tepelných procesů, pro selektivní odstranění specifických solí za účelem ZLD. Je možné použít jednotky, které umožňují práci s koncentrovanými roztoky. Jedná se o elektrodialýzu, membránovou destilaci a přímou osmózu. Následně mohou být využity tepelné procesy k redukci objemu solného roztoku za vzniku suspenze a pevné látky, jako je

například eutektická zmrazovací krystalizace, která odděluje led a sůl na základě rozdílné hustoty. Využit lze také membránová krystalizace (Jheng-Han Tsai, 2017).

Slibnou inovací pro současné odsolování mořské vody procesem reverzní osmózy (SWRO) je také koncepce integrovaného systému membránové destilace a reverzní elektrodialýzy. Takové technologické řešení by mohlo představovat odsolování mořské vody s nízkou spotřebou energie, eliminaci tekutých odpadních proudů a zároveň minimalizaci nepříznivých vlivů vypouštění vody obsahující vysokou koncentraci anorganických solí na životní prostředí, především na vodní život (Ramato Ashu Tufa, 2015).

Systémy zahrnující elektrodialýzu mají mnoho výhod, jako například vysokou selektivitu a dostatečně velkou účinnost pro regeneraci vody. Pro provoz elektrodialyzéru lze také použít sluneční nebo jinou zelenou energii jako hlavní zdroj energie, což může výrazně snížit provozní náklady. Kromě obvyklého uspořádání je k dispozici řada různých konfigurací elektrodialýzy. Například reverzní elektrodialýza, která poskytuje samočisticí mechanismus založený na pravidelném obrácení polarity, aby se snížilo zanášení (fouling). Elektrodialýza metathese pracuje se dvěma diluátovými a dvěma koncentrátovými proudy a elektrodialýza s bipolárními membránami štěpí vodu na H^+ a OH^- , pomocí bipolární membrány (Jheng-Han Tsai, 2017).

1.8.2. Využití elektrodialýzy a ZLD při sekundárním čištění odpadních vod

Jedná se o získ zdrojů, především živin a vody, z druhotného čištění odpadních vod pomocí biologických procesů, který je v souladu s představou nulového vypouštění tekutin.

Biologicky čištěné sekundární odpadní vody z nynějších čistíren odpadních vod nadále obsahují na výstupu určité množství živin (NO_3^- , HPO_4^{2-}) a solí (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Cl^-). Při nedostatečném odstranění těchto složek může docházet, po vypuštění do přirozeného recipientu, k eutrofizaci nebo mohou být ovlivněny možnosti opětovného využití regenerované vody. Dalším důvodem, proč je vhodné zavádět ZLD proces za biologický stupeň čištění odpadních vod, je fosfor jako důležitý minerální zdroj, jehož rekuperaci z odpadních vod pro opětovné použití může napomoci zásobování fosfátovými zdroji. Technologie biologického čištění odpadních vod také nejsou příliš účinné pro dostatečné snížení obsahu solí (Rudong Liu, 2017).

1.8.3. Voda s vysokým obsahem solí jako proud odpadní vody a její vlivy

Jedním z největších zdrojů odpadních vod je vypouštění silně zasolené vody. Ta vzniká během různých procesů, jako je například odsolování pomocí reverzní osmózy, zasolená voda z regenerace iontoměničů či balastní vody. Odpadní vody obsahující vysoké koncentrace solí mají nežádoucí vliv na životní prostředí, a to právě díky obsahu solí ale i jiných znečišťujících látek, které jsou do odpadní vody zanášeny během různých procesů. Například regenerační zasolená voda z procesů iontoměničů je kontaminována pryskyřicemi nebo jinými organickými látkami, balastní vody mohou obsahovat širokou škálu druhů mikroorganismů, které mohou narušit prostředí, ve kterém je odpadní voda vypouštěna.

I přes to, že vypouštění zasolené vody má jistý vliv na životní prostředí, jsou běžně vypouštěny bez potřebného ošetření. Díky přísnějším environmentálním předpisům a problému s udržitelností zásoby vody včetně ochrany její kvality a zdrojů se průmyslová odvětví začala zaměřovat na minimalizaci odpadních proudů a zpětného využití odpadních vod a separovaných solí.

Vlivy vypouštěné slané vody lze rozdělit na fyzikálně-chemické a ekologické. Fyzikální či chemické vlastnosti recipientu mohou být pozměněny díky vysoké slanosti, rozdílné teplotě či obsahu nežádoucích složek vypouštěné vody. To vede k důsledkům ekologickým. Může být ovlivněn mořský život změnou osmotického tlaku nebo přítomností toxických látek (například těžké kovy). Slaná voda vypouštěná z pobřežních odsolovacích zařízení také způsobuje erozi pláží, naopak ve vnitrozemí dochází ke znečištění podzemních vod a půdy, které může následně ovlivnit produkci rostlin a užitnost půdy (Danu Ariono, 2016).

Technologie zpracování vody s vysokou koncentrací anorganických solí jako odpadní proud odsolování lze rozdělit do kategorií membránové procesy, tepelné procesy a procesy nově vznikající. Technologie založené na membránách jsou v porovnání s tepelnými procesy méně energeticky náročné, ale jsou omezeny koncentrací a obsahem solí v zasolené vodě. Mezi tepelné procesy se řadí víceúčelová destilace, mechanická komprese par, krystalizátory, větrné odpařování a rozprašovače. Přímá osmóza, membránová destilace, termionické procesy a eutektická krystalizace zmrazením jsou zatím rozvíjející se technologie. Všechny tyto procesy jsou schopny snížit objem odpadní zasolené vody a při jejich kombinaci lze dosáhnout nulového vypouštění kapaliny. Výběr nejlepší dostupné technologie závisí

na faktorech jako je kvalita upravované vody, spotřeba energie a náklady (Arun Subramani, 2013).

K výše zmíněným možnostem zpracování vody o vysoké koncentraci solí lze zařadit i přímé metody, které spočívají ve vypouštění vody s vyšším obsahem solí přímo do jezera, nádrže, oceánu, řeky či kanalizace. Vodu s obsahem rozpuštěných solí je možné také využít pro zavlažování půdy plodin, které jsou odolné vysoké salinitě, nebo pro pěstování Spiruliny (Danu Ariono, 2016).

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Praktická část diplomové práce spočívala v první řadě v seznámení s funkcemi a ovládním elektrodialyzační jednotky. Dále byly připravovány roztoky používaných solí a vytvářeny jejich kalibrační závislosti potřebné pro vyhodnocení následných testů. Hlavní náplní této práce bylo samotné zahušťování vodných roztoků vybraných solí o vysoké koncentraci. Zaměřila jsem se na stanovení nejvyššího možného zahuštění připravených roztoků solí v závislosti na jejich počátečních koncentracích a době odsolování. Pro ověření správného chodu elektrodialyzační jednotky byla pravidelně prováděna řada kondičních a kalibračních testů. Veškeré postupy jsou podrobněji rozebrány v následujících kapitolách.

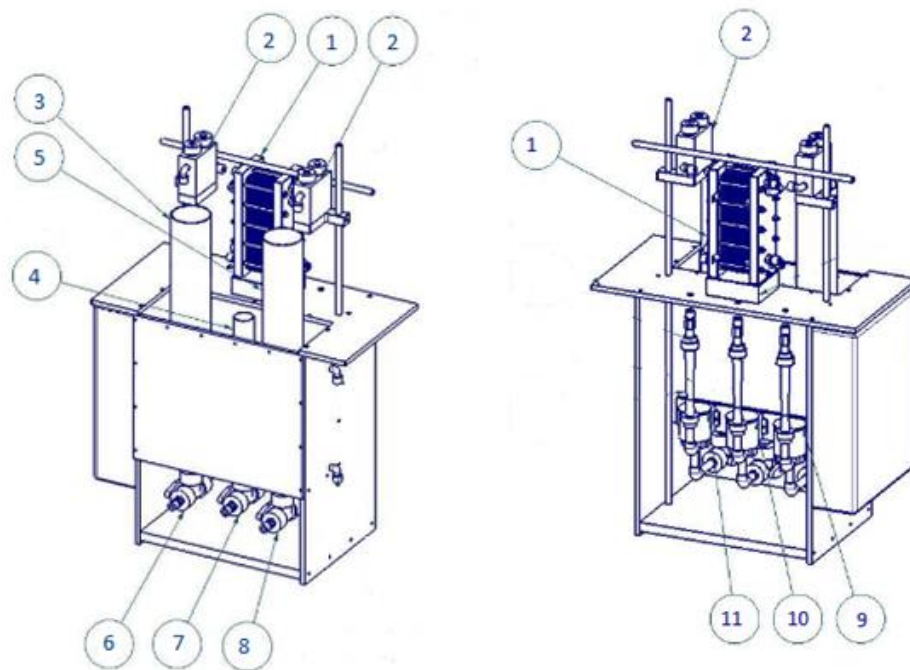
2.1. Popis zařízení

2.1.1. Elektrodialyzační jednotka P EDR – Z/4x FULL

Elektrodialyzační jednotka se skládá z několika základních částí. Jedná se o zásobníky diluátu, koncentrátu a elektrodového roztoku. Tyto zásobníky jsou konstruovány v podobě odměrných válců s výpustěmi a použitým materiálem je polypropylen a polyvinylchlorid. Každý zásobník, a tedy i roztok, má své čerpadlo a potrubní systém. Čerpadla jsou cirkulační bezucpávková a potrubní spoje jsou realizovány ve formě hadiček a trojcestných ventilů, které slouží k vypouštění roztoků z nádrží. Zařízení dále obsahuje průtokoměry, cely pro měření pH a vodivostní sondy, převodníky vodivosti a pH, PLC displej a zdroj stejnosměrného napětí (3 A, 30 V) (, 2016). Jednotlivé části jsou popsány v tabulce 1 a znázorněny na obrázku 3.

Tabulka 1 Seznam částí ED jednotky

Komponenty jednotky		Materiál
1	Membránový svazek	
2	Cela pro pH a vodivostní sondy	PP
3	Zásobník pro Diluát (D)	PE
4	Zásobník pro Elektrodový roztok (E)	PE
5	Zásobník pro Koncentrát (C)	PE
6	Trojcestný ventil	PP/EPDM
7, 8, 9	Čerpadla D, E, C	PP



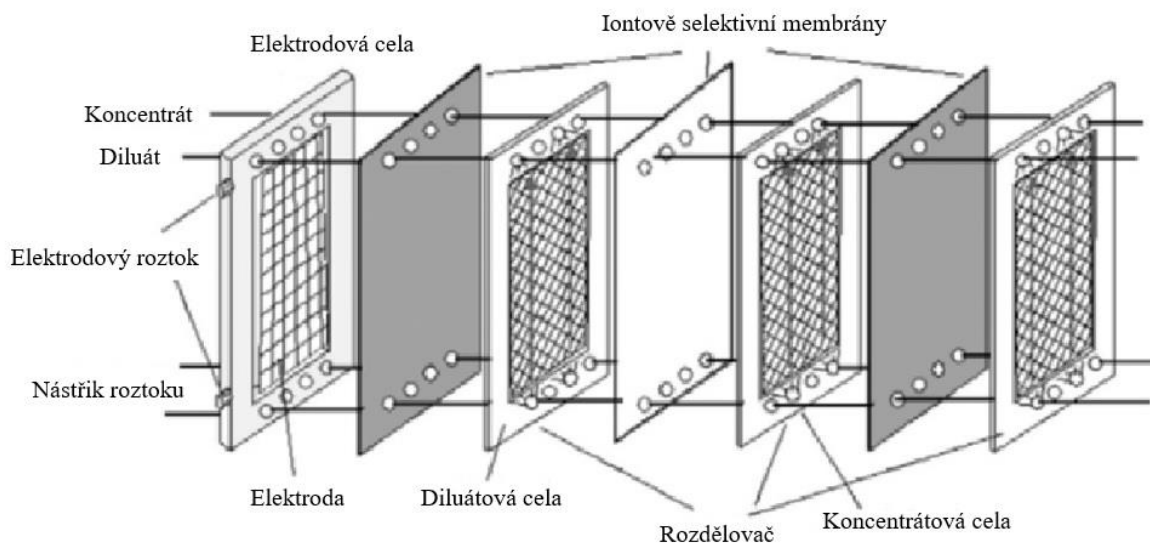
Obrázek 3 Přední (vlevo) a zadní (vpravo) náhled jednotky včetně popisu jednotlivých částí (převzato a upraveno z *(Brain, 2011)*)

2.1.2. Sestavení membránového modulu

Pro správný chod elektrodialyzační jednotky je také důležité správné sestavení membránového modulu. Sestrojený modul obsahuje dvě stahovací desky s elektrodami, kde jedna je kladná (anoda), druhá záporná (katoda). Dále sadu katexových a anexových membrán a sadu takzvaných rozdělovačů, kde na dvou z těchto rozdělovačů jsou napojeny platinové drátky, na které se zapojují elektrody pro měření vnitřního napětí.

Na desku s kladnou elektrodou byl vložen nejprve rozdělovač s platinovým drátkem tak, aby se drátek nedotýkal plochy elektrody. Další vrstvu tvoří katodová membrána, na kterou byl vložen opět rozdělovač (již bez platinového drátku) tak, aby mezera v jeho struktuře byla u otvoru tam, kde je třeba aby roztok protékal. To znamená z přítoku diluátu D1 (v horní části) do odtoku diluátu D1 (ve spodní části). Dále následuje anodová membrána a rozdělovač s otvory průtoku naopak z přítoku koncentráту C1 do odtoku koncentráту C1. Tímto systémem bylo složeno vždy deset párů membrán. Na poslední membránu musí být přiložen opět rozdělovač s platinovým drátkem. Takto sestavený membránový modul je nutné

dostatečně upevnit, k čemuž slouží řada šroubů na obou stranách. Schématické znázornění posloupnosti membrán a rozdělovačů je na obrázku 4 (, 2016).



Obrázek 4 Složení membránového modulu pro elektrodialýzu (převzato a upraveno z (Strathmann, 2010))

2.2. Použité chemické látky

Pro přípravu roztoků a promývání elektrodialyzační jednotky a modulu byla použita kohoutková voda upravená přístrojem Demiwa 5ro Watek na demineralizovanou vodu o konstantní vodivosti v rozsahu $1,5 - 3 \mu S/cm$.

Pro regeneraci modulu byla použita 1 % HNO_3 , p.a. (ner, n. d.) a 1 % $NaOH$, p.a. (ner, n. d.).

Ve vlastním experimentu byly použity roztoky celkem tří solí, a to síran sodný, chlorid sodný a chlorid vápenatý o různých koncentracích. Síran sodný bezvodý, 99 % Na_2SO_4 je bílá krystalická látka bez zápachu o rozpustnosti ve vodě 185 g/l při 20 °C (ner, n. d.). Chlorid sodný,

99 % $NaCl$ je krystalická bezbarvá až bílá látka bez zápachu s rozpustností ve vodě a při 20 °C 360 g/l (ner, n. d.). Chlorid vápenatý, 99 % $CaCl_2$ je pevná bílá až šedobílá látka bez zápachu s rozpustností ve vodě a při 20 °C 740 g/l (ner, n. d.).

Dále byl použit jako elektrodový roztok dusičnan vápenatý $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (ner, n. d.) a jako roztok pro uchování membrán v membránovém modulu byl použit roztok disířičitanu sodného $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (ner, n. d.).

2.3. Použité přístroje a zařízení

Pro měření kalibračních roztoků a samotnou kalibraci konduktometrických sond elektrodialyzační jednotky byl použit externí konduktometr WTW Cond 7110 intoLab. Pro vážení byly použity analytické váhy Sartorius CPA 623S. Pro zajištění konstantní teploty při procesu elektrodialýzy byl použit termostat Thermo Scientific HAAKE C/DC a pro kalibraci termostat Thermo HAAKE DC 30. Pro čerpání nástřiku bylo použito externí čerpadlo EMEC. Pro samotné zahušťování roztoků solí byly použity membrány Ralex z polyethersulfonu (PES) od společnosti Mega.

2.4. Postup zprovoznění elektrodialyzéru pro následná měření

Tento postup byl opakován vždy před každým měřením.

Nejdříve byl zapnut osobní počítač, který byl na elektrodialyzační jednotku napojen a zde se každých 0,5 minut ukládala data z měření. Dále byla zapnuta samotná elektrodialyzační jednotka pomocí hlavního vypínače.

Již sestavený membránový modul byl před každým měřením opláchnut demineralizovanou vodou a následně byl připojen k zařízení. Modul se s elektrodialyzační jednotkou propojoval pomocí potrubních spojů (hadiček). Ty bylo potřeba napojit v několika místech – spoj mezi měrnou celou diluátu a otvorem v modulu D1 (odtok diluátu), spoj mezi měrnou celou koncentrátu a otvorem v modulu C1 (odtok koncentrátu), spoj mezi čerpadlem pro diluátové zásobník a otvorem v modulu D1 (nátok diluátu), spoj mezi čerpadlem pro zásobník koncentrátu a otvorem v modulu C1 (nátok koncentrátu) a spoje mezi čerpadlem elektrolytu a otvorem v modulu E (nátok elektrolytu). Spoje pro odtok elektrolytu zůstávaly stále připojené k modulu, stačilo je pak zasunout do válce s elektrolytem.

Dále byly do měrných cel diluátu a koncentrátu zapojena pH čidla, na platinové drátky v membránovém modulu byly připojeny referenční elektrody pro regulaci celkového napětí

vloženého na modul a na šrouby, kterými jsou připevněny elektrody ke stahovacím deskám, byl připojen přívod stejnosměrného napětí.

Pomocí připojeného osobního počítače nebo přes displej elektrodialyzační jednotky byly nastaveny parametry uvedené v tabulce 2.

Tabulka 2 Nastavené parametry pro měření

Pumps (čerpadla)	
Průtok D1	50 l/h
Průtok C1	50 l/h
Průtok E	50 l/h
Setup (nastavení)	
Voltage (napětí)	10 V
Current (proud)	1,6 A

Do zásobních válců pro koncentrát a diluát byly nality příslušné roztoky o určité koncentraci a objemu dle požadavků jednotlivých měření. Jako elektrodový roztok byl použit síran sodný nebo dusičnan vápenatý o objemu 250 ml a koncentraci 20 g/kg.

Následovalo spuštění elektrodialyzační jednotky postupně pomocí tlačítek „Start Pumps“, „Start Logger“ a „Start Voltage“, tedy byly spuštěny čerpadla, záznamník dat a napětí.

Po ukončení měření jednotlivých testů bylo zařízení vypnuto pomocí tlačítek „Stop Logger“ a „Stop Pumps“, tedy byly zastaveny záznamník dat a čerpadla, zdroj napětí byl vypnut přístrojem automaticky při zastavení čerpadel. Následovalo vypuštění roztoků ze zásobníků a jejich vážení pro hmotnostní bilanci. Byly odpojeny přívody napětí, odšroubována pH čidla a potrubní spoje. Membránový modul byl propláchnut demineralizovanou vodou a umístěn do nádoby s roztokem disířičitanu sodného ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) (, 2016).

2.5. Kalibrace sond vodivosti

Před měřením byla provedena kalibrace sond vodivosti následujícím postupem.

Kalibrace vodivostních sond byla provedena dvoubodově, byl použit roztok síranu sodného o koncentraci 120 g/kg a externí konduktometr.

Roztok byl nalit do nádrže diluátu D1, do cely pro měření vodivosti a pH byla umístěna vodivostní sonda. Následně bylo zapnuto čerpadlo pro diluát D1 při provozním průtoku 80 l/h. Dále byla externím konduktometrem změřena vodivost kalibračního roztoku v nádrži diluátu, tato hodnota byla použita jako referenční č. 1. a pomocí dotykového displeje pro okruh D1 byla tato hodnota uložena.

Následovalo vypnutí čerpadla diluátového okruhu D1, roztok v nádrži byl zředěn na nižší koncentraci a čerpadlo pro diluátové okruh D1 bylo uvedeno do chodu. Externím konduktometrem byla změřena vodivost zředěného kalibračního roztoku v nádrži, tato hodnota byla použita jako referenční č. 2. a pomocí dotykového displeje pro okruh D1 byla tato hodnota opět uložena.

Uvedený postup byl proveden i pro sondu vodivosti koncentrátu C1 (, 2016).

2.6. Kalibrace sond pH

Před měřením byla provedena kalibrace pH sond s použitím pufrů (o pH 4 a 7) následujícím postupem.

