

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2022

Bc. Filip Slovák

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Zahušťování solných roztoků elektrodialýzou pro ZLD procesy
Diplomová práce

2022

Bc. Filip Slovák

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Filip Slovák**
Osobní číslo: **C20546**
Studijní program: **N0711A130013 Chemické a procesní inženýrství**
Specializace: **Chemické inženýrství**
Téma práce: **Zahušťování solných roztoků elektrodiálýzou pro ZLD procesy**
Zadávací katedra: **Ústav environmentálního a chemického inženýrství**

Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši na oblast vysokého stupně zahuštění solí elektrodiálýzou v souvislosti s ZLD („zero-liquid discharge“) procesy.
2. Navrhněte a experimentálně ověřte (alespoň pro dvě běžné soli) vhodnou metodiku pro stanovení maximální dosažitelné koncentrace solí v koncentrátu při elektrodiálýze. Pokuste se na základě experimentů odhadnout vliv osmózy a difuze na dosažené koncentrace solí v koncentrátu.
3. Výsledky experimentů vhodným způsobem zpracujte a proveďte diskusi vlivu jednotlivých parametrů na maximální koncentrace solí.
4. Diplomovou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 7/2019 „Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací“ v platném znění.

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Petr Doleček, CSc.**
Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Datum zadání diplomové práce: **25. února 2022**
Termín odevzdání diplomové práce: **6. května 2022**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 25. února 2022

Prohlašuji:

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

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, 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 směrnici Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 2. 5. 2022

Filip Slovák

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych velmi rád poděkoval mému vedoucímu doc. Ing. Petrovi Dolečkovi, CSc. za jeho odborné vedení, poskytnutí materiálů, věcné diskuze, velkou vstřícnost a trpělivost při řešení a zpracování teoretické i praktické části diplomové práce. Rovněž bych chtěl poděkovat Ing. Haně Jiráňkové, Dr. za její pomoc při realizaci laboratorních experimentů a pravidelnou dodávku kávy.

ANOTACE

Diplomová práce se zabývá implementací elektrodialýzy pro zahušťování vodných roztoků solí do vysokého stupně nasycení v ZLD systémech. V teoretické části je zpracován stručný přehled membránových procesů využívaných v ZLD systémech, jejich popis a omezení pro tyto aplikace. Praktická část diplomové práce se zabývá stanovením a ověřením metodiky stanovení maximálně dosažitelných koncentrací solí v koncentrátovém okruhu elektrodialyzační jednotky. Dále je diskutován vliv počáteční koncentrace roztoků, zpětné difúze soli a osmózy vody na transport hmoty přes iontově selektivní membránu.

KLÍČOVÁ SLOVA

ZLD, elektrodialýza, síran sodný, chlorid sodný, zahušťování

TITLE

Concentration of Saline Solutions by Electrodialysis for ZLD Technologies

ANNOTATION

The thesis deals with implementation of electrodialysis for concentration of aqueous saline solutions to a high degree of saturation in ZLD technologies. The theoretical part is focused on basic description and the main problems of the most used membrane ZLD processes. The practical part of the work deals with development and verification of methodology for determination of maximum possible achievable saline solutions concentration in concentrate loop of electrodialysis unit. Hereafter, the effects of initial solutions concentration, back salt diffusion and water osmosis on mass transfer through ion exchange membrane are discussed.

KEYWORDS

ZLD, electrodialysis, sodium sulfate, sodium chloride, concentration

OBSAH

SEZNAM OBRÁZKŮ	9
SEZNAM TABULEK	9
SEZNAM GRAFŮ	10
SEZNAM ZKRATEK	11
SEZNAM SYMBOLŮ	13
ÚVOD.....	14
1. TEORETICKÁ A REŠERŠNÍ ČÁST	16
1.1 Cirkulární ekonomika	16
1.2 ZLD procesy	17
1.2.1 Zasolené odpadní vody.....	18
1.2.2 Návrh ZLD	18
1.3 Membránové procesy	19
1.3.1 Tlakové membránové procesy	20
1.3.2 Elektromembránové procesy	23
1.3.3 Další membránové procesy v ZLD	27
1.3.4 Znečištění membrán a předúprava nástřiku.....	28
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	30
2.1 Membrány a zařízení.....	30
2.1.1 Membrány.....	30
2.1.2 Membránový modul	31
2.1.3 Elektrodialyzační laboratorní jednotka P EDR-Z	32
2.2 Příprava roztoků a použité chemické látky	34
2.3 Pracovní postupy	35
2.3.1 Kalibrace sond externích konduktometrů.....	35
2.3.2 Zahušřování roztoků vybraných solí.....	35
2.3.3 Studium transportu solí a vody přes membránu	36

2.3.4	Studium osmózy vody a difúze soli přes membránu v bezproudém stavu	37
3.	VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ A JEJICH DISKUSE	39
3.1	Kalibrace sond externích konduktometrů	39
3.1.1	Síran sodný	39
3.1.2	Chlorid sodný.....	40
3.2	Zahušťování roztoků vybraných solí	41
3.2.1	Roztoky síranu sodného	41
3.2.2	Roztoky chloridu sodného.....	45
3.3	Výpočet převedeného množství vody a soli přes membránu	47
3.3.1	Roztoky síranu sodného	49
3.3.2	Roztoky chloridu sodného.....	52
3.4	Osmóza vody a transport soli přes membránu v bezproudém stavu.....	55
4.	ZÁVĚR	58
	LITERATURA.....	60
	PŘÍLOHY	63