Kalibrace byla provedena mimo ED jednotku, sonda pH byla tedy demontována z cely, opláchnuta demineralizovanou vodou, osušena a vložena do kalibračního roztoku o pH=7. Pomocí dotykového displeje pro daný okruh bylo nastaveno pH 7.

Dále byla sonda vyndána z kalibračního roztoku pH=7, opláchnuta demineralizovanou vodou, osušena a vložena do kalibračního roztoku pH=4. Pomocí dotykového displeje pro daný okruh bylo nastaveno pH 4 a celá kalibrace byla uložena.

Takto kalibrovaná sonda byla namontována zpět do jednotky a postup byl zopakován pro druhý okruh (, 2016).

2.7. Kalibrační roztoky solí

Pro přepočet vodivosti měřených solí na jejich koncentrace byly připraveny kalibrační roztoky a vytvořeny jejich kalibrační závislosti.

Pro navážku byly použity analytické váhy. Jako pomůcky byly použity odměrné baňky o objemu 100 ml, kádinky, váženka a externí konduktometr.

Do 100 ml odměrky bylo naváženo postupně dvanáct různých hmotností příslušné anorganické soli a doplněno demineralizovanou vodou do hmotnosti 100 g roztoku. Tímto způsobem byla připravena řada kalibračních roztoků, která byla proměřena konduktometrem. Vodivosti, naměřená teplota a známá koncentrace byla zaznamenávána pro každý roztok.

Pro ověření správnosti rovnic kalibračních závislostí byly použity dvě kontrolní metody stanovení koncentrace. Jednou z nich byla instrumentální metoda ICP OS (optická spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem). Princip této metody je poměrně rozsáhlý a není předmětem této diplomové práce, proto se odkazují na skripta Ekoanalýza II. (Ranáta Šelešovská, 2013), kde je podstata tohoto zařízení uvedena.

Druhou kontrolní metodou byla gravimetrická metoda. V tomto případě byl vzorek roztoku o určité hmotnosti předem zvážen a vložen do sušárny, kde se nechala odpařit voda při 250 °C po dobu 2 hodin. Poté byl odpařený vzorek zvážen a rozdíl hmotností odpovídal hmotnosti odpařené vody.

2.8. Standardní solný test

Standardní solný test slouží k ověření správného chodu elektrodialyzačního zařízení. Skládá se z takzvaného hydraulického testu a stanovení výkonových parametrů, kterými jsou čas odsolení, hmotnostní tok solí, spotřeba energie a proudová účinnost.

Standardní solný test byl prováděn pravidelně jednou týdně a postup jednoho z řady testů uvádím dále v této kapitole (, 2019).

2.8.1. Hydraulický test vnější těsnosti

Tento test slouží k ověření těsnosti zařízení a ke stanovení množství takzvaných úkapů a provádí se při teplotě 25 °C.

Nejprve byl k elektrodialyzační jednotce připevněn membránový modul a veškeré příslušné hydraulické okruhy. Do nádrží pro koncentrát (C) a diluát (D) byly vloženy termostatické spirály, termostat byl nastaven na 25 °C a do každé z nádrží bylo nalito 1 l demineralizované vody. Do elektrolytové nádrže bylo nalito 0,25 l demineralizované vody. Průtoky byly nastaveny u všech tří nádrží na 50 l/h. Pod modul byla vložena předem zvážená Petriho miska pro zachyt úkapu. Následně byla zapnuta čerpadla a po odvzdušnění byla čerpadla ponechána v chodu 30 minut. Po uplynutí této doby byla čerpadla vypnuta, vyjmuta Petriho miska a následně zvážena. Rozdíl hmotnosti byl vynásoben dvěma pro přepočet na množství úkapu za hodinu (, 2019).

2.8.2. Hydraulický test vnitřní těsnosti

Tento test vždy navazoval na hydraulický test vnější těsnosti, kde už byl modul na elektrodialyzační jednotku připojený. Dále se postupovalo následovně.

Byly odpojeny potrubní spoje (hadičky) na vstupu a výstupu koncentrátového roztoku do a z modulu. Do nádrží pro koncentrát a diluát byly vloženy termostatické spirály, termostat byl nastaven na 25 °C a do každé z nádrží bylo nalito opět 1 l demineralizované vody. Do elektrolytové nádrže bylo nalito 0,25 l demineralizované vody. Průtok pro diluátový a koncentrátový okruh byl nastaven na 25 l/h, pro elektrodový roztok 30 l/h. Na ovládacím panelu byly vypínače D a E čerpadel přepnuty do polohy „ON“, vypínač C čerpadla byl přepnut do polohy „OFF“ a následně byl zapnut hlavní vypínač čerpadel. Po ustálení teploty na 25 °C byla pod membránový modul vložena předem zvážená Petriho miska a přístroj byl ponechán v chodu 30 minut. Po uplynutí této doby byla čerpadla vypnuta a Petriho miska s přetokem byla zvážena. Rozdíl hmotnosti byl vynásoben dvěma pro přepočet na množství přetoku za hodinu (, 2019).

2.8.3. Stanovení výkonových parametrů

2.8.3.1. Kondicionace modulu

Cílem kondicionace je připravit modul pro následná měření dostatečným kontaktem s roztokem soli. Elektrodialyzační jednotka byla připravena tak, jak je popsáno v kapitole 2.2. Postup zprovoznění elektrodialyzéru pro následná měření. Do nádrží pro diluát a koncentrát byl nalit připravený roztok Na_2SO_4 o koncentraci 20 g/kg a objemu 1 l. Do nádrže elektrodového roztoku byl nalit Na_2SO_4 o koncentraci 20 g/kg a objemu 0,25 l. Následně byl zapnut hlavní vypínač jednotky, nastaven průtok čerpadel na 50 l/h, napětí bylo nastaveno na 10 V a proud na 1,6 A. Zdroj stejnosměrného napětí byl nastaven přepínačem polarity do polohy „POZITIV“. Následně byla zapnuta čerpadla pro všechny tři okruhy.

Po době 30 minut byl vypnut zdroj stejnosměrného napětí i čerpadla. Během kondicionace byly sledovány průtoky roztoků, případné úkapy, teplota roztoků a hodnota napětí na externím a interním voltmetru.

Roztoky z nádrží byly vypuštěny a zlikvidovány. Dále byla do nádrží nalita demineralizovaná voda, která se po zapnutí čerpadel i stejnosměrného napětí nechala v přístroji cirkulovat po dobu 5 minut. Následně byla čerpadla vypnuta a voda vypuštěna.

2.8.3.2. Ekvilibrace modulu

Sání D a C okruhu bylo upraveno tak, aby byl roztok čerpán z jedné z nádrží společně do D a C okruhu a výstup měřících cel byl upraven tak, aby se roztok vracel do stejné nádrže. Elektrodový roztok zůstal beze změny.

Do společné nádrže bylo nalito 1 l roztoku Na_2SO_4 o koncentraci 20 g/kg a do nádrže elektrodového roztoku 0,25 l téhož roztoku. Následně byla zapnuta čerpadla a byly sledovány hodnoty vodivosti D a C okruhu. V okamžiku, kdy se vodivosti diluátu a koncentrátu vyrovnaly, byla čerpadla vypnuta a roztok vypuštěn. Sání a výtlak byl opět uveden do původního stavu.

2.8.3.3. Vlastní stanovení výkonných parametrů

Stanovení výkonných parametrů bylo prováděno při polaritě „pozitiv“ a následně při polaritě „negativ“. Principem je záměna diluátu a koncentrátu změnou polarity.

Polarita POZITIV

Do každé z nádrží pro koncentrát a diluát byl převeden 1 l roztoku Na₂SO₄ o koncentraci 20 g/kg a do nádrže elektrolytu stejný roztok o objemu 0,25 l. Do nádrže byly vloženy externí sondy pro měření vodivosti a pH. Průtoky čerpadel byly nastaveny na 50 l/h a teplota termostatu byla nastavena na 25 °C. Následně byla zapnuta čerpadla, záznamník dat a zdroj stejnosměrného napětí v pozici „pozitiv“. Během testu byl sledován průtok roztoků a případné úkapy. Do počítače se automaticky ukládala data potřebných parametrů. Po dosažení vodivosti diluátu 1 mS/cm byl vypnut zdroj stejnosměrného napětí a čerpadla. Roztoky byly zváženy a vypuštěny.

Polarita NEGATIV

Postup byl obdobný jako při stanovení výkonných parametrů v polaritě „pozitiv“, pouze byla nastavena polarita stejnosměrného napětí do polohy „negativ“.

2.8.3.4. Regenerace modulu

Jedná se o důkladné propláchnutí nejen modulu, ale i celé elektrodialyzační jednotky. Tento postup se skládá ze sedmi stejných kroků, při kterých se střídá promývací roztok. Postup je popsán v tabulce 3.

Tabulka 3 Postup při regeneraci modulu

Pořadí	Promývací roztok	Doba promývání (čerpadla v chodu)
1.	DEMI voda	10 min
2.	HNO ₃ 1-3 %	10 min
3.	DEMI voda	10 min
4.	NaOH 1-3 %	10 min
5.	DEMI voda	10 min
6.	DEMI voda	10 min
7.	DEMI voda	10 min

Při posledním proplachu demineralizovanou vodou bylo upraveno pH na hodnotu 4-5 pomocí zředěné HNO₃.

2.9. Zahušťování jednotlivých solí

Vlastní experiment spočíval v zahušťování vybraných solí o různých počátečních koncentracích diluátu i koncentrátu. Cílem tohoto testu bylo zjistit, zda mají vliv různé počáteční koncentrace diluátu a koncentrátu na výstupní koncentraci koncentrátu a do jaké míry je možné solný roztok zahustit.

Elektrodialyzační jednotka byla zprovozněna dle postupu v kapitole 2.2., navíc bylo připojeno externí čerpadlo, kterým byl přiváděn nástrík do diluátu pro simulaci kontinuálního nátoků zasolené odpadní vody. Elektrodialýza probíhala tedy ve feed and bleed režimu. Koncentrace nástríku byla volena dle použité koncentrace diluátu. Teplota byla udržována na 25 °C pomocí termostatu, v případě testu při vyšší teplotě na 35 °C.

Do počítače propojeného s elektrodialyzační jednotkou byly každou 0,5 minutu ukládány naměřené hodnoty napětí, proudu, průtoku, teploty, vodivosti, pH a objemu. Testy byly ukončeny v okamžiku, kdy se třikrát po 15 minutách vodivost koncentrátu nezměnila.

Souhrn koncentrací a objemů použitých solí pro jednotlivé testy je uveden v následujících tabulkách 4-6.

Tabulka 4 Přehled testů – Síran sodný (C – koncentrát, D – diluát, E – elektroodvový roztok, F – nástrík)

Na ₂ SO ₄								
	Koncentrace [g/kg]				Hmotnost [g]			
Test	C	D	E	F	C	D	E	F
1	152	36,6	20	50	500	500	227	3847,5
2	140	10	20	50	502	500	250	4918,7
3	127,3	9,9	20	75	503	504	250	3633,1
4	160	9,9	20	75	500	505,5	250	3638,8
5	160	36	20	75	488,4	501,5	250	5387,2
6	128	36	20	75	522	518	250	5578,7
7	180	36	20	75	515,3	507,5	259,2	7328,9

Tabulka 5 Přehled testů – Chlorid sodný (C – koncentrát, D – diluát, E – elektrodový roztok, F – nástřik)

NaCl								
	Koncentrace [g/kg]				Hmotnost [g]			
Test	C	D	E	F	C	D	E	F
1	130	4,1	20	50	500,4	500,3	250	2890,7
2	250	30	20	75	501	507	250	3059,1
3	109	30	20	75	508	508,5	250	3795
4	109	8,2	20	75	505	501	250	2875,9
5	180	8,2	20	75	502	507,5	250	2027

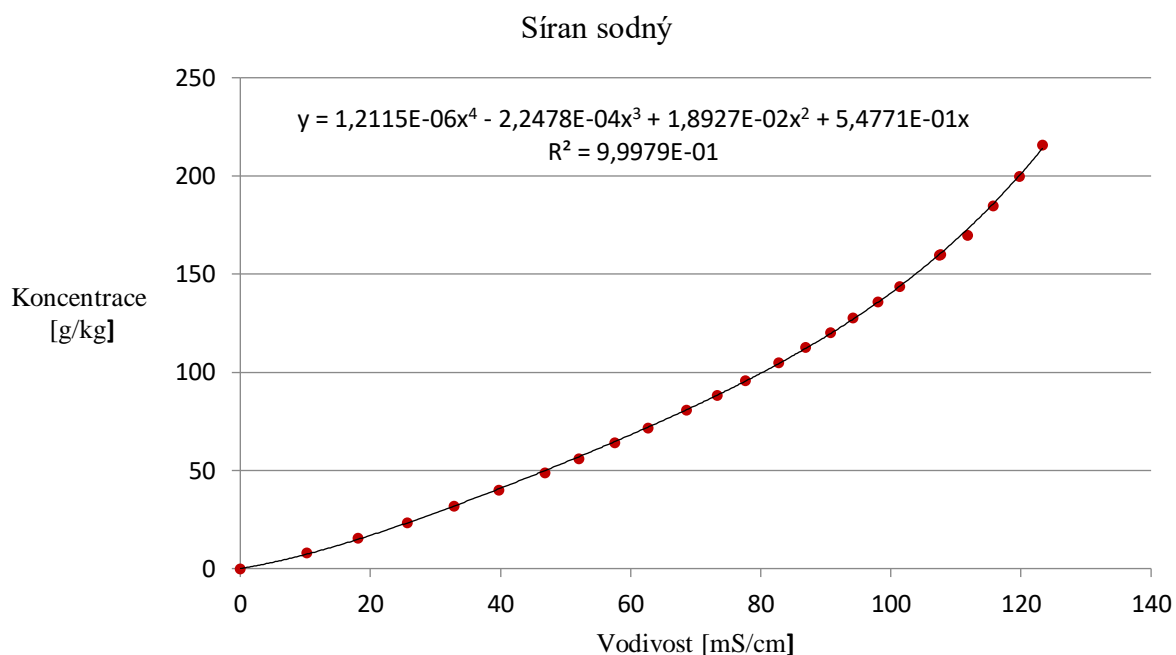
Tabulka 6 Přehled testů – Chlorid vápenatý (C – koncentrát, D – diluát, E – elektrodový roztok, F – nástřik)

CaCl ₂								
	Koncentrace [g/kg]				Hmotnost [g]			
Test	C	D	E	F	C	D	E	F
1	102,4	28,24	20	75	549	505,5	250	3055
2	204	28,2	20	75	534	545	250	3012,5

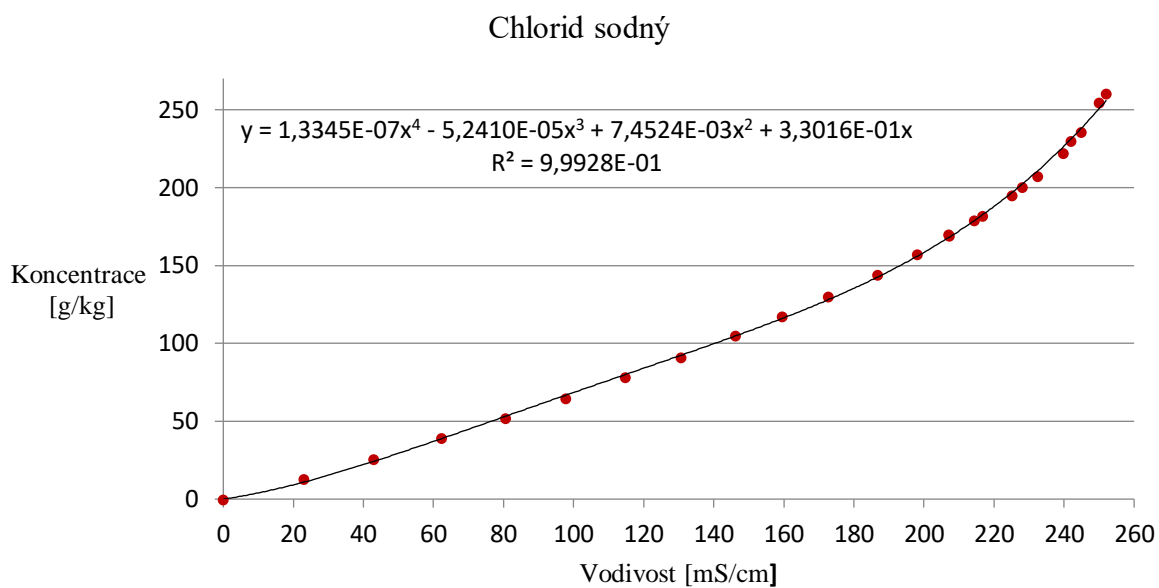
3. VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1. Kalibrační roztoky solí

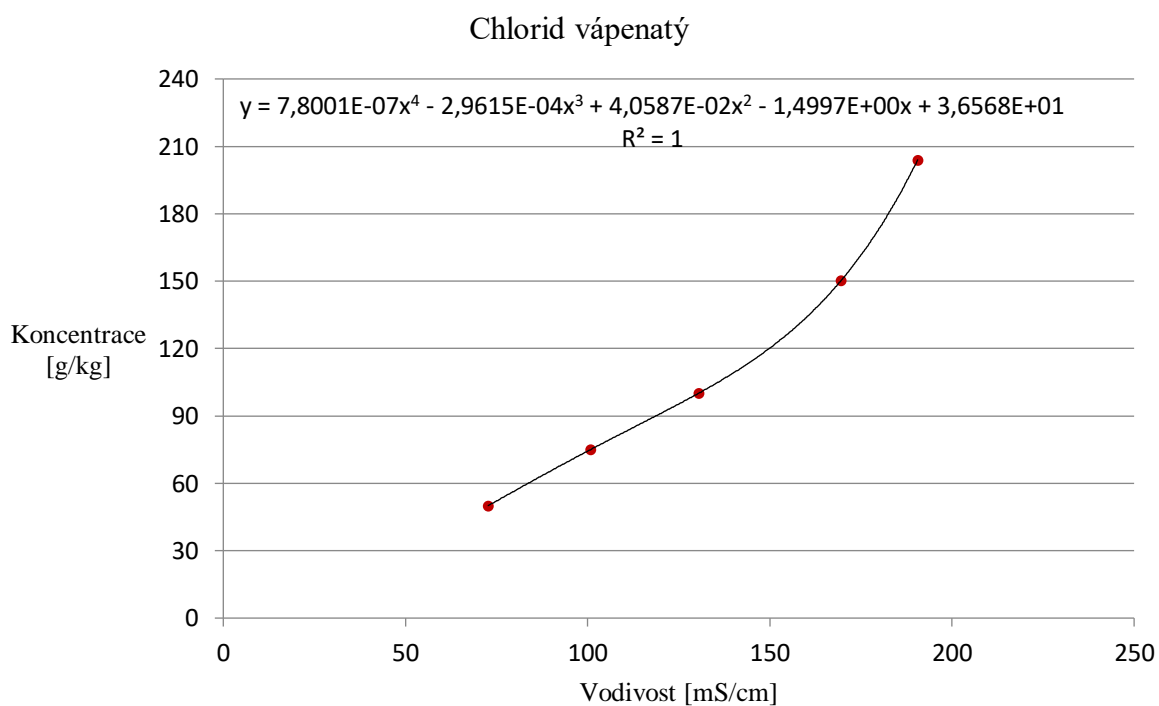
Pro přepočítání vodivosti na koncentraci bylo nutné vytvořit kalibrační závislost použitých solí. Vzhledem k tomu, že rozpustnost je závislá na teplotě, roztoky o vyšší koncentraci byly připraveny zahřátím pro rychlejší rozpuštění soli. Roztoky nižších koncentrací byly připraveny za laboratorní teploty. Na teplotě ovšem závisí i vodivost. Většina měření na elektrodialyzační jednotce byla prováděna při teplotě 25 °C, proto i vodivosti kalibračních roztoků bylo nutné aproximovat pro tuto teplotu. Přepočítání vodivosti roztoků o různé teplotě byl proveden automaticky nastavením externího konduktometru. Průběh kalibrační řady jednotlivých solí je znázorněn v grafu 1-3.