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Princip cirkulární ekonomiky, přebráno a upraveno dle Stahel (2016)	16
Obrázek 2 Obecná mapa uspořádání ZLD systémů (Slovák 2020, převzato a upraveno dle materiálů firmy Lenntech (c1998-2018))	19
Obrázek 3 Uspořádání procesních proudů při membránových separacích (Slovák 2020)	20
Obrázek 4 Zjednodušené schéma ED svazku	24
Obrázek 5 Zjednodušené schéma zapojení ED membránového modulu (převzato a upraveno dle Strathmann, 2010)	31
Obrázek 6 Schématické znázornění elektrodialyzační jednotky P EDR-Z, převzato a upraveno dle MemBrain 2011	32
Obrázek 7 Laboratorní elektrodialyzační jednotka P EDR-Z	34
Obrázek 8 Převod soli a vody přes membránu – časová osa experimentu	47

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Základní parametry heterogenních membrán RALEX®	30
Tabulka 2 Legenda k obrázku 6, popis komponent ED jednotky	33
Tabulka 3 Zahušťování roztoků Na ₂ SO ₄ – přehled testů	36
Tabulka 4 Zahušťování roztoků NaCl – přehled testů	36
Tabulka 5 Studium transportu Na ₂ SO ₄ a vody přes membránu – přehled testů	37
Tabulka 6 Studium transportu NaCl a vody přes membránu – přehled testů	37
Tabulka 7 Studium osmózy vody a transportu soli přes membránu – přehled testů	38
Tabulka 8 Převod vody a soli přes membránu (Na ₂ SO ₄) – experiment 1	50
Tabulka 9 Převod vody a soli přes membránu (Na ₂ SO ₄) – experiment 2	51
Tabulka 10 Převod vody a soli přes membránu (Na ₂ SO ₄) – experiment 3	52
Tabulka 11 Převod vody a soli přes membránu (NaCl) – experiment 1	53
Tabulka 12 Převod vody a soli přes membránu (NaCl) – experiment 2	54
Tabulka 13 Převod vody a soli přes membránu (NaCl) – experiment 3	55

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 Kalibrační křivka externích konduktometrů – Na ₂ SO ₄	39
Graf 2 Kalibrační křivka externích konduktometrů – NaCl	40
Graf 3 Zahušťování roztoků Na ₂ SO ₄ – porovnání koncentračních profilů v roztocích diluátu	41
Graf 4 Zahušťování roztoků Na ₂ SO ₄ – porovnání koncentračních profilů v roztocích koncentrátu.....	43
Graf 5 Zahušťování Na ₂ SO ₄ – porovnání dat z interních a externích konduktometrů (experiment 4).....	44
Graf 6 Zahušťování Na ₂ SO ₄ – porovnání dat z interních a externích konduktometrů (experiment 5).....	45
Graf 7 Zahušťování roztoků NaCl – experiment 1.....	46
Graf 8 Zahušťování roztoků NaCl – porovnání koncentračních profilů roztoků koncentrátů	47
Graf 9 Studium převádění Na ₂ SO ₄ a vody přes membránu – koncentrační profily testů	50
Graf 10 Studium převádění NaCl a vody přes membránu – koncentrační profily experimentů	53
Graf 11 Studium vlivu osmózy vody a transportu soli přes membránu v bezproudém stavu – Na ₂ SO ₄	56
Graf 12 Studium vlivu osmózy vody a transportu soli přes membránu v bezproudém stavu – NaCl.....	57

SEZNAM ZKRATEK

AM	Aniontově selektivní membrána (Anion Membrane)
BM	Bipolární membrána (Bipolar Membrane)
C	Koncentrát (Concentrate)
Cint	Koncentrát měřený pomocí interní sondy
Cext	Koncentrát měřený pomocí externí sondy
CM	Kationtově selektivní membrána (Cation Membrane)
CZEMP	Česká membránová platforma
ČOV	Čistírna odpadních vod
D	Diluát (Diluate)
Dint	Diluát měřený pomocí interní sondy
Dext	Diluát měřený podle externí sondy
E	Elektrodový omývací roztok (Electrode Rinsing Solution)
ED	Elektrodialýza (Electrodialysis)
EDBM	Elektrodialýza s bipolárními membránami (Bipolar Membrane Electrodes)
EDI	Elektrodeionizace (Electrodeionization)
EDR	Elektrodialýza s reverzací polarity (Electrodialysis Reversal)
EPDM	Ethylen propylenový kaučuk (Ethylene Propylene Diene Monomer)
Exp.	Experiment
F	Nástřík (Feed)
FO	Přímá osmóza (Forward Osmosis)
KRYST	Krystalizátor
MCr	Membránová krystalizace (Membrane Crystallization)