Graf 1 Síran sodný – kalibrační křivka, rovnice polynomiální spojnice trendu

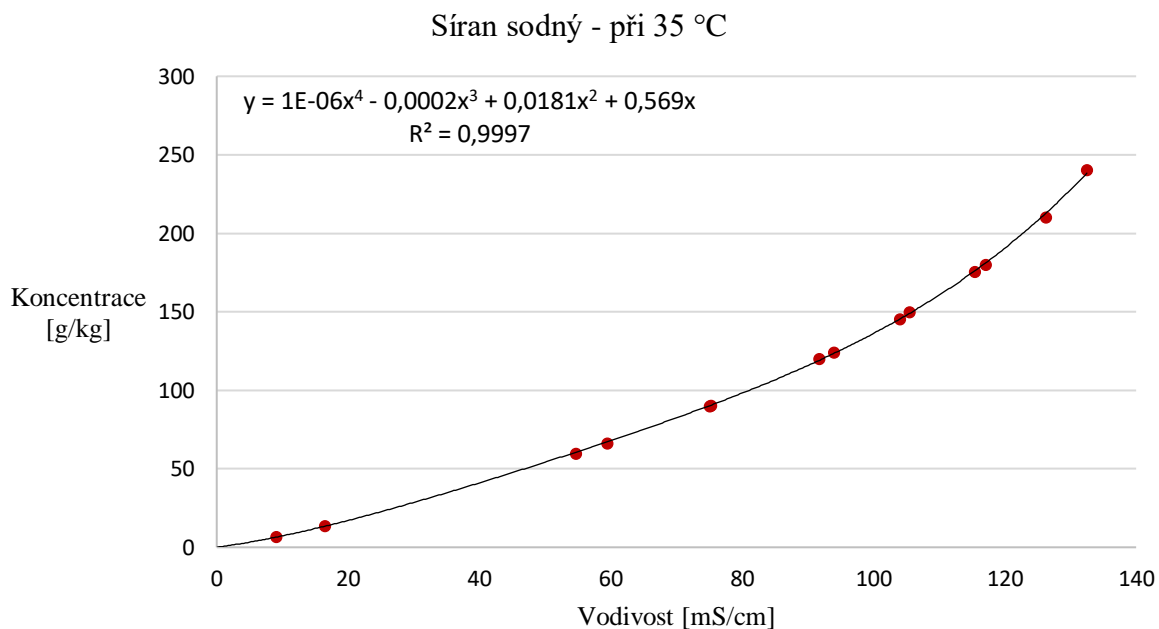


Graf 2 Chlorid sodný – kalibrační křivka, rovnice polynomicke spojnice trendu



Graf 3 Chlorid vápenatý – kalibrační křivka, rovnice polynomicke spojnice trendu

Pro vyhodnocení testu, který byl proveden za vyšší teploty, byla připravena kalibrační řada roztoku síranu sodného, která byla měřena při teplotě 35 °C. Průběh kalibrační řady a rovnice která byla použita pro přepočítání vodivosti na koncentraci je zobrazena v grafu 4.



Graf 4 Síran sodný – kalibrační křivka a rovnice polynomičké spojnice trendu při 35 °C

Pro přepočítání vodivosti na koncentraci roztoků byla použita polynomičká závislost, která je uvedena v grafech 1-4. Naměřené hodnoty kalibračních řad všech solí byly porovnány s výsledky, které uvádí Toshiaki Isono ve svém článku (Toshiaki, n. d.), jejichž průběh z velké části odpovídá naměřeným výsledkům v laboratoři.

3.2. Standardní solný test

Standardní solný test byl prováděn vždy s roztokem síranu sodného o koncentraci 20 g/kg postupem popsáním v kapitole 2.8. Cílem bylo ověřit správnou funkci elektrodialyzační jednotky.

3.2.1. Hydraulický test vnější těsnosti

Při tomto testu bylo sledováno množství úkapů a přetoků případných netěsností membránového modulu. Množství úkapu po 30 minutách bylo 2,1 g, po vynásobení 2 pro přepočítání na hodiny tedy 4,2 g/h. Maximální povolené množství úkapu je 6 g/h, tento limit byl tedy splněn a nebylo třeba modul dále dotahovat. Přetoky při zapojeném okruhu C byly v množství 1,8 g/h a 1,6 g/h pro okruh D. Maximální povolené množství přetoků je 4 g/h, limit nebyl překročen ani v případě kontroly přetoků. Přehled naměřených a maximálních hodnot je uveden v tabulce 7.

Tabulka 7 Výsledky hydraulického testu a referenční hodnoty

Jednotka	Úkap [g/h]	Přetok C [g/h]	Přetok D [g/h]
Maximální hodnota	6	4	4
Naměřená hodnota	4,2	1,8	1,6

3.2.2. Stanovení výkonových parametrů

Po provedení testů výkonových parametrů byla stanovena doba trvání testu, hmotnostní tok solí, spotřeba energie na přenos solí, proudová účinnost a hmotnostní bilance. Výsledky a referenční hodnoty jednoho z řady solných testů pro polaritu pozitiv jsou zaznamenány v tabulce 8.

Tabulka 8 Vyhodnocení solného testu – polarita Pozitiv

	Výsledek	Požadovaná hodnota
Doba trvání testu	56,43 min	max. 55 min
Hmotnostní tok solí	298,8 g/m ² h	min. 330 g/m ² h
Spotřeba energie na přenos solí	415,6 Wh/kg	max. 430 Wh/kg
Proudová účinnost	90 %	min. 90 %
Odchylka hmotnostní bilance	3,82 %	max. 2,5 %

Při porovnání naměřených a spočítaných hodnot s referenčními hodnotami je test nevyhovující v době trvání testu, hmotnostním toku solí a v odchylce hmotnostní bilance. Odchylky jsou ale malé a pro účely této práce jsou tyto rozdíly zanedbatelné.

Použité výpočty:

- **Doba trvání testu**

Doba trvání testu t [min] byla vypočítána dle rovnice (4):

$$t = t_x + \frac{t_{x-1} - t_x}{\kappa_{x-1} - \kappa_x} * (1 - \kappa_x) \quad (4)$$

Kde, t_x – doba posledního odečtu hodnot [min]; t_{x-1} – doba předposledního odečtu hodnot; κ_x – poslední odečtená vodivost diluátu; κ_{x-1} – předposlední odečtená vodivost diluátu (, 2019).

- **Hmotnostní tok solí**

Hmotnostní tok solí J_s [kg/m²/h] byl vypočítán dle rovnice (5):

$$J_s = \frac{\Delta mt}{n_M * w * l * \Delta t} \quad (5)$$

Kde, Δmt – množství transportovaných solí [kg]; n_M – počet membránových párů [-]; w – šířka efektivní části membrány (rozdělovače) [m]; l – délka efektivní části membrány [m]; Δt – doba testu [hod]. (, 2019)

Množství transportovaných solí Δmt [kg] bylo vypočítáno dle rovnice (6):

$$\Delta mt = \frac{w_0 * m_0}{\rho_0} - \frac{w_x * m_x}{\rho_x} \quad (6)$$

Kde, w_0 – koncentrace roztoku na začátku testu [g/kg]; m_0 – hmotnost roztoku na začátku testu [kg]; ρ_0 – hustota roztoku na začátku testu [g/kg]; w_x – koncentrace roztoku po ukončení testu [g/kg]; m_x – hmotnost roztoku po ukončení testu [kg]; ρ_x – hustota roztoku po ukončení testu [g/kg]. (, 2019)

Koncentrace síranu sodného w [g/kg] byla vypočítána z vodivosti roztoku κ [mS/cm] dle rovnice kalibrační závislosti (7):

$$w = 1,2115 * 10^{-6} * \kappa^4 - 2,2478 * 10^{-4} * \kappa^3 + 18927 * 10^{-2} * \kappa^2 + 0,54771 * \kappa \quad (7)$$

- **Spotřeba energie na přenos soli**

Spotřeba energie E [Wh/kg] byla vypočítána dle rovnice (8):

$$E = \frac{U \cdot Q}{\Delta mt \cdot 3600} \quad (8)$$

Kde, U – vložené napětí na Pt drátcích [V]; Q – prošlý elektrický náboj [C]. (, 2019)

Prošlý elektrický náboj Q [C] byl vypočítán dle rovnice (9):

$$Q = \int I(t) dt \quad (9)$$

Kde, I – elektrický proud [A]; t – doba testu [s]. (, 2019)

- **Proudová účinnost**

Proudová účinnost η_I [%] byla vypočítána dle rovnice (10):

$$\eta_I = 100 * \frac{\nu_K * z_K * F * \Delta n}{n_M * Q} \quad (10)$$

Kde, ν_K – stechiometrický koeficient kationtů [-]; z_K – valence kationtů [-]; F – Faradayova konstanta [96458 C/mol]; Δn – látkové množství transportovaných solí [mol]; n_M – počet membránových párů [-]. (, 2019)

Látkové množství transportovaných solí Δn [mol] bylo vypočítáno dle rovnice (11):

$$\Delta n = 1000 * \frac{\Delta mt}{M} \quad (11)$$

Kde, M – molární hmotnost [g/mol]. (, 2019)

- **Odchylka hmotnostní bilance**

Odchylka hmotnostní bilance Δm [%] byla vypočítána dle rovnice (12):

$$\Delta m = 100 * \frac{m_x - m_0}{m_0} \quad (12)$$

(, 2019)

3.3. Zahušťování jednotlivých solí

Postupně byly zahušťovány roztoky síranu sodného, chloridu sodného a chloridu vápenatého o různých koncentracích. Cílem bylo zjistit maximální dosažitelnou koncentraci zahuštění a prověření různých vlivů na dosažení maximálního stupně odsolení.

3.3.1. Síran sodný

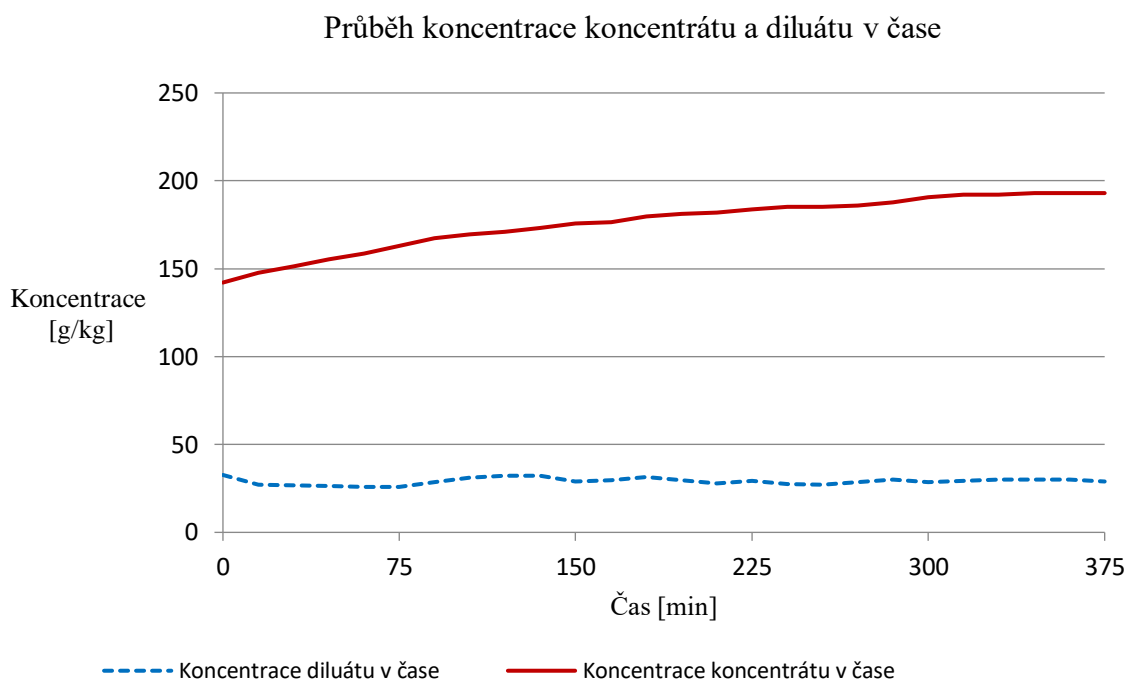
3.3.1.1. Na₂SO₄ – test 1

V Na₂SO₄ – testu 1 byl do elektrodialyzační jednotky zaveden roztok síranu sodného o koncentracích a hmotnosti pro koncentrát 152 g/kg, pro diluát 36,6 g/kg a pro elektrodový roztok 20 g/kg. Do diluátu byl postupně pomocí čerpadla přiváděn nástřík o koncentraci 50 g/kg tak, aby byla vodivost diluátu udržována na konstantní hodnotě 30 mS/cm ±1. Přehled vstupních a výstupních hmotností, koncentrací jednotlivých okruhů a vypočítané hodnoty proudové účinnosti a měrné spotřeby energie jsou uvedeny v tabulce 9.

Tabulka 9 Na₂SO₄ test 1 – hmotnosti a koncentrace na počátku a na konci testu (C – koncentrát, D – diluát, F – nástřík; počáteční koncentrace C 152 g/kg, D 36,6 g/kg)

Okruh	C	D	F	
Hmotnost [g]				
Vstup	500	500	1439,4	248,1
Výstup	1348	3411,2		
Koncentrace [g/kg]				
Vstup	152	36,6	48	92,3
Výstup	189,9	29,1		
Měrná spotřeba energie	672 Wh/kg			
Proudová účinnost	73,8 %			

Průběh koncentrace koncentráту a diluátu v čase je znázorněn v grafu 5.



Graf 5 Na₂SO₄ test 1 – Porovnání průběhu koncentrace koncentráту a diluátu v čase (počáteční koncentrace C 152 g/kg, D 36,6 g/kg)

Při násadě koncentráту o koncentraci 152 g/kg a diluátu o koncentraci 36,6 g/kg bylo za čas 375 minut dosaženo koncentrace v koncentráту 189,97 g/kg. Během první hodiny se vodivost zvýšila o 7 mS/cm, během dalších hodin pak průměrně o 2 mS/cm za hodinu a v poslední hodině měření byla změna vodivosti 0,7 mS/cm.

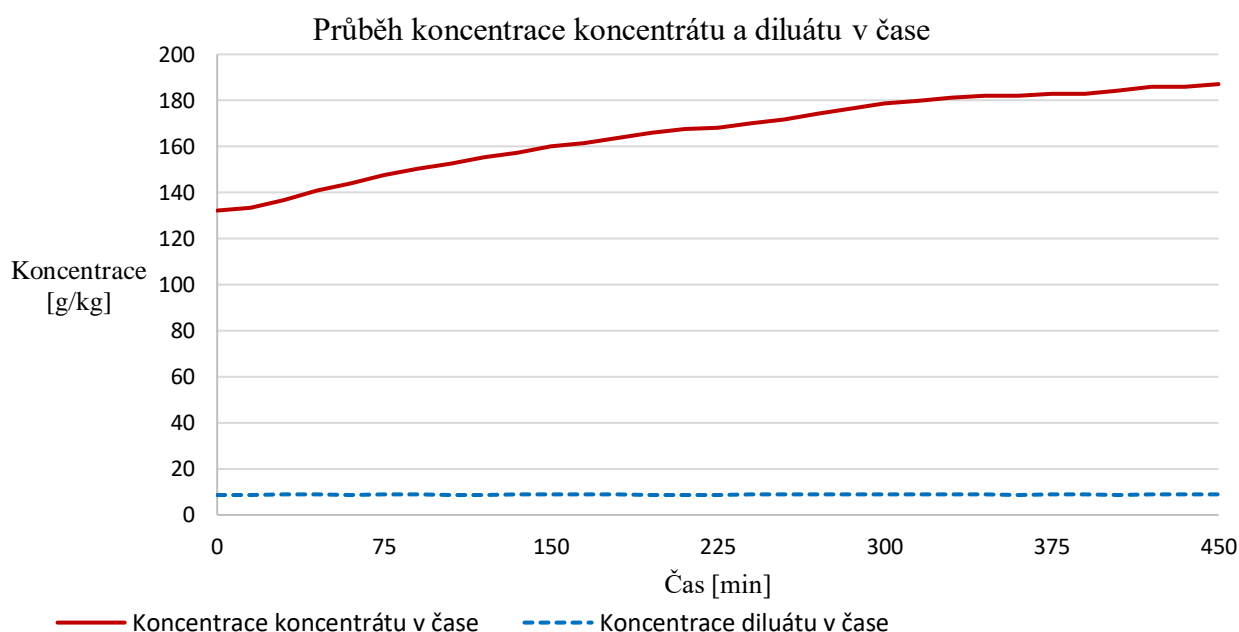
3.3.1.2. Na₂SO₄ – test 2

V Na₂SO₄ – testu 2 byl do elektrodialyzační jednotky zaveden roztok síranu sodného o koncentracích a hmotnosti pro koncentrát 140 g/kg a pro diluát 10 g/kg. Elektrodotový roztok byl o koncentraci 20 g/kg. Do diluátu byl postupně pomocí čerpadla přiváděn nástřík o koncentraci 50 g/kg tak, aby byla vodivost diluátu udržována na konstantní hodnotě 12 mS/cm ±1. Přehled vstupních a výstupních hmotností, koncentrací jednotlivých okruhů a vypočítané hodnoty proudové účinnosti a měrné spotřeby energie jsou uvedeny v tabulce 10.

Tabulka 10 Na₂SO₄ test 2 – hmotnosti a koncentrace na počátku a na konci testu (C – koncentrát, D – diluát, F – nástřik; počáteční koncentrace C 140 g/kg, D 10 g/kg)

Okruh	C	D	F
Hmotnost [g]			
Vstup	502	500	4918,7
Výstup	1393,6	4401,2	
Koncentrace [g/kg]			
Vstup	140	10	50
Výstup	187,1	8,9	
Měrná spotřeba energie	785 Wh/kg		
Proudová účinnost	63,2 %		

Průběh koncentrace koncentráту a diluátu v čase je znázorněn v grafu 6.



Graf 6 Na₂SO₄ test 2 – Porovnání průběhu koncentrace koncentráту a diluátu v čase (počáteční koncentrace C 140 g/kg, D 10 g/kg)

Při násadě koncentráту o koncentraci 140 g/kg a diluátu o koncentraci 10 g/kg bylo za čas 450 minut dosaženo koncentrace v koncentráту 187,06 g/kg. Během první hodiny se vodivost zvýšila o 5 mS/cm, během dalších hodin pak průměrně o 3 mS/cm za hodinu a v poslední hodině měření byla změna vodivosti 1,2 mS/cm.

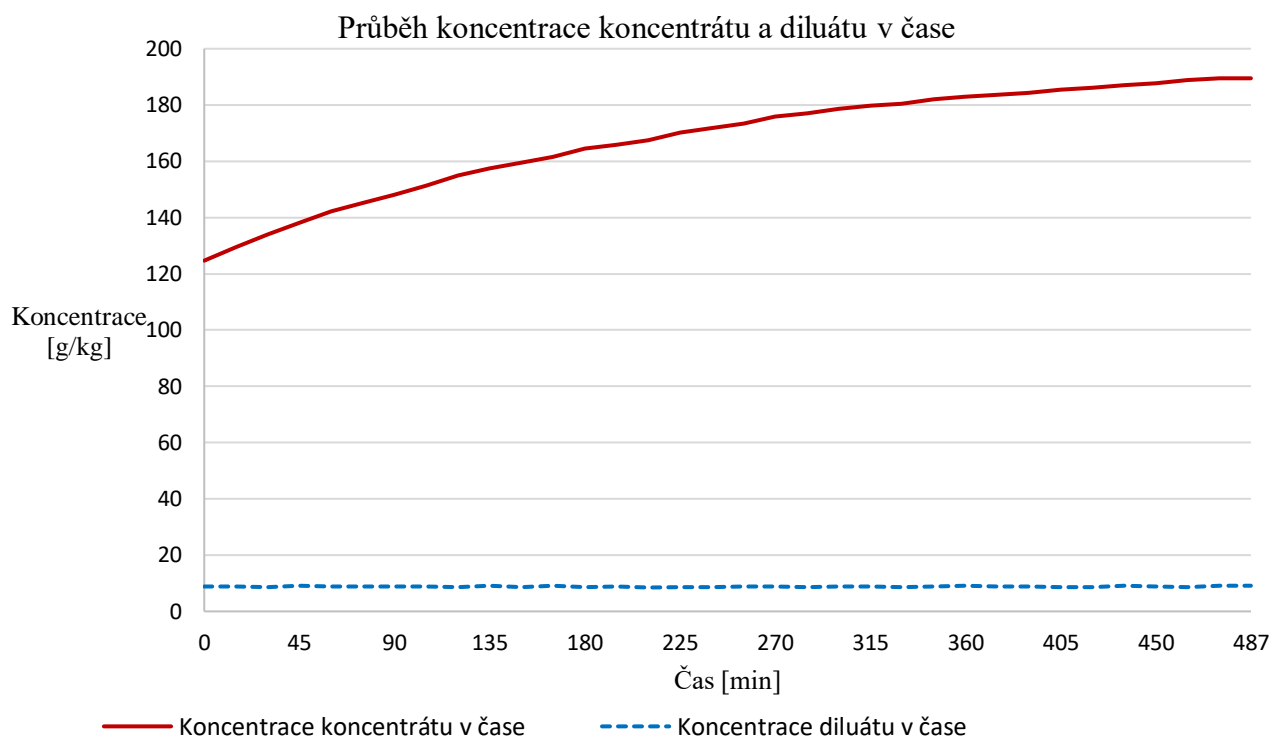
3.3.1.3. Na₂SO₄ – test 3

V Na₂SO₄ – testu 3 byl do elektrodialyzační jednotky zaveden roztok síranu sodného o koncentracích a hmotnosti pro koncentrát 127,3 g/kg a pro diluát 9,9 g/kg. Elektrodotový roztok byl o koncentraci 20 g/kg. Do diluátu byl postupně pomocí čerpadla přiváděn nástrík o koncentraci 75 g/kg tak, aby byla vodivost diluátu udržována na konstantní hodnotě 12 mS/cm ±1. Přehled vstupních a výstupních hmotností, koncentrací jednotlivých okruhů a vypočítané hodnoty proudové účinnosti a měrné spotřeby energie jsou uvedeny v tabulce 11.

Tabulka 11 Na₂SO₄ test 3 – hmotnosti a koncentrace na počátku a na konci testu (C – koncentrát, D – diluát, F – nástrík; počáteční koncentrace C 127,3 g/kg, D 9,9 g/kg)

Okruh	C	D	F
Hmotnost [g]			
Vstup	503	504	3633,1
Výstup	1577,5	3022,9	
Koncentrace [g/kg]			
Vstup	127,3	9,9	75
Výstup	189,5	9,1	
Měrná spotřeba energie	644,8 Wh/kg		
Proudová účinnost	70,6 %		

Průběh koncentrace koncentráту a diluátu v čase je znázorněn v grafu 7.



Graf 7 Na₂SO₄ test 3 – Porovnání průběhu koncentrace koncentráту a diluátu v čase (počáteční koncentrace C 127,3 g/kg, D 9,9 g/kg)

Při násadě koncentráту o koncentraci 127,3 g/kg a diluátu o koncentraci 9,9 g/kg bylo za čas 487 minut dosaženo koncentrace v koncentráту 189,49 g/kg. Během první hodiny se vodivost zvýšila o 7 mS/cm, během dalších hodin pak průměrně o 4 mS/cm za hodinu a v poslední hodině měření byla změna vodivosti 1 mS/cm.

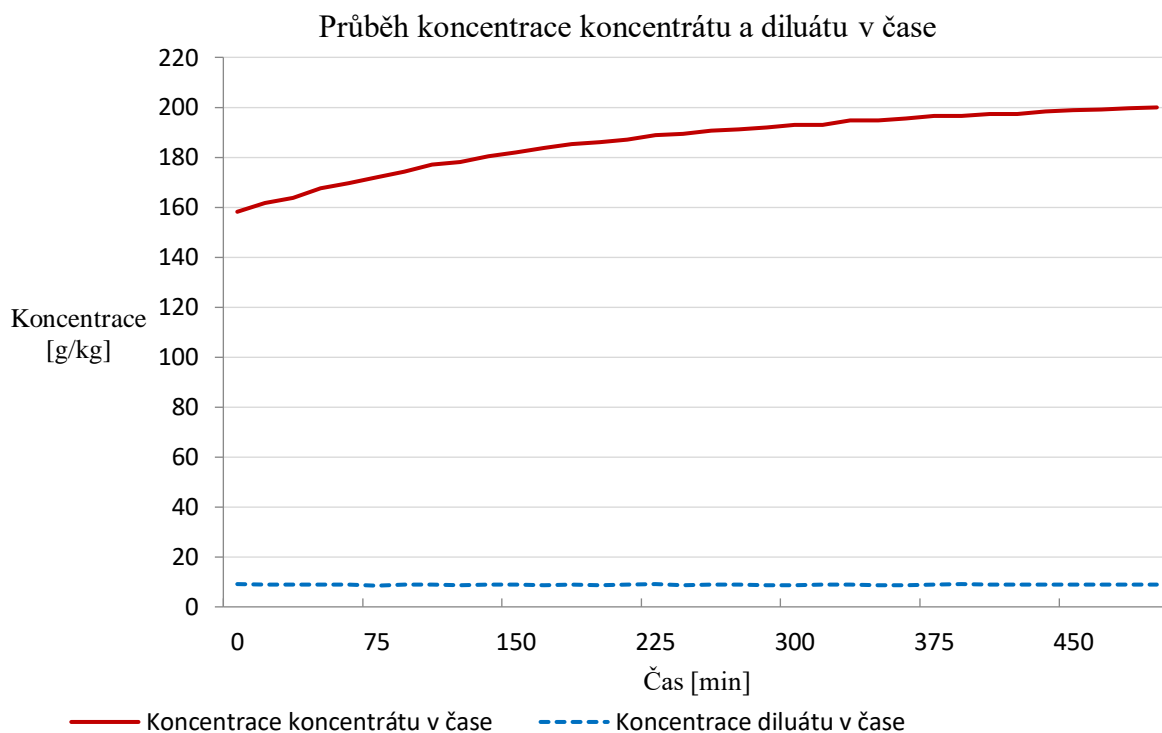
3.3.1.4. Na₂SO₄ – test 4

V Na₂SO₄ – testu 4 byl do elektrodialyzační jednotky zaveden roztok síranu sodného o koncentracích a hmotnosti pro koncentrát 160 g/kg a pro diluát 9,9 g/kg. Elektrodotový roztok byl o koncentraci 20 g/kg. Do diluátu byl postupně pomocí čerpadla přiváděn nástřik o koncentraci 75 g/kg tak, aby byla vodivost diluátu udržována na konstantní hodnotě 12 mS/cm ±1. Přehled vstupních a výstupních hmotností, koncentrací jednotlivých okruhů a vypočítané hodnoty proudové účinnosti a měrné spotřeby energie jsou uvedeny v tabulce 12.

Tabulka 12 Na₂SO₄ test 4 – hmotnosti a koncentrace na počátku a na konci testu (C – koncentrát, D – diluát, F – nástřík; počáteční koncentrace C 160 g/kg, D 9,9 g/kg)

	C	D	F
Hmotnost [g]			
Vstup	500	505,5	3638,8
Výstup	1600,7	3014,5	
Koncentrace [g/kg]			
Vstup	160	9,9	75
Výstup	199,9	8,9	
Proudová účinnost	71,2 %		
Měrná spotřeba energie	646,1 Wh/kg		

Průběh koncentrace koncentráту a diluátu v čase je znázorněn v grafu 8.



Graf 8 Na₂SO₄ test 4 – Porovnání průběhu koncentrace koncentráту a diluátu v čase (počáteční koncentrace C 160 g/kg, D 9,9 g/kg)

Při násadě koncentrátu o koncentraci 160 g/kg a diluátu o koncentraci 9,9 g/kg bylo za čas 488 minut dosaženo koncentrace v koncentrátu 199,95 g/kg. Během první hodiny se vodivost zvýšila o 4 mS/cm, během dalších hodin pak průměrně o 1 mS/cm za hodinu a v poslední hodině měření byla změna vodivosti 0,6 mS/cm.

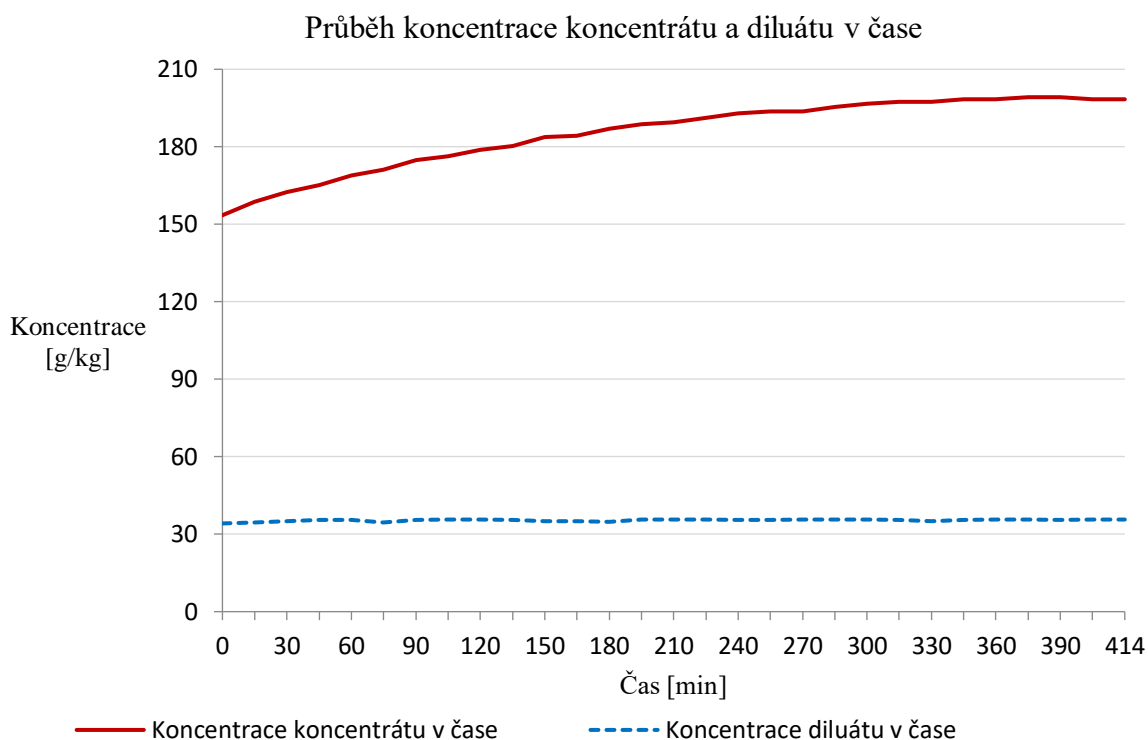
3.3.1.5. Na₂SO₄ – test 5

V Na₂SO₄ – testu 5 byl do elektrodialyzační jednotky zaveden roztok síranu sodného o koncentracích a hmotnosti pro koncentrát 160 g/kg a pro diluát 36 g/kg. Elektrodotový roztok byl o koncentraci 20 g/kg. Do diluátu byl postupně pomocí čerpadla přiváděn nástrík o koncentraci 75 g/kg tak, aby byla vodivost diluátu udržována na konstantní hodnotě 36 mS/cm ±1. Přehled vstupních a výstupních hmotností, koncentrací jednotlivých okruhů a vypočítané hodnoty proudové účinnosti a měrné spotřeby energie jsou uvedeny v tabulce 13.

Tabulka 13 Na₂SO₄ test 5 – hmotnosti a koncentrace na počátku a na konci testu (C – koncentrát, D – diluát, F – nástrík; počáteční koncentrace C 160 g/kg, D 36 g/kg)

Okruh	C	D	F
Hmotnost [g]			
Vstup	488,4	501,5	5387,2
Výstup	1533,5	4886,3	
Koncentrace [g/kg]			
Vstup	160	36	75
Výstup	198,5	35,7	
Proudová účinnost	81 %		
Měrná spotřeba energie	548,1 Wh/kg		

Průběh koncentrace koncentrátu a diluátu v čase je znázorněn v grafu 9.



Graf 9 Na₂SO₄ test 5 – Porovnání průběhu koncentrace koncentráту a diluátu v čase (počáteční koncentrace C 160 g/kg, D 36 g/kg)

Při násadě koncentráту o koncentraci 160 g/kg a diluátu o koncentraci 36 g/kg bylo za čas 414 minut dosaženo koncentrace v koncentráту 198,46 g/kg. Během první hodiny se vodivost zvýšila o 5 mS/cm, během dalších hodin pak průměrně o 3 mS/cm za hodinu a v poslední hodině měření byla změna vodivosti 0 mS/cm.

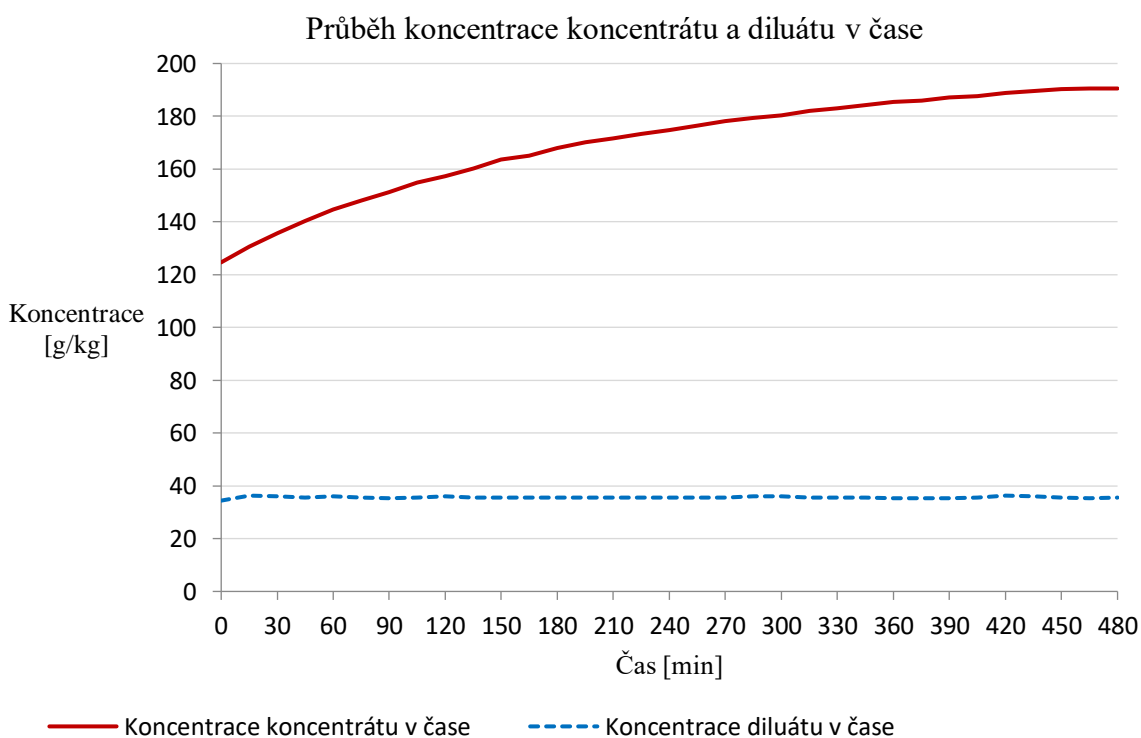
3.3.1.6. Na₂SO₄ – test 6

V Na₂SO₄ – testu 6 byl do elektrodialyzační jednotky zaveden roztok síranu sodného o koncentracích a hmotnosti pro koncentrát 128 g/kg a pro diluát 36 g/kg. Elektrodotový roztok byl o koncentraci 20 g/kg. Do diluátu byl postupně pomocí čerpadla přiváděn nástřík o koncentraci 75 g/kg tak, aby byla vodivost diluátu udržována na konstantní hodnotě 36 mS/cm ±1. Přehled vstupních a výstupních hmotností, koncentrací jednotlivých okruhů a vypočítané hodnoty proudové účinnosti a měrné spotřeby energie jsou uvedeny v tabulce 14.

Tabulka 14 Na₂SO₄ test 6 – hmotnosti a koncentrace na počátku a na konci testu (C – koncentrát, D – diluát, F – nástřik; počáteční koncentrace C 128 g/kg, D 36 g/kg)

Okruh	C	D	F
Hmotnost [g]			
Vstup	522	518	5578,7
Výstup	1598,4	4940,3	
Koncentrace [g/kg]			
Vstup	128	36	75
Výstup	190,5	35,7	
Proudová účinnost	73,5 %		
Měrná spotřeba energie	635,5 Wh/kg		

Průběh koncentrace koncentráту a diluátu v čase je znázorněn v grafu 10.



Graf 10 Na₂SO₄ test 6 – Porovnání průběhu koncentrace koncentráту a diluátu v čase (počáteční koncentrace C 128 g/kg, D 36 g/kg)

Při násadě koncentrátu o koncentraci 128 g/kg a diluátu o koncentraci 36 g/kg bylo za čas 480 minut dosaženo koncentrace v koncentrátu 190,54 g/kg. Během první hodiny se vodivost zvýšila o 8 mS/cm, během dalších hodin pak průměrně o 4 mS/cm za hodinu a v poslední hodině měření byla změna vodivosti 1 mS/cm.

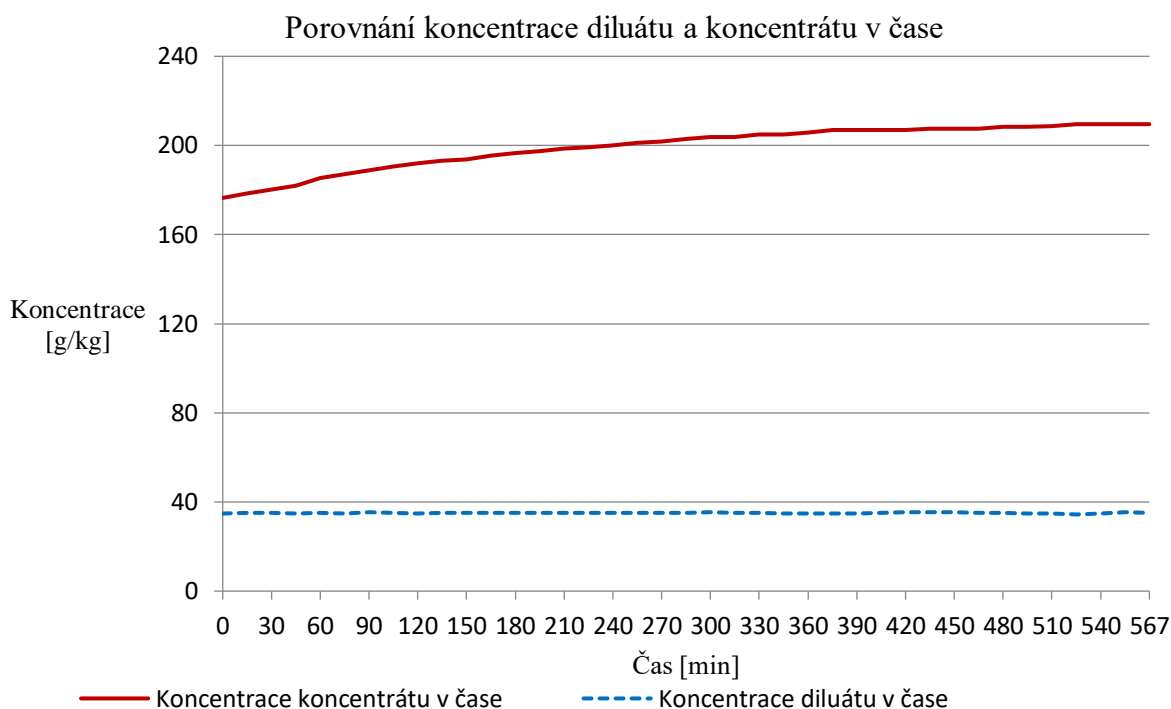
3.3.1.7. Na₂SO₄ – test 7

V Na₂SO₄ – testu 7 byl do elektrodialyzační jednotky zaveden roztok síranu sodného o koncentracích a hmotnosti pro koncentrát 180 g/kg a pro diluát 36 g/kg. Elektrodotový roztok byl o koncentraci 20 g/kg. Do diluátu byl postupně pomocí čerpadla přiváděn nástrík o koncentraci 75 g/kg tak, aby byla vodivost diluátu udržována na konstantní hodnotě 36 mS/cm ±1. Tento test se od ostatních lišil v tom, že probíhal delší dobu. Čím je vyšší stupeň zahuštění, tím koncentrace v koncentrátu roste pomaleji. Pro zjištění skutečné maximální hodnoty bylo třeba provést test v delším časovém rozmezí. Přehled vstupních a výstupních hmotností, koncentrací jednotlivých okruhů a vypočítané hodnoty proudové účinnosti a měrné spotřeby energie jsou uvedeny v tabulce 15.

Tabulka 15 Na₂SO₄ test 7 – hmotnosti a koncentrace na počátku a na konci testu (C – koncentrát, D – diluát, F – nástrík; počáteční koncentrace C 180 g/kg, D 36 g/kg)

Okruh	C	D	F
Hmotnost [g]			
Vstup	515,3	507,5	7328,9
Výstup	1944,6	6346,4	
Koncentrace [g/kg]			
Vstup	180	36	75
Výstup	209,5	35	
Proudová účinnost	82,6 %		
Měrná spotřeba energie	425,3 Wh/kg		

Průběh koncentrace koncentrátu a diluátu v čase je znázorněn v grafu 11.