MD	Membránová destilace (Membrane Distillation)
MF	Mikrofiltrace (Microfiltration)
MLD	Minimální kapalné odpady (Minimum Liquid Discharge)
NF	Nanofiltrace (Nanofiltration)
PP	Polypropylen
PE	Polyethylen
PES	Polyester
PSU	Polyakrylsulfon
RO	Reverzní osmóza (Reverse Osmosis)
SEC	Specifická energetická spotřeba (Specific Energy Consumption)
SEC _{EL}	Specifická energetická spotřeba elektrické energie (Specific Energy Consumption of Electrical Energy)
SEC _{THE}	Specifická energetická spotřeba tepelné energie (Specific Energy Consumption of Thermal Energy)
SEC _{TOT}	Specifická energetická spotřeba jako celkový elektrický ekvivalent (Specific Energy Consumption as Total Electrical Equivalent)
ZLD	Nulové kapalné odpady (Zero Liquid Discharge)

SEZNAM SYMBOLŮ

hmot. %	Hmotnostní procenta
W	Koncentrace soli [g (soli)·kg ⁻¹ (roztoku)]
κ_{25}	Měrná elektrická vodivost roztoku korigovaná na 25 °C [mS·cm ⁻¹]
x'	Hmotnostní zlomek
τ_0	Čas na počátku experimentu [min]
τ_i	Čas na konci i -tého intervalu
m_{C0}, m_{D0}	Množství koncentráту a diluátu na počátku experimentu [g]
m_{Ci}, m_{Di}	Množství koncentráту a diluátu na konci i -tého intervalu [g]
m_{Fi}	Množství nástřiku přidaného k diluátu během i -tého intervalu [g]
w_{C0}, w_{D0}	koncentrace soli v diluátu a koncentráту na začátku [g (soli)·kg ⁻¹ (roztoku)]
w_{Di}, w_{Ci}	koncentrace soli v diluátu a koncentráту na konci i -tého intervalu [g (soli)·kg ⁻¹ (roztoku)]
w_{Fi}	Koncentrace soli v nástřiku přidávaného v i -tém intervalu [g (soli)·kg ⁻¹ (roztoku)]
m_{vzCi}, m_{vzDi}	Množství odebraného vzorku koncentráту a diluátu na konci i -tého intervalu [g]
Δm_{Ci}	Přírůstek v množství koncentráту během i -tého intervalu [g]
Δm_{SCi}	Přírůstek soli v koncentráту během i -tého intervalu [g]
Δm_{WCi}	Přírůstek vody v koncentráту během i -tého intervalu [g]
α_W	Množství převedené vody na množství převedené soli [-]
w_S	Množství převedené soli na přírůstek v množství koncentráту [g·kg ⁻¹]

ÚVOD

Dodávka kvalitní vody do průmyslu a domácností je jedním z hlavních problémů posledních let. Obecně se spotřebovávají velká množství upravené vody (často i pitné) a následně se produkují velké objemy odpadních vod s vysokým obsahem rozpuštěných anorganických solí (Tong a Elimelech 2016; Slovák 2020).

Například ve Spojených státech se tyto odpadní vody nejčastěji zpracovávají přímým vypouštěním do otevřených vodních ekosystémů (povrchových vod) jako jsou moře/oceány, zálivy, přílivová jezera a podobně. Jedná se o hlavní způsob zpracování odpadních vod jdoucích z velkých odsolovacích zařízení. Při takovéto likvidaci zasolených odpadních vod musí být zajištěno dostatečně rychlé mísení s okolní vodou. K tomu se využívají např. difuzory instalované na konci vypouštěcího potrubí nebo mísicí schopnosti přílivových vod. Dále se zasolené odpadní vody zpracovávají vypouštěním do kanálů, ze kterých jsou vedeny do čistíren odpadních vod (ČOV). Při tomto druhu vypouštění je nutné vzít v úvahu možný negativní vliv solí obsažených ve vypouštěné vodě na čistící schopnost aktivovaného kalu. Ve většině zemí je pak tento způsob likvidace vod o vysoké koncentraci rozpuštěných anorganických solí regulován příslušnou legislativou. Rovněž lze zasolené odpadní vody zavádět do tzv. zvodnělých vrstev v hloubce 500-1500 m, ve kterých jsou od okolní vody, zejména pitné, odděleny několika půdními vrstvami, zpracovávat v odpařovacích nádržích nebo aplikovat do půdy jako závlaha pro rostliny odolné vůči vysokým koncentracím anorganických solí.

Všechny výše uvedené postupy přímého vypouštění odpadních vod se však ve většině případů vyznačují velkou zátěží na vodní ekosystém, do kterého jsou vypouštěny. Z tohoto důvodu se v posledních letech stále více přistupuje ke snaze tyto vody regenerovat a zpětně využít. Což nejenže přispívá k minimalizaci zátěže jdoucí na vodní ekosystém, ale i ke změně v chápání pojmu odpadní voda. Ta přestává být chápána jako „čistý odpad“, nýbrž jako dodatečný zdroj cenných látek a stává se tak důležitou složkou tzv. cirkulární ekonomiky (Lenntech c1998-2018; Cingolani et al. 2017; Slovák 2020).

Velice ambiciózní strategii nakládání s odpadními vodami pak, i ve smyslu cirkulární ekonomiky, představují tzv. ZLD (Zero Liquid Discharge) technologie, popřípadě jejich ekvivalent MLD (Minimum Liquid Discharge) technologie. Tyto strategie si kladou za cíl eliminovat, popřípadě minimalizovat jakýkoliv kapalný odpad jdoucí ze zařízení, technologického uzlu nebo celé výroby.