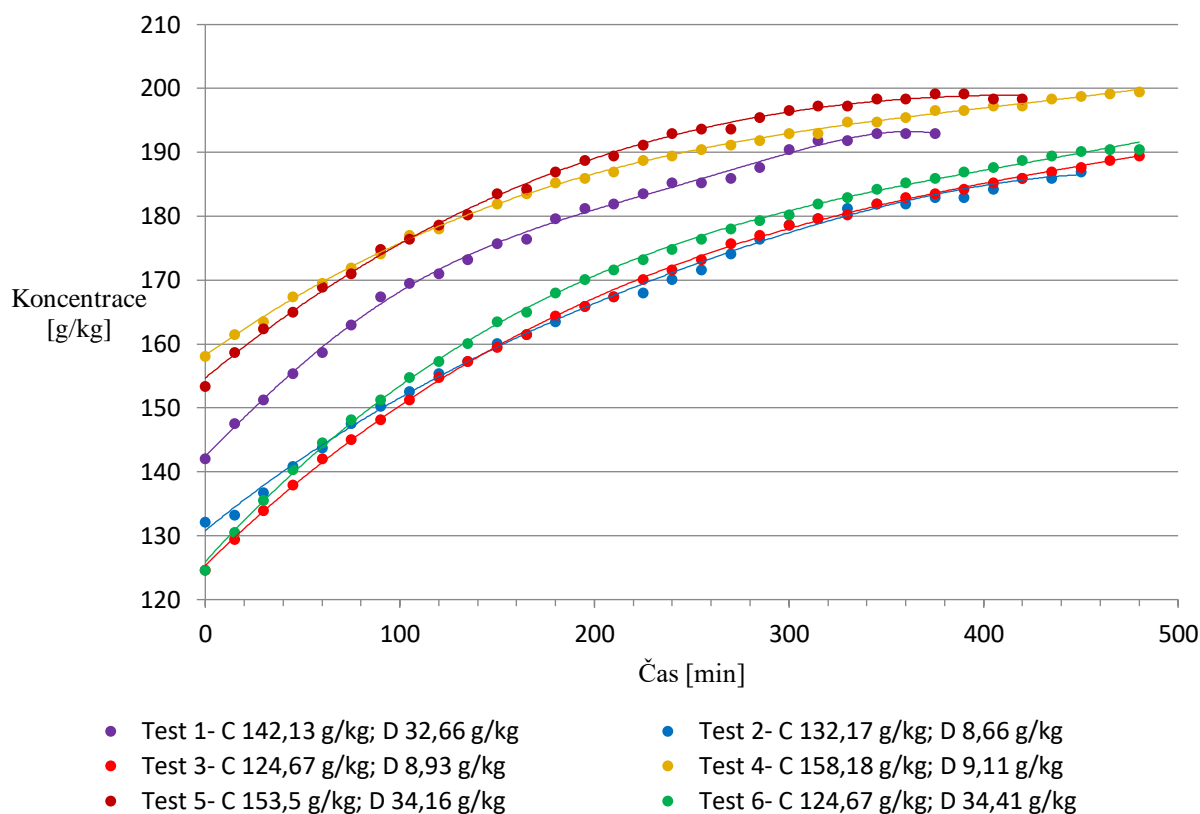
Graf 11 Na₂SO₄ test 7 – Porovnání průběhu koncentrace koncentráту a diluátu v čase (počáteční koncentrace C 180 g/kg, D 36 g/kg)

Při násadě koncentráту o koncentraci 180 g/kg a diluátu o koncentraci 36 g/kg bylo za čas 567 minut dosaženo koncentrace v koncentráту 209,54 g/kg. Během první hodiny se vodivost zvýšila o 2,6 mS/cm, během dalších hodin pak průměrně o 1 mS/cm za hodinu a v poslední hodině měření byla změna vodivosti 0,2 mS/cm.

3.3.1.8. Vyhodnocení testů – síran sodný

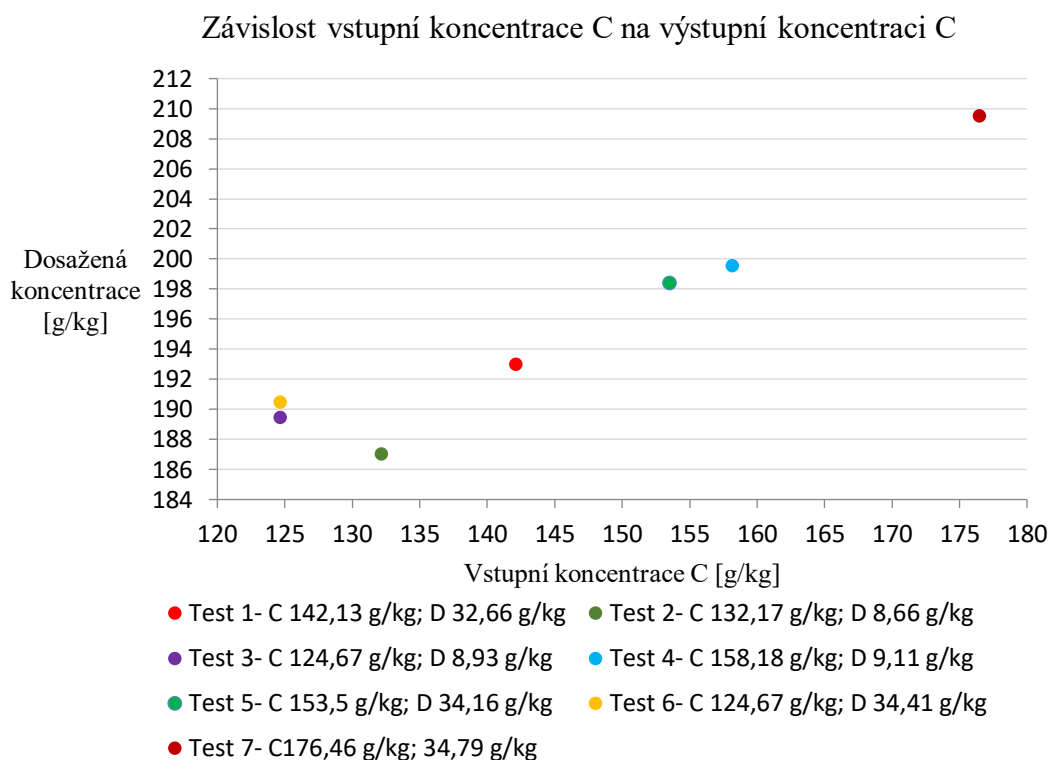
Z naměřených výsledků vyplývá, že počáteční koncentrace diluátu nemá vliv na konečnou koncentraci koncentráту. Byly provedeny testy o stejné počáteční koncentraci koncentráту a zároveň rozdílných koncentrací diluátu a v obou případech byla dosažena přibližně stejná koncentrace koncentráту. Počáteční koncentrace koncentráту ovlivní pouze dobu nutnou pro dosažení maximálního možného zahuštění. Při nižších počátečních koncentracích koncentráту byla za stejnou dobu dosažena nižší koncentrace než při nasazení vyšší koncentrace koncentráту. Tyto skutečnosti jsou patrné z grafu 12.

Porovnání průběhu zahušťování jednotlivých testů



Graf 12 Na₂SO₄ Závislost počátečních koncentrací C a D na stupni zahuštění

V grafu 13 je znázorněn vliv počáteční koncentrace koncentráту na maximální dosažitelné koncentraci u jednotlivých testů. Čím vyšší byla počáteční koncentrace, tím vyšší koncentrace byla dosažena na výstupu. Nejvyšší zahuštění za stejný čas bylo dosaženo v testu 4. Zde byla použita počáteční koncentrace koncentráту 158,18 g/kg a za 8 hodin byla dosažena koncentrace koncentráту 199,95 g/kg. Maximální možná koncentrace dle výsledku testu 7 je však 209,54 g/kg, ale tohoto zahuštění bylo dosaženo za delší dobu (9,45 hodin). Nasycený roztok síranu sodného dosahuje při 25 °C koncentrace 267,03 g/kg (Jiří Cakl, 2012). Vzhledem k zvyšujícím se negativním vlivům ostatních transportních jevů s nárůstem koncentrace lze koncentraci 209,54 g/kg považovat za maximální dosažitelnou pro použitou elektrodialyzační jednotku.



Graf 13 Na₂SO₄ Vliv vstupní koncentrace koncentráту na koncentraci výstupní

Pro dosažení stejných výsledků za kratší časový úsek by bylo potřeba zvýšit napětí, proud a průtok, což by způsobilo rychlejší pohyb iontů směrem k elektrodám a tím i rychlejší separaci. To ovšem není nejvhodnější způsob zvýšení efektivity, protože při vyšších průtocích hrozí poškození membrány a z dlouhodobého hlediska to pak vede ke zkrácení životnosti membrán.

Ověření správnosti výsledků

Naměřené vodivosti byly přepočítány na koncentraci podle rovnice kalibrační křivky. Správnost výsledků těchto přepočtů byla kontrolována metodami ICP OES a gravimetrií. Jako příklad naměřených hodnot a odchylek ve srovnání s kontrolním stanovením uvádím výsledky testu 5, v tabulce 16.

Tabulka 16 Srovnání vypočítané hodnoty koncentrací s metodou ICP a gravimetrií

Metoda	Přepočet [g/kg]	ICP OES [g/kg]	Odchylka (přepočet/ICP) [%]	Gravimetrie [g/kg]	Odchylka (přepočet/Grav.) [%]
C	198,45	223,62	11,9	199,3	0,43
D	35,67	40,53	11,28	36,96	3,55
F	75	80,63	7,24	75,49	0,65

Z tabulky plyne, že se gravimetrická metoda prokázala jako spolehlivá pro ověřování přepočítaných koncentrací výstupních roztoků. Odchylky v koncentracích byly celkově do 5 %. Metoda ICP vykazuje větší odchylky, jejich příčina byla pravděpodobně v potřebném ředění roztoků.

3.3.2. Chlorid sodný

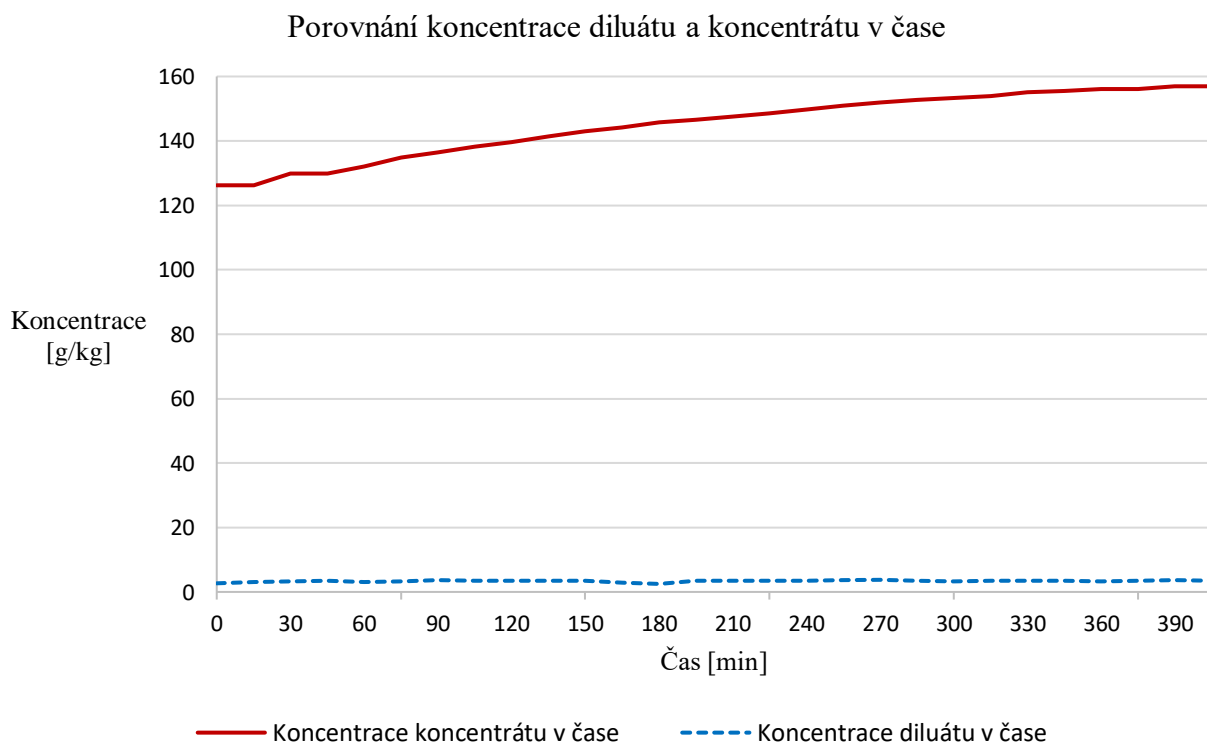
3.3.2.1. NaCl – test 1

V NaCl – testu 1 byl do elektrodialyzační jednotky zaveden roztok chloridu sodného o koncentracích a hmotnosti pro koncentrát 130 g/kg a pro diluát 4,1 g/kg. Jako elektrodový roztok byl použit roztok síranu sodného o koncentraci 20 g/kg. Do diluátu byl postupně pomocí čerpadla přiváděn nástřik chloridu sodného o koncentraci 50 g/kg tak, aby byla vodivost diluátu udržována na konstantní hodnotě 9 mS/cm \pm 1. Přehled vstupních a výstupních hmotností, koncentrací jednotlivých okruhů a vypočítané hodnoty proudové účinnosti a měrné spotřeby energie jsou uvedeny v tabulce 17.

Tabulka 17 NaCl test 1 – hmotnosti a koncentrace na počátku a na konci testu (C – koncentrát, D – diluát, F – nástřik; počáteční koncentrace C 130 g/kg, D 4,1 g/kg)

Okruh	C	D	F
Hmotnost [g]			
Vstup	500,3	500,4	3442,3
Výstup	1335,1	3079,8	
Koncentrace [g/kg]			
Vstup	130	4,1	50
Výstup	157	3,5	
Proudová účinnost	66,1 %		
Měrná spotřeba energie	508,2 Wh/kg		

Průběh koncentrace koncentráту a diluátu v čase je znázorněn v grafu 14.



Graf 14 NaCl test 1 – Porovnání průběhu koncentrace koncentráту a diluátu v čase (počáteční koncentrace C 130 g/kg, D 4,1 g/kg)

Při násadě koncentrátu o koncentraci 130 g/kg a diluátu o koncentraci 4,1 g/kg bylo za čas 402 minut dosaženo koncentrace v koncentrátu 156,96 g/kg. Během první hodiny se vodivost zvýšila o 7 mS/cm, během dalších hodin pak průměrně o 4 mS/cm za hodinu a v poslední hodině měření byla změna vodivosti 1 mS/cm.

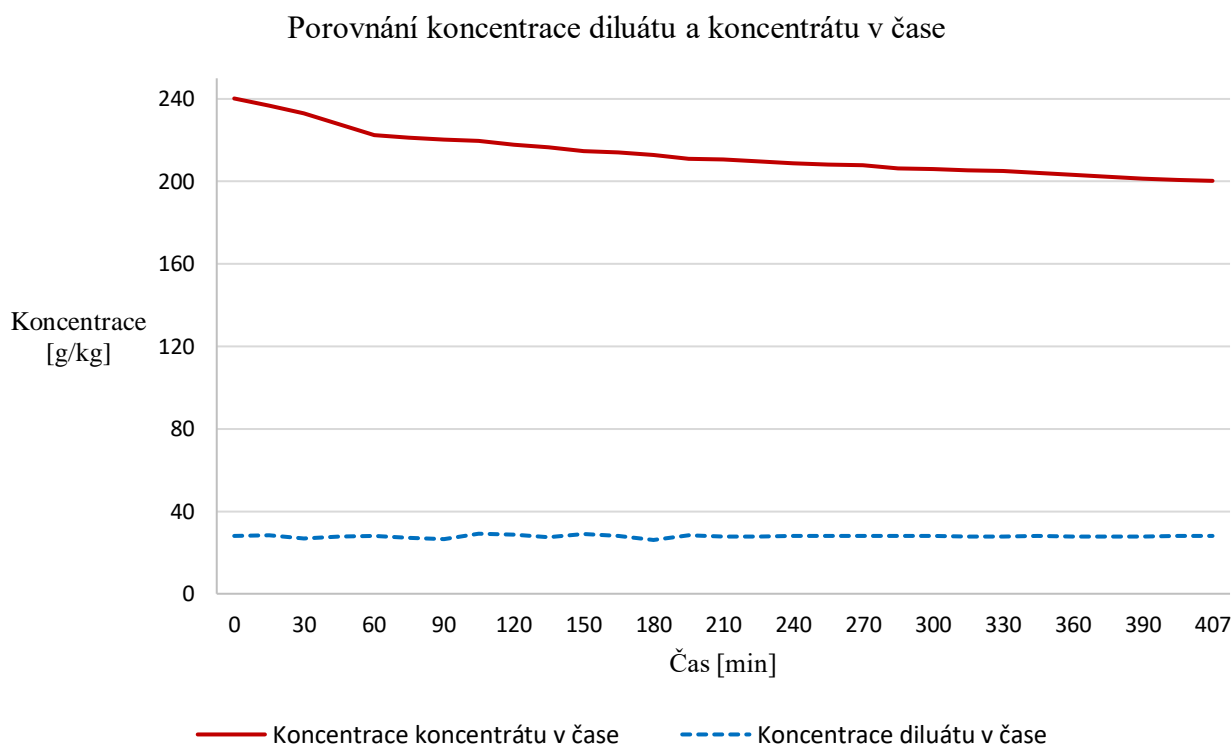
3.3.2.2. NaCl – test 2

V NaCl – testu 2 byl do elektrodialyzační jednotky zaveden roztok chloridu sodného o koncentracích a hmotnosti pro koncentrát 250 g/kg a pro diluát 30 g/kg. Jako elektrodový roztok byl použit roztok síranu sodného o koncentraci 20 g/kg. Do diluátu byl postupně pomocí čerpadla přiváděn nástřík chloridu sodného o koncentraci 75 g/kg tak, aby byla vodivost diluátu udržována na konstantní hodnotě 48 mS/cm \pm 1. Přehled vstupních a výstupních hmotností, koncentrací jednotlivých okruhů a vypočítané hodnoty proudové účinnosti a měrné spotřeby energie jsou uvedeny v tabulce 18.

Tabulka 18 NaCl test 2 – hmotnosti a koncentrace na počátku a na konci testu (C – koncentrát, D – diluát, F – nástřík; počáteční koncentrace C 250 g/kg, D 30 g/kg)

Okruh	C	D	F
Hmotnost [g]			
Vstup	501	507	3059,1
Výstup	1416,1	2634,4	
Koncentrace [g/kg]			
Vstup	250	30	75
Výstup	200,3	28	
Proudová účinnost	77,7 %		
Měrná spotřeba energie	416,4 Wh/kg		

Průběh koncentrace koncentrátu a diluátu v čase je znázorněn v grafu 15.



Graf 15 NaCl test 2 – Porovnání průběhu koncentrace koncentrátu a diluátu v čase (počáteční koncentrace C 250 g/kg, D 30 g/kg)

Při násadě koncentrátu o koncentraci 250 g/kg a diluátu o koncentraci 30 g/kg bylo za čas 407 minut dosaženo koncentrace v koncentrátu 200,26 g/kg. Během první hodiny vodivost klesla o 7 mS/cm, během dalších hodin pak průměrně o 3 mS/cm za hodinu a v poslední hodině měření byla změna vodivosti 1 mS/cm.

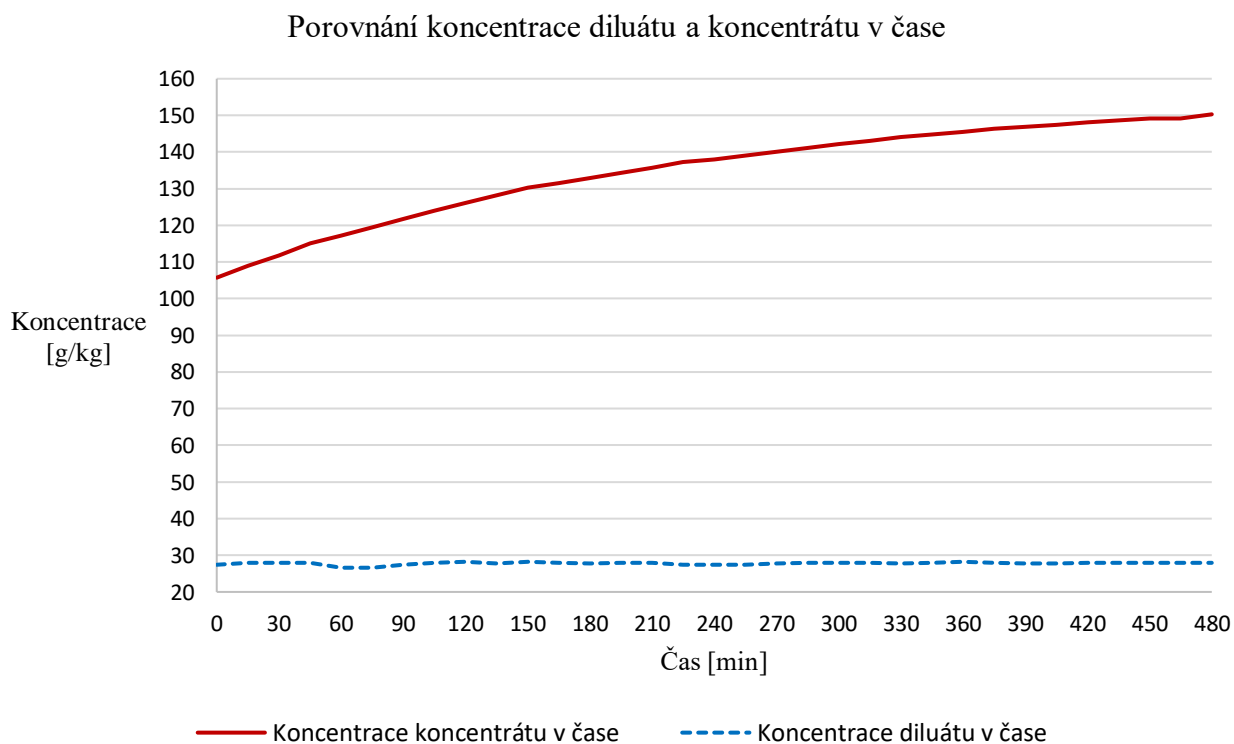
3.3.2.3. NaCl – test 3

V NaCl – testu 3 byl do elektrodialyzační jednotky zaveden roztok chloridu sodného o koncentracích a hmotnosti pro koncentrát 109 g/kg a pro diluát 30 g/kg. Jako elektrodový roztok byl použit roztok síranu sodného o koncentraci 20 g/kg. Do diluátu byl postupně pomocí čerpadla přiváděn nástrík chloridu sodného o koncentraci 75 g/kg tak, aby byla vodivost diluátu udržována na konstantní hodnotě 48 mS/cm ± 1 . Přehled vstupních a výstupních hmotností, koncentrací jednotlivých okruhů a vypočítané hodnoty proudové účinnosti a měrné spotřeby energie jsou uvedeny v tabulce 19.

Tabulka 19 NaCl test 3 – hmotnosti a koncentrace na počátku a na konci testu (C – koncentrát, D – diluát, F – nástřik; počáteční koncentrace C 109 g/kg, D 30 g/kg)

Okruh	C	D	F
Hmotnost [g]			
Vstup	508	508,5	3795
Výstup	1548,8	3236,5	
Koncentrace [g/kg]			
Vstup	109	30	75
Výstup	150,3	27,86	
Proudová účinnost	76,6 %		
Měrná spotřeba energie	468 Wh/kg		

Průběh koncentrace koncentráту a diluátu v čase je znázorněn v grafu 16.



Graf 16 NaCl test 3 – Porovnání průběhu koncentrace koncentráту a diluátu v čase (počáteční koncentrace C 109 g/kg, D 30 g/kg)

Při násadě koncentrátu o koncentraci 109 g/kg a diluátu o koncentraci 30 g/kg bylo za čas 480 minut dosaženo koncentrace v koncentrátu 150,29 g/kg. Během první hodiny vodivost vzrostla o 7 mS/cm, během dalších hodin pak průměrně o 4 mS/cm za hodinu a v poslední hodině měření byla změna vodivosti 2 mS/cm.

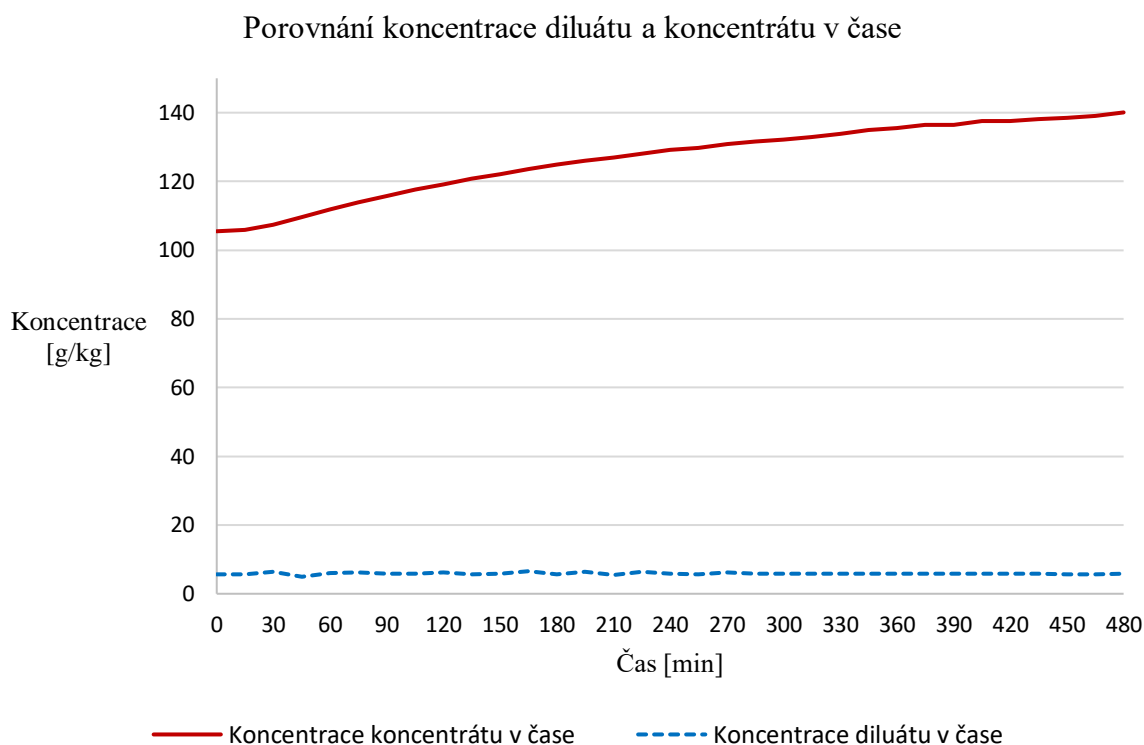
3.3.2.4. NaCl – test 4

V NaCl – testu 4 byl do elektrodialyzační jednotky zaveden roztok chloridu sodného o koncentracích a hmotnosti pro koncentrát 109 g/kg a pro diluát 8,2 g/kg. Jako elektrodový roztok byl použit roztok síranu sodného o koncentraci 20 g/kg. Do diluátu byl postupně pomocí čerpadla přiváděn nástřík chloridu sodného o koncentraci 75 g/kg tak, aby byla vodivost diluátu udržována na konstantní hodnotě 14 mS/cm \pm 1. Přehled vstupních a výstupních hmotností, koncentrací jednotlivých okruhů a vypočítané hodnoty proudové účinnosti a měrné spotřeby energie jsou uvedeny v tabulce 20.

Tabulka 20 NaCl test 4 – hmotnosti a koncentrace na počátku a na konci testu (C – koncentrát, D – diluát, F – nástřík; počáteční koncentrace C 109 g/kg, D 8,2 g/kg)

Okruh	C	D	F
Hmotnost [g]			
Vstup	505	501	2875,9
Výstup	1598	2219,3	
Koncentrace [g/kg]			
Vstup	109	8,2	75
Výstup	140,7	5,8	
Proudová účinnost	75,1 %		
Měrná spotřeba energie	500,6 Wh/kg		

Průběh koncentrace koncentrátu a diluátu v čase je znázorněn v grafu 17.



Graf 17 NaCl test 4 – Porovnání průběhu koncentrace koncentrátu a diluátu v čase (počáteční koncentrace C 109 g/kg, D 8,2 g/kg)

Při násadě koncentrátu o koncentraci 109 g/kg a diluátu o koncentraci 8,2 g/kg bylo za čas 480 minut dosaženo koncentrace v koncentrátu 140,7 g/kg. Během první hodiny vodivost vzrostla o 7 mS/cm, během dalších hodin pak průměrně o 5 mS/cm za hodinu a v poslední hodině měření byla změna vodivosti 2 mS/cm.

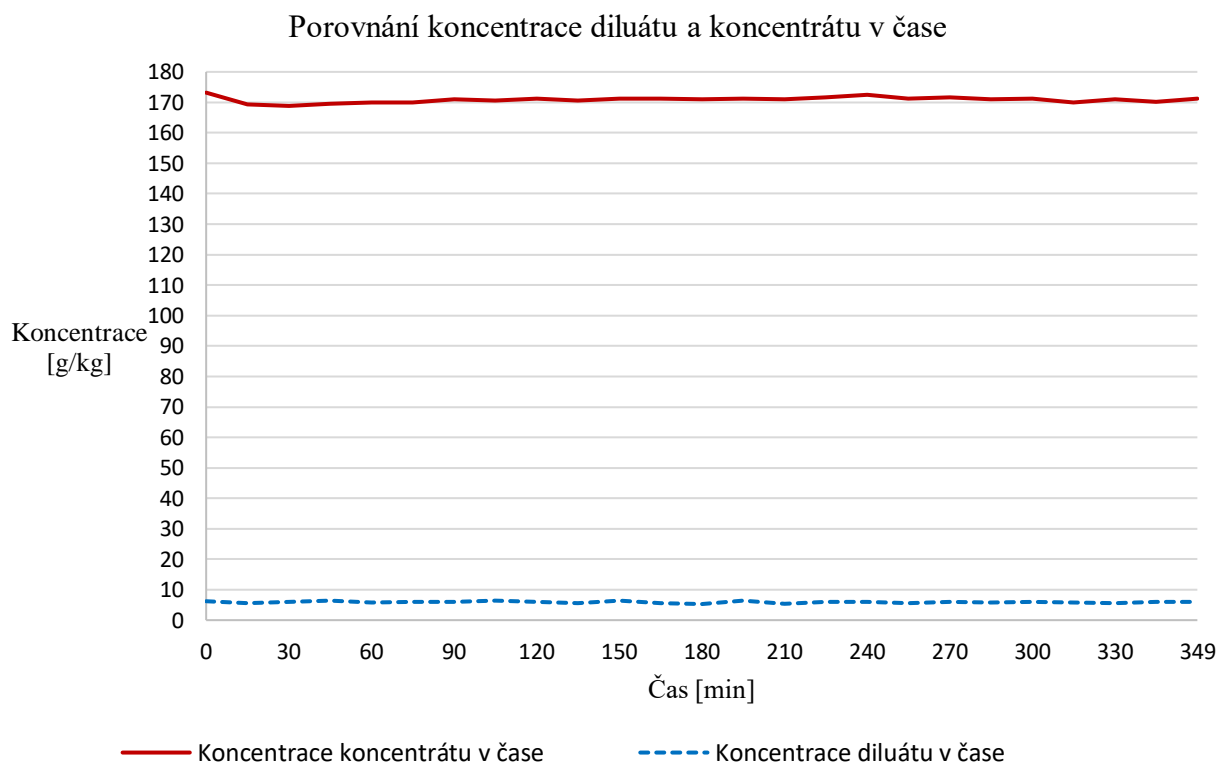
3.3.2.5. NaCl – test 5

V NaCl – testu 5 byl do elektrodialyzační jednotky zaveden roztok chloridu sodného o koncentracích a hmotnosti pro koncentrát 180 g/kg a pro diluát 8,2 g/kg. Jako elektrodový roztok byl použit roztok síranu sodného o koncentraci 20 g/kg. Do diluátu byl postupně pomocí čerpadla přiváděn nástřik chloridu sodného o koncentraci 75 g/kg tak, aby byla vodivost diluátu udržována na konstantní hodnotě 14 mS/cm \pm 1. Přehled vstupních a výstupních hmotností, koncentrací jednotlivých okruhů a vypočítané hodnoty proudové účinnosti a měrné spotřeby energie jsou uvedeny v tabulce 21.

Tabulka 21 NaCl test 5 – hmotnosti a koncentrace na počátku a na konci testu (C – koncentrát, D – diluát, F – nástřík; počáteční koncentrace C 180 g/kg, D 8,2 g/kg)

Okruh	C	D	F
Hmotnost [g]			
Vstup	502	507,5	2027
Výstup	1290,3	1723,2	
Koncentrace [g/kg]			
Vstup	180	8,2	75
Výstup	171,3	6,5	
Proudová účinnost	76,2 %		
Měrná spotřeba energie	543 Wh/kg		

Průběh koncentrace koncentráту a diluátu v čase je znázorněn v grafu 18.

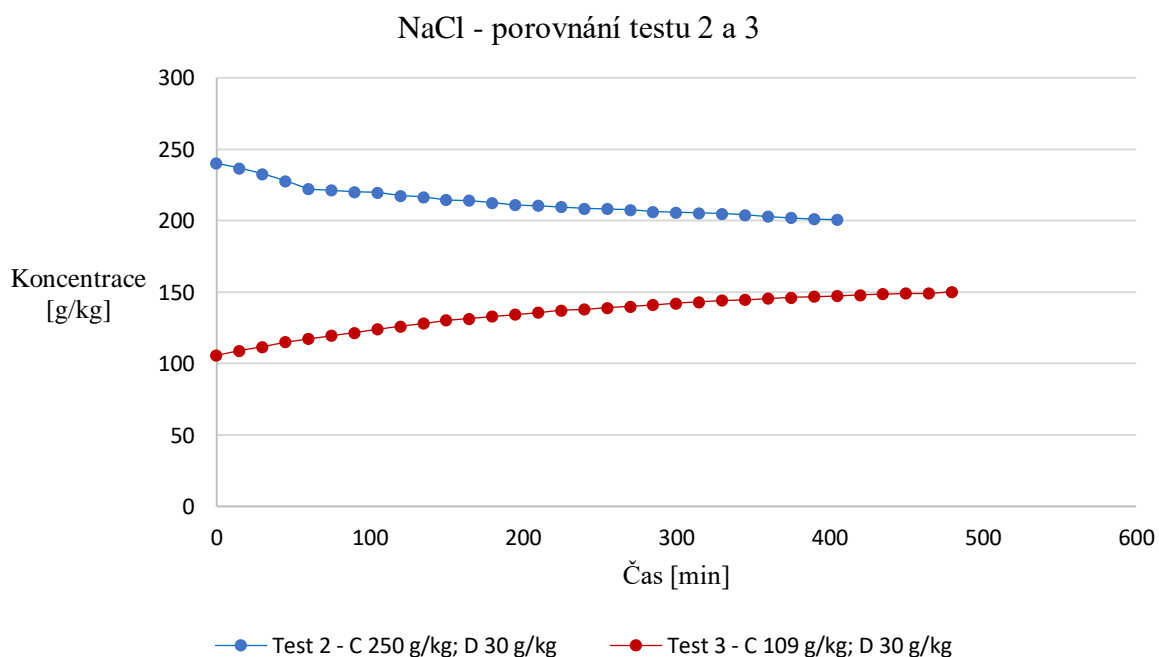


Graf 18 NaCl test 5 – Porovnání průběhu koncentrace koncentráту a diluátu v čase (počáteční koncentrace C 180 g/kg, D 8,2 g/kg)

Při násadě koncentrátu o koncentraci 180 g/kg a diluátu o koncentraci 8,2 g/kg bylo za čas 349 minut dosaženo koncentrace v koncentrátu 171,27 g/kg. Během první hodiny vodivost klesla o 2 mS/cm, během dalších hodin až do konce měření byla vodivost konstantní, $\pm 0,2$ mS/cm.

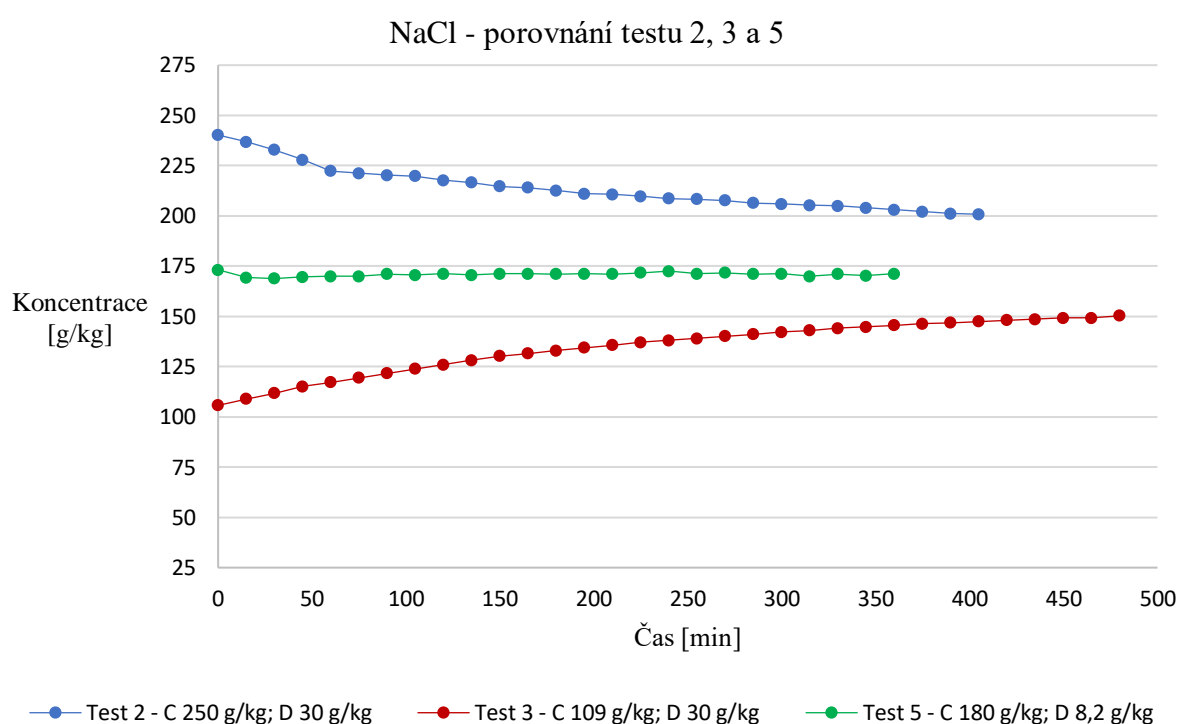
3.3.2.6. Vyhodnocení výsledků – chlorid sodný

Z naměřených výsledků vyplývá, že počáteční koncentrace diluátu nemá vliv na konečnou koncentraci koncentrátu. Byly provedeny testy o stejné počáteční koncentraci koncentrátu a zároveň rozdílných koncentrací diluátu a v obou případech byla dosažena přibližně stejná koncentrace koncentrátu. Počáteční koncentrace koncentrátu ovlivní pouze dobu nutnou pro dosažení maximálního možného zahuštění. Při nižších počátečních koncentracích koncentrátu byla za stejnou dobu dosažena nižší koncentrace než při nasazení vyšší koncentrace koncentrátu. Maximální rozpustnost chloridu sodného při teplotě 25 °C ve vodě je 353,5 g/kg (Jiří Cakl, 2012). V testu 2 byla počáteční koncentrace koncentrátu 250 g/kg, ukázalo se však, že tato koncentrace převyšuje maximální dosažitelnou koncentraci a vlivem difúze a osmotického tlaku došlo k postupnému ředění vloženého koncentrátu až na hodnotu blízkou rovnováze všech transportních jevů, které v elektrodialýze probíhají. Porovnání testu 2 o počáteční koncentraci koncentrátu 250 g/kg a diluátu 30 g/kg s testem 3 o koncentraci koncentrátu 109 g/kg a diluátu 30 g/kg je znázorněno v grafu 19.