Původní ZLD systémy sestávaly ze samostatných tepelných procesů jako jsou odparky nebo krystalizátory. Tyto procesy se však vyznačují vysokou energetickou a rovněž i prostorovou náročností. Proto se další výzkum zaměřil na nahrazení odparek nebo na snížení objemu vod vstupujících do odpařovacích zařízení.

V poslední době se při likvidaci, zpracování a úpravě odpadních vod začínají uplatňovat, podobně jako i v ostatních odvětvích průmyslu nové, energeticky méně náročné membránové separační procesy, které k separaci využívají selektivní přepážku neboli membránu.

V současnosti lze za nejefektivnější a nejpoužívanější membránovou separaci v ZLD systémech považovat reverzní osmózu (RO) (Tong a Elimelech 2016). Autoři Lenntechu (c1998-2018) ji dokonce uvádějí jako obvyklou součást většiny současných ZLD systému. Další potenciálně velmi atraktivní technologií pro ZLD systémy je elektrodialýza (ED), která, na rozdíl od RO, dokáže zpracovávat roztoky s mnohem vyšším stupněm zasolení. Dále jsou pro účely ZLD systémů studovány i jiné membránové technologie jako je např. přímá osmóza (Forward Osmosis, FO) nebo membránová destilace (MD). Naproti tomu je však nutné podotknout, že ve většině případů membránových separací je nutné zacílit pozornost i na ochranu membrán proti přítomným nežádoucím látkám. Jedná se například o oxid uhličitý, tvrdost vody a další precipitáty anorganických solí, o některé látky organické povahy a biologické materiály. Proto je v mnohých případech do procesu úpravy vody nutné integrovat systém předúpravy napájecí vody (Tong a Elimelech 2016, Slovák 2020).

Předkládaná diplomová práce se ve své první části zaměřuje na základní principy jednotlivých membránových procesů využívaných v ZLD zařízeních. V další části se detailněji zaměřuje na využití elektrodialýzy při zpracování zasolených odpadních vod do vysokého stupně zahuštění. V praktické části jsou pro vybrané systémy provedeny a diskutovány experimenty.

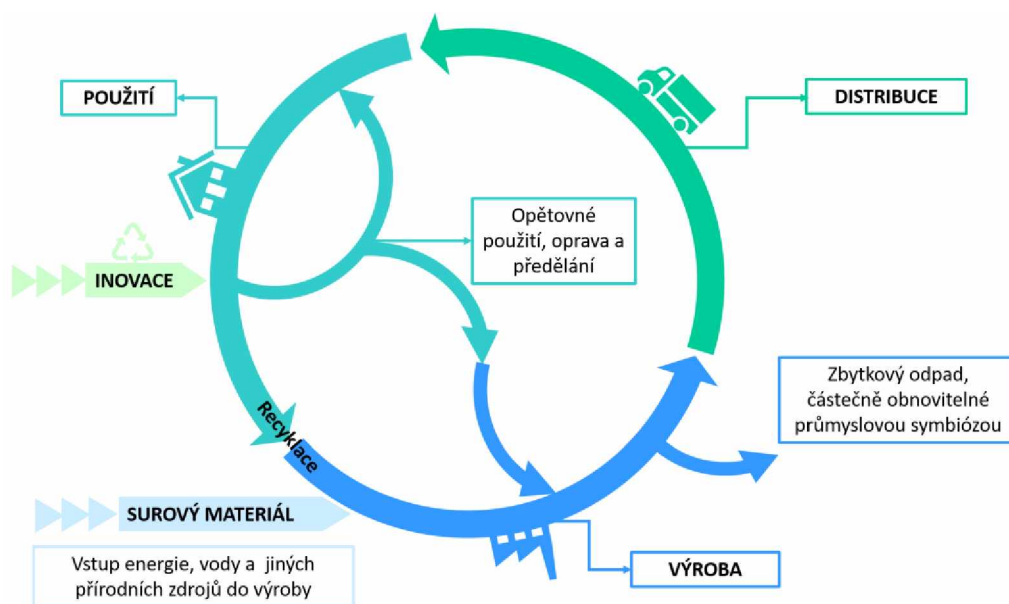
1. TEORETICKÁ A REŠERŠNÍ ČÁST

1.1 Cirkulární ekonomika

V současné době je převládajícím systémem tzv. lineární ekonomika, kterou si můžeme představit jako plynoucí řeku. Ze vstupních surovin jsou nejprve vyrobeny produkty, které jsou poté distribuovány a na konci své povětšinou poměrně krátké životnosti spáleny, skladovány, či v případě kapalných odpadů likvidovány, některým z výše uvedených přímých způsobů. Naproti tomu cirkulární ekonomika se snaží o maximální uzavírání materiálových toků do komplexních a dlouhotrvajících cyklů. Pro cirkulární ekonomiku obecně platí:

- „opětovně použij to, co lze opětovně použít“
- „co nelze opětovně použít to recykluj“
- „oprav, co může být opraveno“
- „co nemůže být opraveno, to předělej“

Dochází tak k utváření funkčních a stabilních vztahů mezi lidskou společností a přírodou. Recyklace a opětovné použití odpadních vod společně se získáváním „cenných látek“ v těchto vodách obsažených je ve své podstatě součástí cirkulární ekonomiky (Stahel 2016; Velenturf et al. 2019).