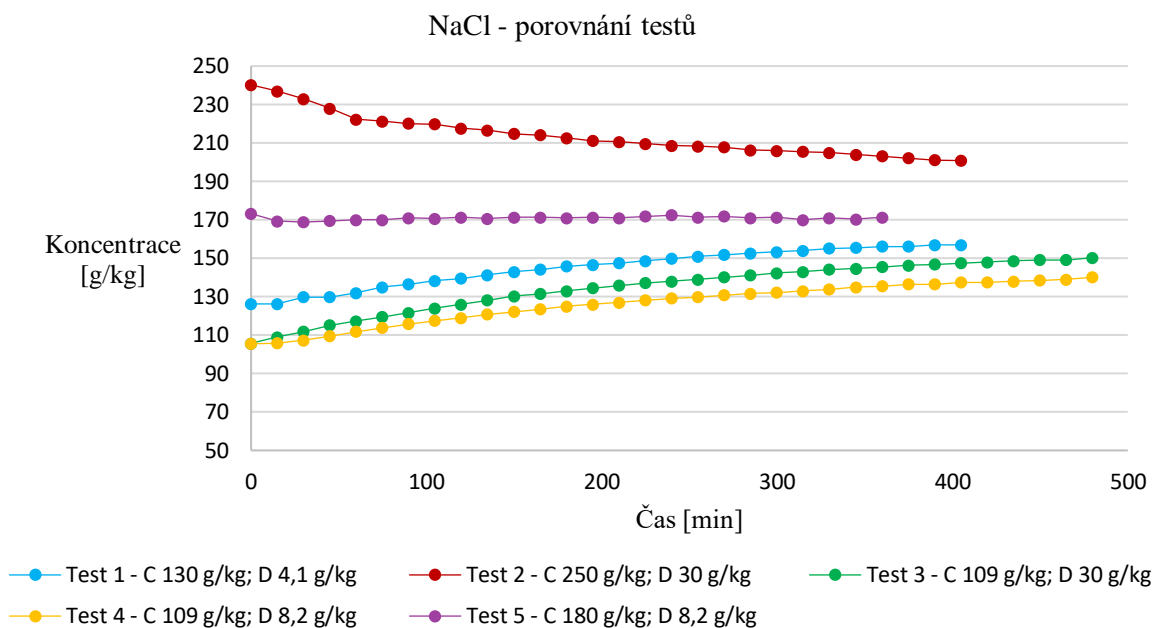
Graf 19 NaCl – Porovnání testů 2 a 3 s počáteční koncentrací C 250 g/kg a 109 g/kg, D 30 g/kg

Z tohoto porovnání je možné usuzovat, že pokud by oba testy (2 a 3) probíhaly delší dobu, koncentrace koncentrátů by rostla, respektive klesala až do hodnoty rovnovážného stavu a obě křivky by se spojily na hodnotě koncentrace maximálního možného zahuštění. Tuto úvahu potvrzuje test 5 o počáteční koncentraci koncentráту 180 g/kg, kdy se koncentrace v čase téměř nemění a konstantně se pohybuje kolem koncentrace 170 g/kg. V rámci provedených testů je tedy maximální dosažitelná koncentrace zahuštění 170 g/kg \pm 1. Porovnání testů 2, 3 a 5 je znázorněno v grafu 20.



Graf 20 NaCl – Porovnání testů 2, 3 a 5 o počáteční koncentraci koncentráту 250 g/kg, 109 g/kg a 180 g/kg

Porovnání průběhu koncentrace v čase všech provedených testů je znázorněno v grafu 21.



Graf 21 NaCl – Porovnání všech testů

3.3.3. Chlorid vápenatý

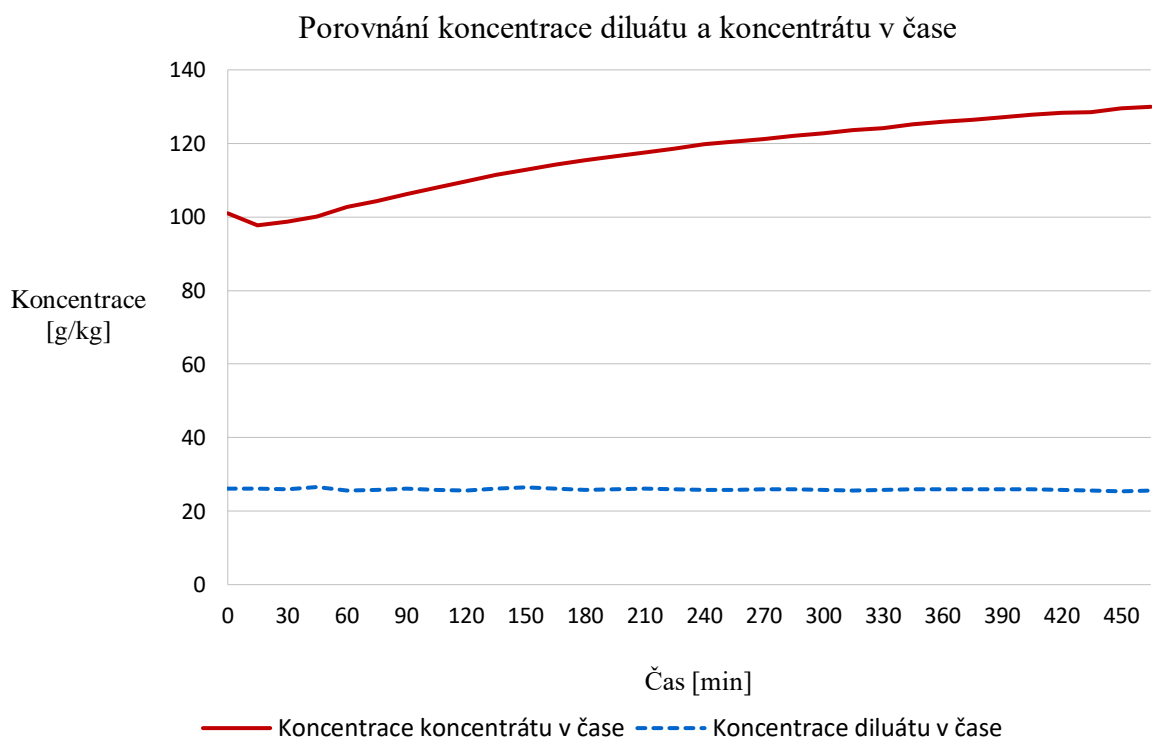
3.3.3.1. CaCl₂ – test 1

V CaCl₂ – testu 1 byl do elektrodialyzační jednotky zaveden roztok chloridu vápenatého o koncentracích a hmotnosti pro koncentrát 102,4 g/kg a pro diluát 28,24 g/kg. Jako elektrodový roztok byl použit roztok dusičnanu sodného o koncentraci 20 g/kg. Do diluátu byl postupně pomocí čerpadla přiváděn nástřík chloridu vápenatého o koncentraci 75 g/kg tak, aby byla vodivost diluátu udržována na konstantní hodnotě 26 mS/cm ±1. Přehled vstupních a výstupních hmotností, koncentrací jednotlivých okruhů a vypočítané hodnoty proudové účinnosti a měrné spotřeby energie jsou uvedeny v tabulce 22.

Tabulka 22 CaCl₂ test 1 – hmotnosti a koncentrace na počátku a na konci testu (C – koncentrát, D – diluát, F – nástřik; počáteční koncentrace C 102,4 g/kg, D 28,24 g/kg)

Okruh	C	D	F
Hmotnost [g]			
Vstup	549	505,5	3055
Výstup	1543,1	2449,1	
Koncentrace [g/kg]			
Vstup	102,4	28,24	75
Výstup	129,9	25,55	
Proudová účinnost	83,9 %		
Měrná spotřeba energie	639,8 Wh/kg		

Průběh koncentrace koncentráту a diluátu v čase je znázorněn v grafu 22.



Graf 22 CaCl₂ test 1 – Porovnání průběhu koncentrace koncentráту a diluátu v čase (počáteční koncentrace C 102,4 g/kg, D 28,24 g/kg)

Při násadě koncentrátu o koncentraci 102,4 g/kg a diluátu o koncentraci 28,24 g/kg bylo za čas 458 minut dosaženo koncentrace v koncentrátu 129,96 g/kg. Během první hodiny vodivost vzrostla o 2 mS/cm, během dalších hodin pak průměrně o 5 mS/cm za hodinu a v poslední hodině měření byla změna vodivosti 3 mS/cm.

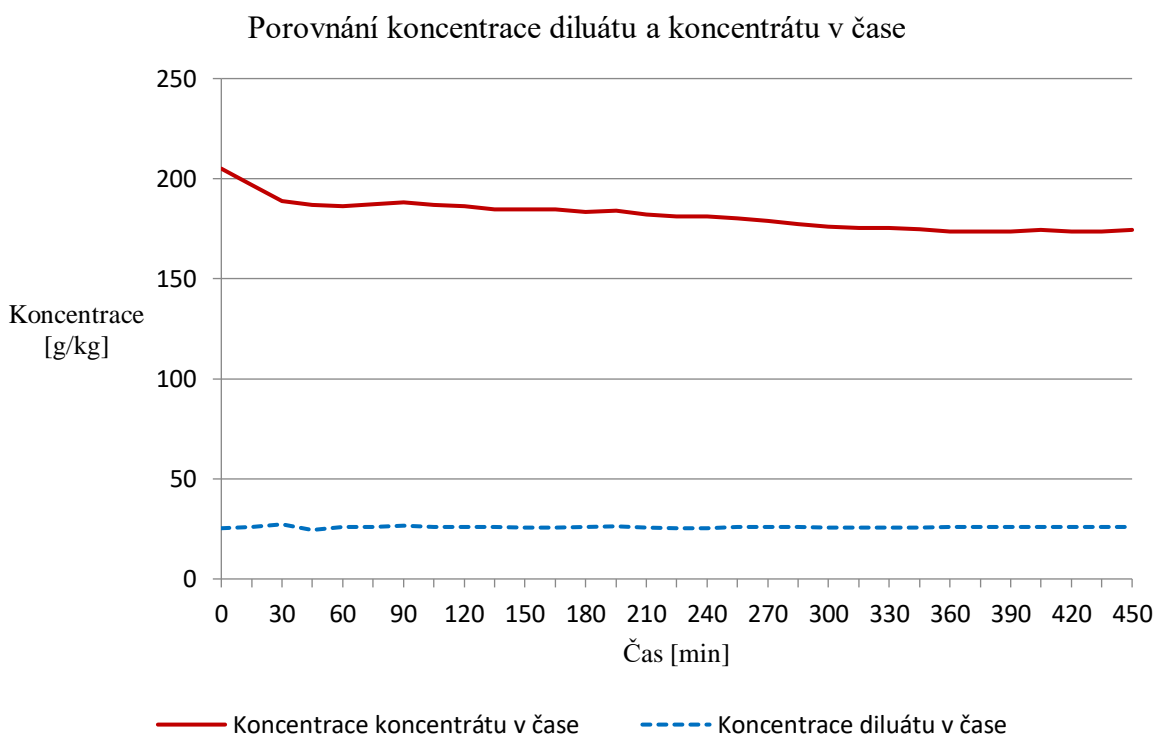
3.3.3.2. CaCl₂ – test 2

V CaCl₂ – testu 1 byl do elektrodialyzační jednotky zaveden roztok chloridu vápenatého o koncentracích a hmotnosti pro koncentrát 204 g/kg a pro diluát 28,2 g/kg. Jako elektrodový roztok byl použit roztok dusičnanu sodného o koncentraci 20 g/kg. Do diluátu byl postupně pomocí čerpadla přiváděn nástrík chloridu vápenatého o koncentraci 75 g/kg tak, aby byla vodivost diluátu udržována na konstantní hodnotě 26 mS/cm ±1. Přehled vstupních a výstupních hmotností, koncentrací jednotlivých okruhů a vypočítané hodnoty proudové účinnosti a měrné spotřeby energie jsou uvedeny v tabulce 23.

Tabulka 23 CaCl₂ test 2 – hmotnosti a koncentrace na počátku a na konci testu (C – koncentrát, D – diluát, F – nástrík; počáteční koncentrace C 204 g/kg, D 28,2 g/kg)

Okruh	C	D	F
Hmotnost [g]			
Vstup	534	545	3012,5
Výstup	1546,6	2532,6	
Koncentrace [g/kg]			
Vstup	204	28,2	75
Výstup	174,3	25,9	
Proudová účinnost	83,8 %		
Měrná spotřeba energie	640,2 Wh/kg		

Průběh koncentrace koncentrátu a diluátu v čase je znázorněn v grafu 23.



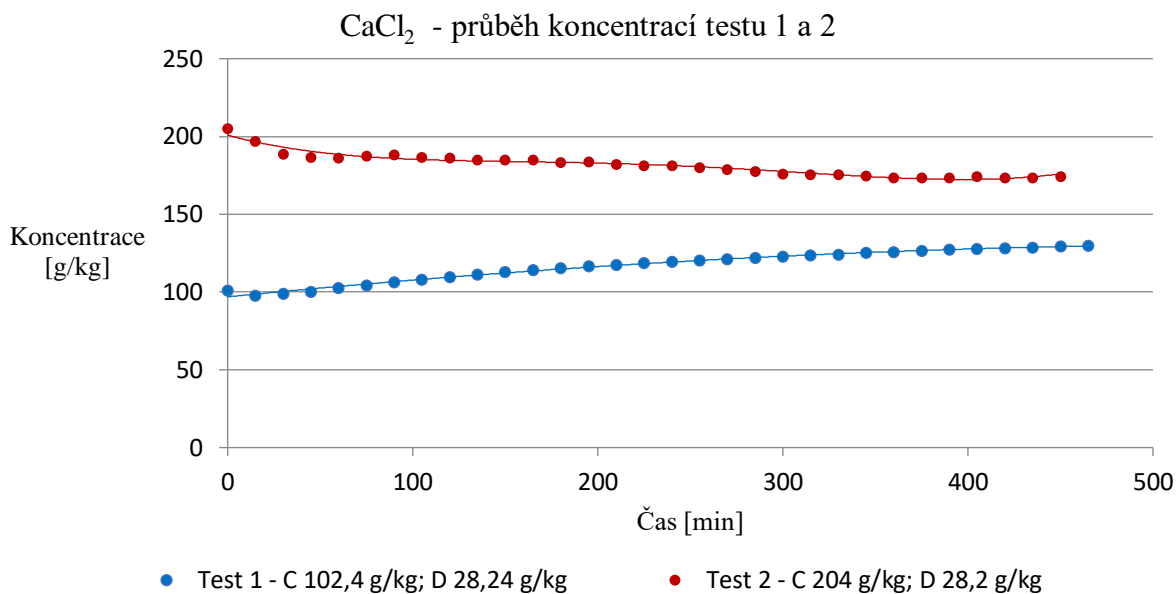
Graf 23 CaCl₂ test 2 – Porovnání průběhu koncentrace koncentráту a diluátu v čase (počáteční koncentrace C 204 g/kg, D 28,2 g/kg)

Při násadě koncentráту o koncentraci 204 g/kg a diluátu o koncentraci 28,2 g/kg bylo za čas 444 minut dosaženo koncentrace v koncentráту 174,33 g/kg. Během první hodiny vodivost klesla o 6 mS/cm, během dalších hodin vodivost klesala průměrně 1 mS/cm za hodinu a v poslední hodině měření již byla konstantní, $\pm 0,2$ mS/cm.

3.3.3.3. Vyhodnocení výsledků – chlorid vápenatý

Vzhledem k malému počtu experimentů s roztokem chloridu vápenatého nelze určit, zda počáteční koncentrace diluátu ovlivní výstupní koncentraci koncentráту. V testu 1, kde byla počáteční koncentrace koncentráту nižší (102,4 g/kg), bylo dosaženo zahuštění na téměř 130 g/kg koncentráту. Lze ovšem předpokládat, že za delší čas by koncentrace ještě stále rostla. Naopak v testu 2, kde byla násada koncentráту dvojnásobně vyšší než v testu 1, došlo při elektrodialýze k poklesu koncentrace v koncentráту až k hodnotě 174 g/kg. To je možné vysvětlit tím, že při tak vysoké koncentraci vstupního koncentráту byl významný vliv osmotických

a difúzních jevů natolik, že se roztok koncentráту ředil prostupující vodou a jeho koncentrace s časem klesala. Porovnání obou testů je znázorněno v grafu 24.



Graf 24 CaCl_2 – Porovnání testů

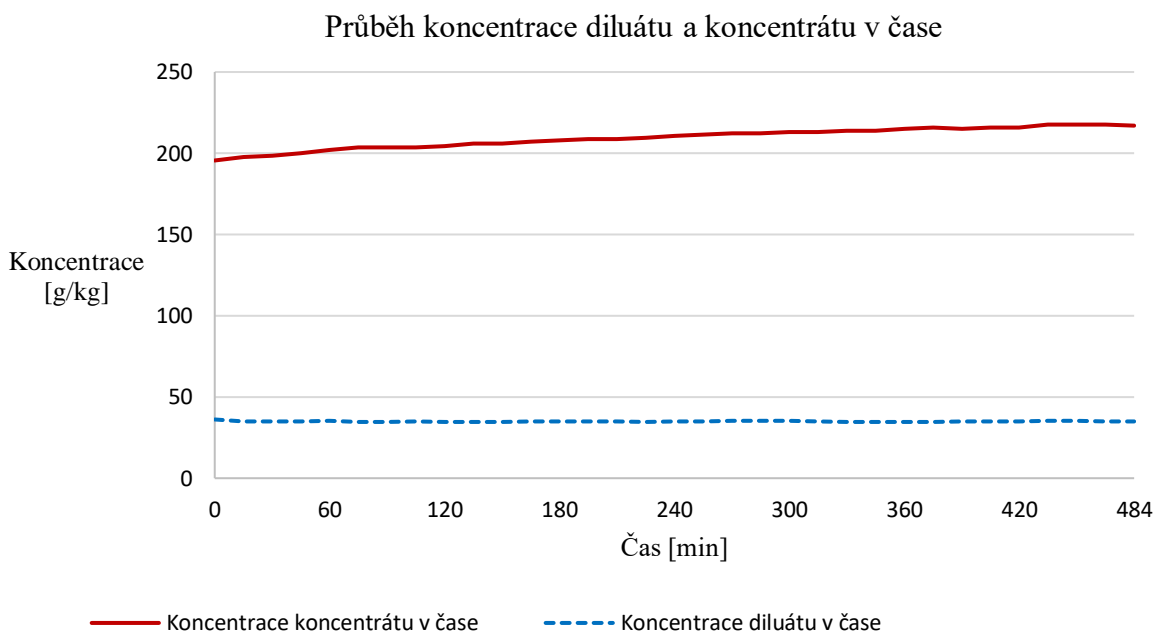
3.3.4. Test při vyšší teplotě – síran sodný

Na závěr byl proveden experiment, při kterém byly roztoky soli síranu sodného pomocí termostatu temperovány na teplotu 35 °C. Do elektrodialyzační jednotky byl zaveden roztok síranu sodného o koncentracích a hmotnosti pro koncentrát 200 g/kg a pro diluát 36 g/kg. Jako elektrodový roztok byl použit roztok síranu sodného o koncentraci 20 g/kg. Do diluátu byl postupně pomocí čerpadla přiváděn nástřík síranu sodného o koncentraci 75 g/kg tak, aby byla vodivost diluátu udržována na konstantní hodnotě 35 mS/cm ±1. Přehled vstupních a výstupních hmotností, koncentrací jednotlivých okruhů a vypočítané hodnoty proudové účinnosti a měrné spotřeby energie jsou uvedeny v tabulce 24.