Obrázek 1 Princip cirkulární ekonomiky, přebráno a upraveno dle Stahel (2016)

1.2 ZLD procesy

Pro pojem ZLD (Zero Liquid Discharge) neexistuje v českém jazyce ustálené slovní spojení. Okrajově se můžeme setkat s označením jako „procesy s nulovým odtokem kapaliny“ (projekt MEGA; Zpracování průmyslových odpadních vod do nulového odtoku kapaliny (ZLD) pomocí elektrodialýzy) případně jako „procesy s nulovým vypouštěním odpadní vody“. Jedná se o komplexní soustavy procesů zabývající se zpracováním odpadních vod s vysokým obsahem rozpuštěných minerálních látek, jejichž hlavním účelem je ekologicky a ekonomicky snižovat množství produkované odpadní vody a zároveň produkovat pitnou vodu, která lze opětovně použít. Obdobně pak pojem MLD (Minimum Liquid Discharge) můžeme označit jako „procesy s minimálním odtokem odpadní vody“. Tyto systémy představují kompromis mezi ještě ekonomickým a ekologickým vypouštěním zasolené odpadní vody.

Procesy tvořící ZLD lze rozdělit do dvou základních kategorií. Do první skupiny patří procesy zabývající se primárním zkoncentrováním odpadní vody jdoucí do procesu čištění a získáním co možná největšího množství vody o požadované kvalitě. Primární zkoncentrování zasolených odpadních vod představuje při návrhu a realizaci ZLD velice důležitý krok, neboť právě zde se nejznatelněji snižuje objem vody jdoucí do následných procesů finálního zpracování odpadní vody. Tento stupeň se nejčastěji realizuje pomocí RO, ED/EDR, či dalších membránových procesů jako jsou MD a FO, popřípadě jejich vzájemnými kombinacemi. I přesto, že se tyto procesy vyznačují poměrně vysokým stupněm zkoncentrování nástríku, tak ve většině případů nejsou schopny zpracovávat roztok zkoncentrovat až do požadovaného nasyceného stavu.

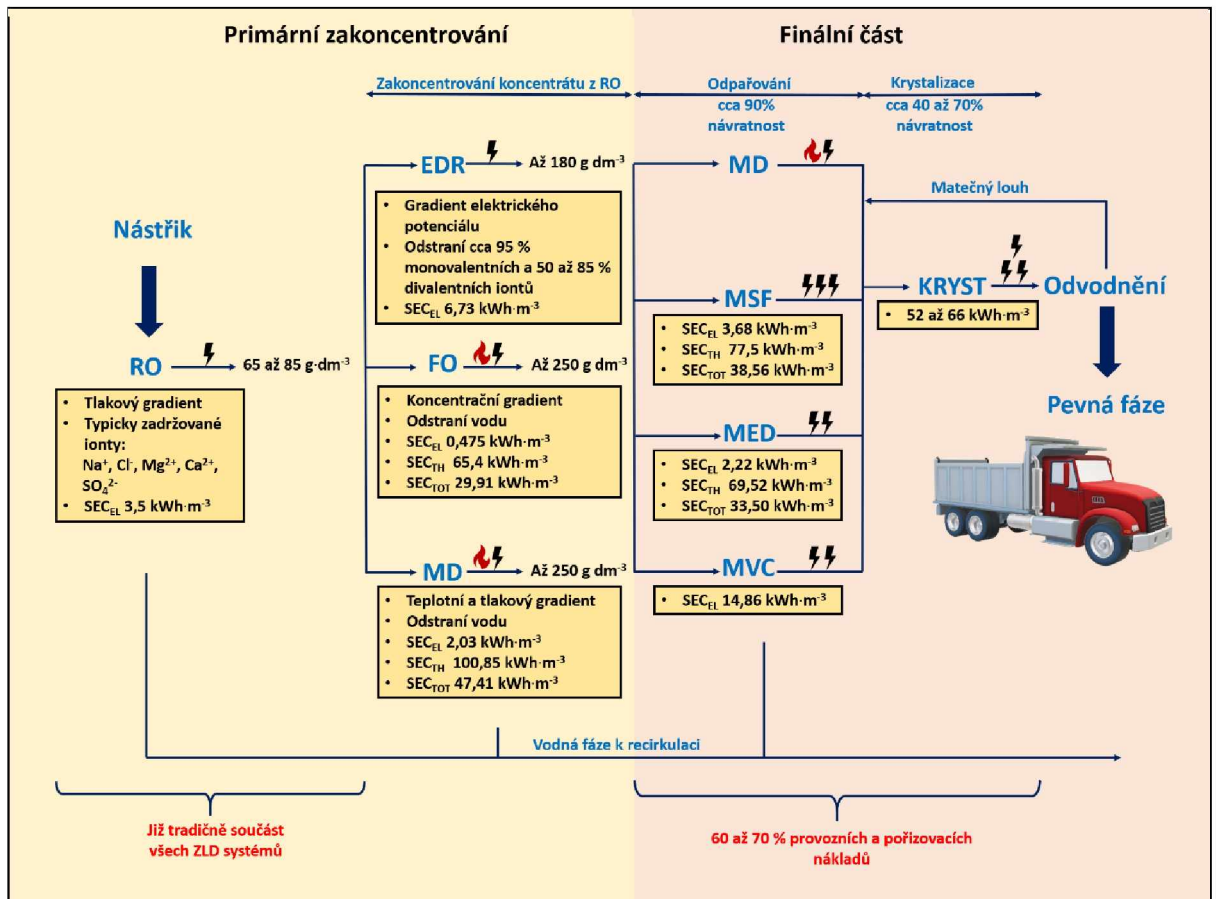
Finální zpracování koncentráту je v ZLD systémech obvykle realizováno pomocí tepelných procesů, jejichž výstupem je pevná látka a odpařená zbytková voda. Odpařování je povětšinou vedeno až do počátečního bodu krystalizace, poté se zastaví. Následně je získaný zkoncentrovaný roztok veden do krystalizátoru s nucenou cirkulací, kde dojde k vyloučení pevné fáze. Nakonec se výsledný produkt odvodní, například pomocí odstředivky nebo filtračního lisu a matečný louh se vrací nazpět do krystalizátoru. Voda vyprodukovaná z těchto tří posledních kroků se vrací zpět do systému. V poslední době se jako vhodná alternativa ke klasickým odparkám ukazuje i membránová destilace, která je ve stručnosti popsána v kapitole 1.3.3.1. Schéma možného uspořádání jednotlivých procesů v ZLD systému je zobrazeno na obrázku 2.