Tabulka 24 Test při vyšší teplotě Na_2SO_4 – hmotnosti a koncentrace na počátku a na konci testu (C – koncentrát, D – diluát, F – nástřík; počáteční koncentrace C 200 g/kg, D 36 g/kg)

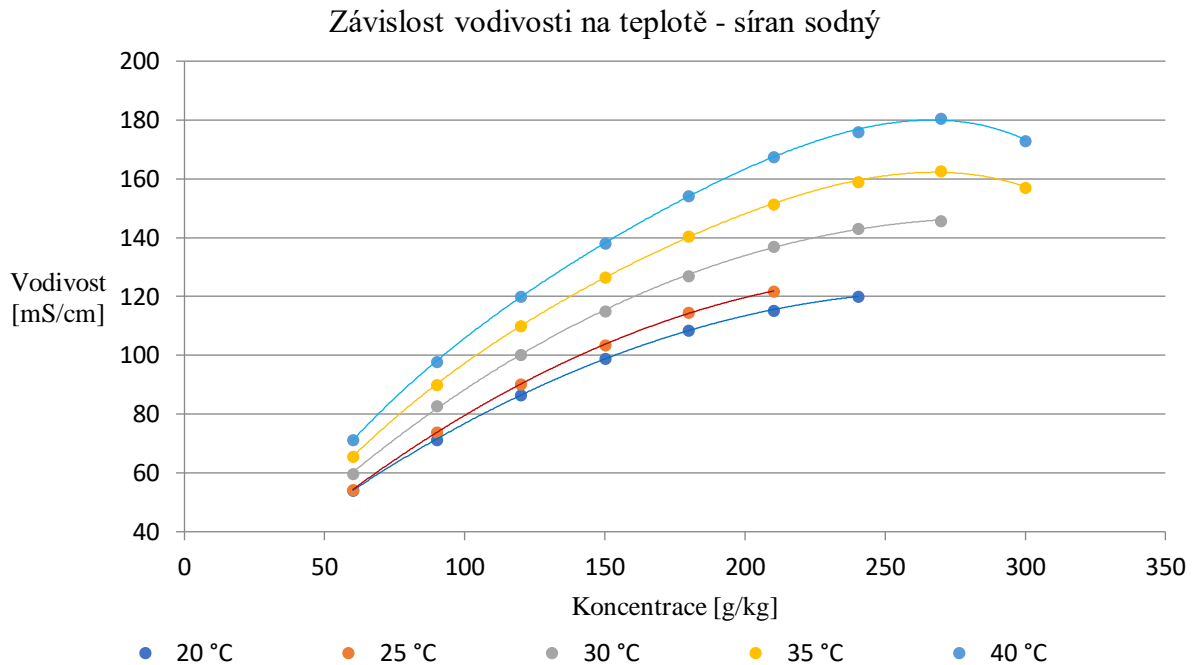
Okruh	C	D	F
Hmotnost [g]			
Vstup	536	536	6444,2
Výstup	1792,8	5512,8	
Koncentrace [g/kg]			
Vstup	200	36	75
Výstup	216,9	35	
Proudová účinnost	86,4 %		
Měrná spotřeba energie	345,6 Wh/kg		

Průběh koncentrace koncentráту a diluátu v čase je znázorněn v grafu 25.



Graf 25 Test při teplotě 35 °C – Na_2SO_4 – Porovnání průběhu koncentrace koncentráту a diluátu v čase (počáteční koncentrace C 200 g/kg, D 36 g/kg)

Při zahušťování o vyšší teplotě byl zvolen síran sodný, protože jeho rozpustnost s teplotou roste výrazněji než u ostatních solí. S tím souvisí i nárůst vodivosti v závislosti na teplotě, což znázorňuje graf 26.



Graf 26 Síran sodný – závislost vodivosti na teplotě

Po ochlazení výstupního koncentrátu na laboratorní teplotu došlo k částečné krystalizaci roztoku, ovšem pouze v malé míře (10 %).

4. Závěr

Cílem práce bylo zjistit vliv vstupní koncentrace diluátu na výstupní koncentraci koncentráту. V rámci provedených experimentů bylo zjištěno, že vstupní koncentrace diluátu neovlivňuje výstupní koncentraci koncentráту. Lze ovšem uvažovat, že při násadě diluátu o koncentraci blízké koncentraci vstupního koncentráту by mohly být potlačeny omezující vlivy osmotického tlaku a bylo by dosaženo vyšších koncentrací výstupního koncentráту. Tuto možnost ovšem nelze realizovat v běžném provozu, proto byl použit diluát o koncentracích blízkých reálnému stavu.

Dalším záměrem této práce bylo zjistit maximální možné zahuštění pomocí elektrodialýzy u vybraných roztoků solí. Bylo provedeno zahuštění roztoku síranu sodného o vstupních koncentracích koncentráту v rozmezí 127-180 g/kg roztoku a vstupních koncentracích diluátu 10-36 g/kg roztoku. Dále byl zahušťován roztok chloridu sodného o vstupních koncentracích koncentráту v rozmezí 109-250 g/kg roztoku a o vstupních koncentracích diluátu v rozmezí 4-30 g/kg roztoku a roztok chloridu vápenatého o vstupních koncentracích koncentráту 102 a 204 g/kg roztoku a vstupní koncentraci diluátu 28 g/kg roztoku pro oba testy.

Z naměřených vodivostí jednotlivých solí, které byly přepočítány na hmotnostní koncentrace, lze usuzovat, že maximální dosažitelná koncentrace síranu sodného, jehož nasycený roztok dosahuje koncentrace 267 g/kg, se pohybuje od 200 g/kg roztoku do 217 g/kg roztoku, a to v závislosti na podmínkách experimentu (doba zahušťování, teplota, vstupní koncentrace). Byl proveden test s násadou koncentráту o koncentraci 160 g/kg při teplotě 25 °C a po 8 hodinách byla dosažena koncentrace koncentráту 200 g/kg. V testu při stejné vstupní koncentraci koncentráту a teplotě, ale při době trvání zahušťování 9,45 hodin byla dosažena koncentrace koncentráту 209,5 g/kg. Nejlepší výsledek zahušťování této soli byl však dosažen v testu při násadě koncentráту o koncentraci 200 g/kg, teplotě 35 °C a za čas 8 hodin. V tomto případě byla dosažena koncentrace koncentráту 217 g/kg roztoku. Této koncentrace bylo dosaženo díky vyšší počáteční koncentraci koncentráту, která byla možná do elektrodialyzéru zavést právě díky vyšší teplotě systému (při teplotě 25 °C by bylo obtížné připravit roztok síranu sodného o koncentraci 200 g/kg a sůl by mohla během procesu krystalizovat v elektrodialyzační jednotce). Dalším důvodem testu při vyšší teplotě byla úvaha, že po ochlazení výstupního roztoku koncentráту na laboratorní teplotu začne sůl v roztoku krystalizovat, a tak nebude třeba po elektrodialýze zařazovat tepelné procesy pro odpaření

vody ve smyslu systému ZLD. V tomto případě došlo ke krystalizaci 10 % hmotnosti odebraného roztoku, což se nedá považovat jako dostatečné. Ovšem byl proveden pouze jeden experiment, tudíž nelze tuto úvahu hodnotit jako nereálnou.

Při zahušťování roztoku chloridu sodného, jehož nasycený roztok dosahuje koncentrace 353,5 g/kg, bylo dosaženo maximální koncentrace koncentráту 171 g/kg roztoku při násadě koncentráту o koncentraci 180 g/kg roztoku, teplotě 25 °C a za čas 8 hodin. V prvních 15 minutách koncentrace v koncentráту poklesla ke 170 g/kg, což bylo způsobeno naředěním zavedených roztoků proplachovou vodou, která zůstala v systému a v čerpadlech zařízení a po zbytek času byla koncentrace koncentráту konstantní na hodnotě 170 g/kg \pm 1. Z průběhu tohoto testu lze tedy usuzovat, že koncentrace 171 g/kg je maximální dosažitelná. To dokazuje i test s násadou koncentráту o koncentraci 250 g/kg roztoku a diluátu o koncentraci 30 g/kg roztoku. V tomto případě vzhledem k velkému rozdílu koncentrací mezi koncentrátem a diluátem převažovaly nežádoucí transportní jevy, jako je elektroosmóza a difuze, nad migrací protiiontů. Docházelo tedy k nežádoucímu přepravování velkého množství vody díky elektroosmóze a difuzi elektrolytu z koncentrátových komor do diluátových, a tím se roztok koncentráту s časem naopak ředil a jeho koncentrace klesala. Tento experiment byl ukončen po 8 hodinách, kdy koncentrace koncentráту dosahovala 200 g/kg, ale vzhledem ke klesajícímu trendu experimentu lze předpokládat, že by koncentrace koncentráту s časem nadále klesala až k hodnotě 171 g/kg, kdy by byl koncentrační gradient dostatečný k ustálenému stavu systému (veškeré transportní jevy by byly v rovnováze stejně jako v předchozím testu).

Roztok chloridu vápenatého byl zahušťován pouze ve dvou testech, výsledky lze tedy brát spíše jako orientační. Oba testy byly provedeny při stejné počáteční koncentraci diluátu (28,2 g/kg), teplotě 25 °C a za čas 7,5 hodin \pm 10 minut. Rozdíl byl tedy jen v počáteční koncentraci koncentráту, která byla v prvním testu 102 g/kg a v testu druhém 204 g/kg. V prvním testu byla dosažena koncentrace 130 g/kg, ale lze opět předpokládat, že za delší čas by koncentrace ještě rostla. Ve druhém experimentu byl opět zaveden roztok koncentráту o koncentraci vyšší, než je maximální dosažitelná koncentrace při elektrodialýze tohoto roztoku a koncentrace koncentráту i v tomto případě klesala až na hodnotu 174 g/kg. Je možné tedy konstatovat, že maximální dosažitelná koncentrace této soli se pohybuje v rozmezí 130-174 g/kg roztoku.

Zahušťování roztoků solí o vysoké koncentraci pomocí elektrodialýzy je poměrně složitý proces, závislý na mnoha faktorech. Tato práce je jen malým příspěvkem k dosažení optimálního procesu zahušťování roztoků solí o vysoké koncentraci pomocí elektrodialýzy integrované do systému Zero liquid discharge. Pro zavedení tohoto systému eliminujícího kapalné odpady do reálných procesů bude třeba prověřit chování nejen roztoků jednotlivých izolovaných solí, ale i roztoky komplexů různých solí při různých vstupních koncentracích, teplotě, době zahušťování a dalších provozních parametrech.

5. Citovaná literatura

- [1] PALATÝ, Zdeněk a Bohumil BERNAUER. *Membránové procesy*. V Praze: Vysoká škola chemicko-technologická, 2012. ISBN 978-80-7080-808-5.
- [2] XU, Tongwen a Chuanhui HUANG. Electrodialysis - Based Separation Technologies: A Critical Review. *AIChE Journal* [online]. 2008, 29.10.2008, **54**(12), 3147-3159 [cit. 2019-03-18]. DOI: DOI 10.1002/aic.11643. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aic.11643>
- [3] NOVÁK, Luboš, ed. *Elektromembránové procesy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014. ISBN isbn978-80-7080-865-8.
- [4] STRATHMANN, Heinrich. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. *Desalination* [online]. 2010, 31.12.2010, **264**(3), 268-288 [cit. 2019-03-18]. DOI: doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.069. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916410002985>
- [5] VAŇKOVÁ, Zuzana. *Využití elektrodialýzy při úpravě potravinářských produktů* [online]. Pardubice, 2017 [cit. 2019-03-18].
- [6] AKHTER, Mohsan a Ghulam HABIB. Application of Electrodialysis in Waste Water Treatment and Impact of Fouling on Process Performance. *Journal of Medical Case Reports and Reviews* [online]. 2018, **1**, 89-100 [cit. 2019-03-20]. ISSN 2589-8655. Dostupné z: http://scholar.google.cz/scholar_url?url=http%3A%2F%2Fjmcrr.info%2Findex.php%2Fjmcrr%2Farticle%2Fdownload%2F28%2F35&hl=cs&sa=T&oi=ggp&ct=res&cd=0&d=13375727106113396382&ei=a_WRXNr2L4WumwHIInaPoAg&scisig=AAGBfm3YotCNYvgZvvgCBI-wgJsPoyrrfQ&nossl=1&ws=741x668&at=APPLICATION%20OF%20ELECTRODIALYSIS%20IN%20WASTE%20WATER%20TREATMENT%20AND%20IMPACT%20OF%20FOULING%20ON%20PROCESS%20PERFORMANCE
- [7] CAMPIONE, A., Luigi GURRERI, Michele, Giorgio MICALE, Alessandro TAMBURINI a Andrea CIPOLLINA. Electrodialysis for water desalination: A critical

- assessment of recent developments on process fundamentals, models and applications. *Desalination* [online]. 15.5.2018, **434**, 121-160 [cit. 2019-03-19]. DOI: 10.1016/j.desal.2017.12.044. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916417321604?via%3Dihub#>
- [8] HRUBÁČOVÁ, Petra. *Aplikace elektrodialýzy při úpravě vod z těžebních lokalit hnědého uhlí* [online]. Ostrava, 2014 [cit. 2019-03-18]. Dostupné z: http://dspace.vsb.cz/bitstream/handle/10084/103240/HRB0007_HGF_N2102_2102T006_2014.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Diplomová práce. Vysoká škola Báňská-Technická univerzita Ostrava.
- [9] BENVENUTI, Tatiane, Marco Antonio Siqueira RODRIGUES, Andréa Moura BERNARDES a Jane ZOPPAS-FERREIRA. Closing the loop in the electroplating industry by electrodialysis. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2017, 1.6.2017, **155**(1), 130-138 [cit. 2019-03-18]. DOI: doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.05.139. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652616306114?via%3Dihub>
- [10] LIU, Zhen, Liangyan ZHANG, Longfei LI a Shiyong ZHANG. Separation of olefin/paraffin by electrodialysis. *Separation and Purification Technology* [online]. 2019, 19.2.2019, **218**, 20-24 [cit. 2019-03-20]. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.02.035. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138358661834187X>
- [11] LUIZ, Audrey, Dale D. MCCLURE, Kylie LIM, Hans G.L. COSTER, Geoffrey W. BARTON a John M. KAVANAGH. Towards a model for the electrodialysis of bio-refinery streams. *Journal of Membrane Science*[online]. 2019, **573**, 320-332 [cit. 2019-03-20]. DOI: doi.org/10.1016/j.memsci.2018.11.047. ISSN 0376-7388. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738818306537#!>
- [12] ALNOURI, Sabla Y., Patrick LINKE a Mahmoud M. EL-HALWAGI. Accounting for central and distributed zero liquid discharge options in interplant water network design. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2018, 10.1.2018, **171**(18), 644-661 [cit. 2019-03-18]. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.09.236. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652617322485#!>

- [13] TONG, Tiezheng a Menachem ELIMELECH. The Global Rise of Zero Liquid Discharge for Wastewater Management: Drivers, Technologies, and Future Directions. *Environmental Science Technology* [online]. 2016, 8.6.2016, **50**(13), 6846–6855 [cit. 2019-03-18]. DOI: 10.1021/acs.est.6b01000. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.est.6b01000>
- [14] NAKOA, Khaled, Kawtar RAHAOUI, Abhijit DATE a Aliakbar AKBARZADEH. Sustainable zero liquid discharge desalination (SZLDD). *Solar Energy* [online]. 2016, **135**(1), 337-347 [cit. 2019-03-18]. DOI: 10.1016/j.solener.2016.05.047. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X16301542>
- [15] UY SEMBLANTE, Galilee, Jonathan ZHIQIANG LEE, Lai YOKE LEE, Say LEONG ONG a How YONG NG. Brine pre-treatment technologies for zero liquid discharge systems. *Desalination* [online]. 2018, 1.9.2018, **441**(1), 96-111 [cit. 2019-03-18]. DOI: 10.1016/j.desal.2018.04.006. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001191641830119X>
- [16] CAPPELLE, Malynda, W. Shane WALKER a Thomas A. DAVIS. Improving Desalination Recovery Using Zero Discharge Desalination (ZDD): A Process Model for Evaluating Technical Feasibility. *Industrial and Engineering Chemistry Research* [online]. 2017, 24.8.2017, **56**(37), 10448–10460 [cit. 2019-03-18]. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b02472. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.iecr.7b02472>
- [17] TSAI, Jheng-Han, Francesca MACEDONIO, Enrico DRIOLI, et al. Membrane-based zero liquid discharge: Myth or reality?. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* [online]. 2017, **80**, 192-202 [cit. 2019-03-18]. DOI: 10.1016/j.jtice.2017.06.050. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107017303450>
- [18] TUFA, Ramato Ashu, Efrem CURCIO, Etienne BRAUNS, Willem van BAAK, Enrica FONTANANOVA a Gianluca DI PROFIO. *Membrane Distillation and Reverse Electrodialysis for Near-Zero Liquid Discharge and low energy seawater desalination* [online]. 2015, **496**, 325-333 [cit. 2019-04-11]. DOI:

- doi.org/10.1016/j.memsci.2015.09.008. Dostupné z:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738815301721?via%3Dihub>
- [19] LIU, Rudong, Yunkun WANG, Gang WU, Jiening LUO a Shuguang WANG. Development of a selective electro dialysis for nutrient recovery and desalination during secondary effluent treatment. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2017, 15.8.2017, **322**, 224-233 [cit. 2019-03-18]. DOI: 10.1016/j.cej.2017.03.149. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894717305235>
- [20] ARIONO, Danu, Mubiar PURWASASMITA a I Gede WENTEN. Brine Effluents: Characteristics, Environmental Impacts,. *Journal of Engineering and Technological Sciences* [online]. 2016, **48**(4) [cit. 2019-03-19]. DOI: 10.5614/j.eng.technol.sci.2016.48.4.1. ISSN 2337-5779. Dostupné z: <http://journals.itb.ac.id/index.php/jets/article/view/2214>
- [21] SUBRAMANI, Arun a Joseph G. JACANGELO. Treatment technologies for reverse osmosis concentrate volume minimization: A review. *Separation and Purification Technology* [online]. 2013, **122**, 472-489 [cit. 2019-04-11]. DOI: doi.org/10.1016/j.seppur.2013.12.004. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586613006953?via%3Dihub>
- [22] *Operační manuál elektrodialyzační jednotka P EDR-Z/4x FULL*. Membrain s.r.o., Pod Vinicí 87, 471 27 Stráž pod Ralskem, ČR, 2014.
- [23] MEMBRAN. *Technická dokumentace: Elektrodialyzační jednotka PEDR - Z*. Stráž pod Ralskem, Česká republika, 2011. Dostupné také z: <https://docplayer.cz/4554823-Technicka-dokumentace-elektrodialyzacni-jednotka.html>
- [24] LACH-NER S.R.O. *Kyselina dusičná: Bezpečnostní list*. Neratovice, 2017. Dostupné také z: http://www.lach-ner.com/files/7697-37-2_Kyselina_dusicna_0,1_mol_1_Normanal_v3_CZ.pdf
- [25] LACH-NER S.R.O. *Hydroxid sodný: Bezpečnostní list*. Neratovice, 2017. Dostupné také z: http://www.lach-ner.com/files/109_OR_Hydroxid_sodny_0,1_mol_1_v4_CZ.pdf

- [26] LACH-NER S.R.O. *Síran sodný bezvodý: Bezpečnostní list*. Neratovice, 2016. Dostupné také z: http://www.lach-ner.com/files/7757-82-6_Siran_sodny_v4_CZ.pdf
- [27] LACH-NER S.R.O. *Chlorid sodný: Bezpečnostní list*. Neratovice, 2018. Dostupné také z: http://www.lach-ner.com/files/7647-14-5_Chlorid_sodny_v4_CZ.pdf
- [28] LACH-NER S.R.O. *Chlorid vápenatý: Bezpečnostní list*. Neratovice, 2016. Dostupné také z: http://www.lach-ner.com/files/10043-52-4_Chlorid_vapenaty_v5_CZ.pdf
- [29] LACH-NER S.R.O. *Dusičnan vápenatý: Bezpečnostní list*. Neratovice, 2017. Dostupné také z: http://www.lach-ner.com/files/13477-34-4_Dusicnan_vapenaty_tetrahydrat_v3_CZ.pdf
- [30] LACH-NER S.R.O. *Disiřičitan sodný: Bezpečnostní list*. Neratovice, 2016. Dostupné také z: http://www.lach-ner.com/files/7681-57-4_Pyrosiricitan_sodny_v4_CZ.pdf
- [31] ŠELEŠOVSKÁ Renáta, BANDŽUCHOVÁ Lenka a CHÝLKOVÁ Jaromíra. *Ekoanalýza II*. Pardubice, 2013. ISBN 978-80-7395-633-2.
- [32] Standardní operační postup SOP č. T015: Standardní solný test EDR-Z, EDR-Y. 1. Membrain s.r.o, MemBrain s.r.o, Stráž pod Ralskem, 2019.
- [33] TOSHIAKI, Isono. Density, viscosity, and electrolytic conductivity of concentrated aqueous electrolyte solutions at several temperatures. Alkaline-earth chlorides, lanthanum chloride, sodium chloride, sodium nitrate, sodium bromide, potassium nitrate, potassium bromide, and cadmium nitrate. *Journal of Chemical & Engineering Data* [online]. 1984, **29**, 45-52 [cit. 2019-04-22]. DOI: 10.1021/je00035a016. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je00035a016>
- [34] CAKL, Jiří, Alena ŽÁKOVÁ a Jindřich HEMER. *Příručka k chemicko-inženýrským výpočtům I. 5*. Pardubice, 2012. ISBN 978-80-7395-479-6.