1.2.1 Zasolené odpadní vody

Zasolené odpadní vody můžeme definovat jako kapalný odpadní tok se zvýšeným obsahem rozpuštěných anorganických látek. Mezi hlavní producenty těchto odpadních vod v České republice patří především těžební, těžký, potravinářský a spotřební průmysl a okrajově i ropný a plynárenský průmysl. Tyto vody obsahují vysoké koncentrace rozpuštěných solí, převyšující povolené limity pro vypouštění odpadních vod do otevřeného vodního ekosystému. Rovněž mohou obsahovat značná množství suspendovaných nebo dispergovaných anorganických koloidů, které ač lze bez omezení vypouštět do vodního ekosystému, tak mohou způsobovat značné potíže při realizaci následných (membránových) procesů. Dále jsou v těchto vodách mnohdy přítomny i organické látky a někdy i mikrobiální materiály. Po primární úpravě pak mohou obsahovat i některá aditiva jako jsou koagulanty, flokulanty či antiscalanty.

1.2.2 Návrh ZLD

ZLD systémy bývají obvykle navrhovány jako komplexní kombinace mnoha různých procesů, proto je při návrhu každého konkrétního ZLD systému nutné zohlednit celou řadu faktorů jako jsou konkrétní a specifické kontaminanty, zpracovávaný objem a požadovaný průtok. Neopomenutelným faktorem při návrhu ZLD jsou i ekonomické aspekty, a to jak v kontextu pořizovacích, tak i ve smyslu provozních nákladů. Jednotlivé procesy tvořící ZLD se v tomto ohledu mohou do značné míry lišit, proto je důležité zvážit všechny pozitiva i negativa uvažovaných procesů jak z pohledu současné, tak i z pohledu dlouhodobé investice. Obecné schéma uspořádání procesů v ZLD je uvedeno na obrázku 2. U každého procesu znázorněného ve schématu jsou uvedeny specifické energetické spotřeby (Specific Energy Consumption, SEC), a to elektrické (SEC_{EL}) a tepelné (SEC_{THE}). Autoři Lenntechu (c1998-2018) uvádějí SEC jako průměry hodnot převzatých ze 13 nezávislých studií. Rovněž jsou zde uvedeny i hodnoty celkového elektrického ekvivalentu (SEC_{TOT}), které byly vypočítány podle rovnice, $SEC_{TOT} = SEC_{EL} + 0,45 \cdot SEC_{THE}$. U ED/EDR závisí SEC především na koncentraci rozpuštěných anorganických solí v nástřiku, s rostoucí koncentrací pak SEC roste. V případě FO je SEC určeno výběrem tažného roztoku a způsobem jeho regenerace. Většina předkládaných dat se vztahuje k termolytickým tažným roztokům a jejich regeneraci v teplotním měřítku 60-90 °C. K regeneraci tažných roztoků tak může být až z 90 % použito odpadní teplo. U MD závisí SEC na způsobu provedení, které je podrobněji probráno v kapitole 1.3.3.1. Zde lze opět možné až 90% potřebné tepelné energie nahradit odpadním teplem.



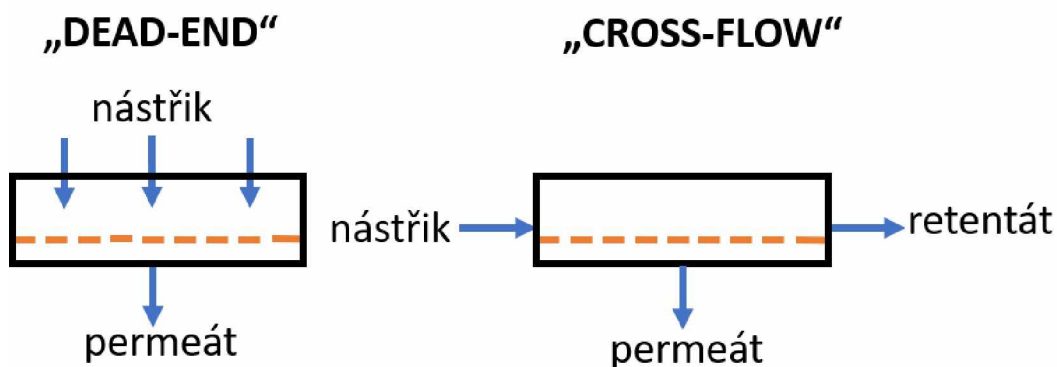
Obrázek 2 Obecná mapa uspořádání ZLD systémů (Slovák 2020, převzato a upraveno dle materiálů firmy Lenntech (c1998-2018))

1.3 Membránové procesy

Membránové separační procesy tvoří rozsáhlou skupinu různých procesů a operací, jejichž společným znakem je selektivní přepážka. Tato přepážka neboli membrána tvoří základní separační prvek a umožňuje selektivní transport určité látky přes membránu. Zpracovávanou surovinu (odpadní voda) označujeme jako nástřík. Ten díl nástříku, který projde membránou je nazýván permeát a látky membránou zadržené retentát, popřípadě koncentrát. U elektromembránových procesů toto neplatí a látky membránou zadržené označujeme jako diluát a iontové sloučeniny membránou prošlé jako koncentrát.

U membránových separacích se, na rozdíl od klasické filtrace, kde se využívá průtočné uspořádání procesních proudů („dead-end“), obvykle setkáváme s příčným uspořádáním procesních proudů („cross-flow“). Při tomto uspořádání nástřík proudí velkou rychlostí podél povrchu membrány a permeát je odebírán kolmo na vstupní proud nástříku (Obrázek 3).

Jak již bylo uvedeno výše, membránové procesy představují velmi širokou škálu různých operací, tudíž se nabízí celá řada možností, podle kterých je lze diverzifikovat. Nejčastěji se však setkáváme s dělením podle fyzikálního charakteru hnací síly. Pak lze rozlišit membránové procesy, jejichž hnací silou je rozdíl tlaků, elektrochemického potenciálu, chemického potenciálu nebo teplot (Mikulášek et al. 2013, Novák et al. 2014, Slovák 2020).



Obrázek 3 Uspořádání procesních proudů při membránových separacích (Slovák 2020)

1.3.1 Tlakové membránové procesy

Do skupiny tlakových membránových procesů, jejichž hnací silou je rozdíl tlaků na obou stranách membrány, řadíme mikrofiltraci (MF), ultrafiltraci (UF), nanofiltraci (NF), reverzní osmózu a někdy i pervaporaci.

1.3.1.1 Mikrofiltrace

Jedná se o membránový proces, který má nejbližší ke klasické filtraci. Mikrofiltrační membrány bývají čistě porézní. Střední velikost pórů membrán bývá v rozmezí 0,05-10 μm . Transport hmoty přes membránu probíhá čistě na základě tzv. síťového efektu, tzn., že jsou zachytávány částice o větší velikosti, než je velikost pórů membrány. Vzhledem k tomu, že u běžných typů membrán je velikost pórů stanovena obvykle v rozsahu téměř jednoho řádu a rovněž i zpracováváný roztok není zpravidla monodisperzní lze očekávat, že membrána s jistotou zachytí všechny částice přibližně o jeden řád větší, než je uvedená střední velikost pórů membrány. MF se obecně uplatňuje zejména pro separaci disperzních částic (gely, soly, koloidy, bakterie a kvasinky). Lze ji realizovat jak v dead-end, tak i v cross-flow uspořádání.

Provozní tlakové rozdíly se odvíjí podle daného uspořádání, ale obecně bývají menší než 4 bary. V ZLD systémech lze MF využít pouze jako proces předúpravy nástřiku (odstranění mechanických nečistot) pro selektivnější procesy, jež jsou schopny dělit směsi až na molekulární úrovni.

1.3.1.2 Ultrafiltrace

Ultrafiltrace je membránový separační proces, který přímo navazuje na mikrofiltraci. UF membrány jsou stejně jako MF membrány čistě porézního charakteru. Primárním rozdílem mezi MF a UF je menší velikost pórů a porozita ultrafiltračních membrán, což vede nejen k zachycení menších částic, ale i ke zvýšení hydrodynamického odporu při separaci. Velikost pórů MF membrán bývá v rozmezí 10-50 nm a aplikované tlakové rozdíly v rozmezí 1-10 barů. Ultrafiltrační membrány spolehlivě zachytávají nejmenší částice s molekulovou hmotností v rozmezí 10^3 - 10^6 Da (makromolekulární a jemné koloidní látky). Největší uplatnění nachází v potravinářství, a to zejména v mlékárenství. V ZLD systémech ji lze využít jako proces předřazený reverzní osmóze a dalším více selektivním procesům (Mikulášek et al. 2013; Slovák 2020).

1.3.1.3 Nanofiltrace

Nanofiltrace představuje předěl mezi ultrafiltrací a reverzní osmózou. NF membrány se získávají modifikací porézních UF membrán, tím způsobem, že se na aktivní vrstvu membrány navazují vhodné funkční skupiny. Podle charakteru funkčních skupin pak membrány vykazují kladný nebo záporný náboj, popřípadě hydrofobní či hydrofilní charakter. Mechanismus separace tedy probíhá na základě síťového efektu doplněného elektrostatickými případně i povrchovými jevy. Velikost pórů NF membrán bývá menší než 2 nm. Aplikované tlakové rozdíly se pohybují v rozmezí 10-25 barů, neboť se při NF již začíná projevovat osmotický tlak systému, který je podrobněji popsán v kapitole 1.3.1.4.1. NF membrány byly původně navrženy za účelem odstraňování tvrdosti vody, tedy zejména pro separaci vápenatých a hořečnatých iontů od jednomocných iontů a vody. Vyšší rejekce vícemocných iontů staví NF do pozice alternativy k RO, a to v aplikacích, kde není vyžadována úplná demineralizace vstupní vody. Což s sebou nese i velké ekonomické výhody. Jednak díky použití menších tlakových rozdílů, tak i díky tomu, že nemusí docházet ke zpětné mineralizaci vody, tak aby splňovala nároky kladené na pitnou vodu (Mikulášek et al. 2013, Tay et al. 2018).

1.3.1.4 Reverzní osmóza

O reverzní osmóze lze s určitostí říct, že v současné době představuje nejdůležitější membránový separační proces v rámci ZLD technologií. A to zejména při procesu odsolování mořské vody, kde více než 50 % globálně vyprodukované odsolené vody pochází právě z RO (Altaee et al. 2014). RO využívá neporézní membrány, přes které může procházet pouze čisté rozpouštědlo (voda) a je tedy schopná separovat i nízkomolekulární látky a jednomocné ionty. K samotné separaci a transportu hmoty přes membránu dochází na základě modelu rozpouštění-difúze. Při RO se již naplno projevuje osmotický tlak systému, a tudíž aplikovaný vnější tlak musí tento osmotický tlak převyšovat alespoň o 20 %. Proto se běžně pracuje za tlakových rozdílů 15-80 barů. Přičemž vnější tlak působí proti tlaku systému, proto tento proces nese označení reverzní osmóza (Mikulášek et al. 2013).

1.3.1.4.1 Osmotický tlak

Pokud budeme uvažovat dva roztoky navzájem oddělené semipermeabilní membránou propustnou pouze pro čisté rozpouštědlo, přičemž na jedné straně membrány bude čisté rozpouštědlo a na druhé roztok rozpuštěné nízkomolekulární látky, tak na obou stranách membrány budou rozdílné chemické potenciály. Ve snaze takového systému vyrovnat potenciálový rozdíl dojde k průniku čistého rozpouštědla přes membránu do roztoku nízkomolekulární látky. Čímž na straně roztoku nízkomolekulární látky začne docházet ke zvyšování hladiny (tlaku) do doby, než se ustanoví rovnováha mezi hydrostatickým tlakem vodního sloupce a osmotickým tlakem čistého rozpouštědla. Tento samovolný děj nese označení osmóza. Naopak reverzní osmóza je děj nucený, a tudíž při něm musí být do systému dodávána práce. Jinak řečeno, osmotický tlak systému je překonáván vloženým vnějším tlakem. A v důsledku charakteru membrány, která nedovoluje průchodu rozpuštěné látky přes membránu, je tato látka zadržována a zkoncentrována. (Čičmanec et al. 2019; Mikulášek et al. 2013).

1.3.1.5 Přímá osmóza

Přímá osmóza (FO) se zakládá na samovolné difúzi vody přes polopropustnou membránu vlivem rozdílu osmotických tlaků na obou stranách membrány. Zvláštností FO je tzv. tažný roztok („draw solution“). Ten má mnohem vyšší osmotický tlak než zpracováváný nástřík (odpadní voda), tím pádem dochází ze strany nástříku k průniku vody přes membránu do tažného roztoku. Z nástříku se tak stává koncentrát a z tažného roztoku diluát. Hlavní

energetické náklady procesu FO jsou převážně spojeny s regenerací a recirkulací tažného roztoku. Jako tažné roztoky se proto využívají látky, které lze snadno regenerovat nebo rozkládat za vzniku bezproblémových sloučenin. Velmi zajímavé jsou systémy založené na termolytických tažných roztocích. Jako příklad lze uvést roztok uhličitanu amonného. Ten se již při teplotě cca 60 °C rozkládá za vzniku oxidu uhličitého a amoniaku. Tyto komponenty se pak snadno uvolňují z roztoku a k regeneraci stačí pouhý nízkoteplotní rozklad s využitím průmyslového odpadního tepla. Velkou pozornost přitahují i systémy založené na koncentráte z RO z odsolování mořské vody (Tong a Elimelech 2016, CZEMP 2019). Ve studii Andersona et al. (2021) je uveden systém s chloridem sodným jako tažným roztokem k jehož regeneraci je použitý další membránový proces, membránová destilace.

1.3.2 Elektromembránové procesy

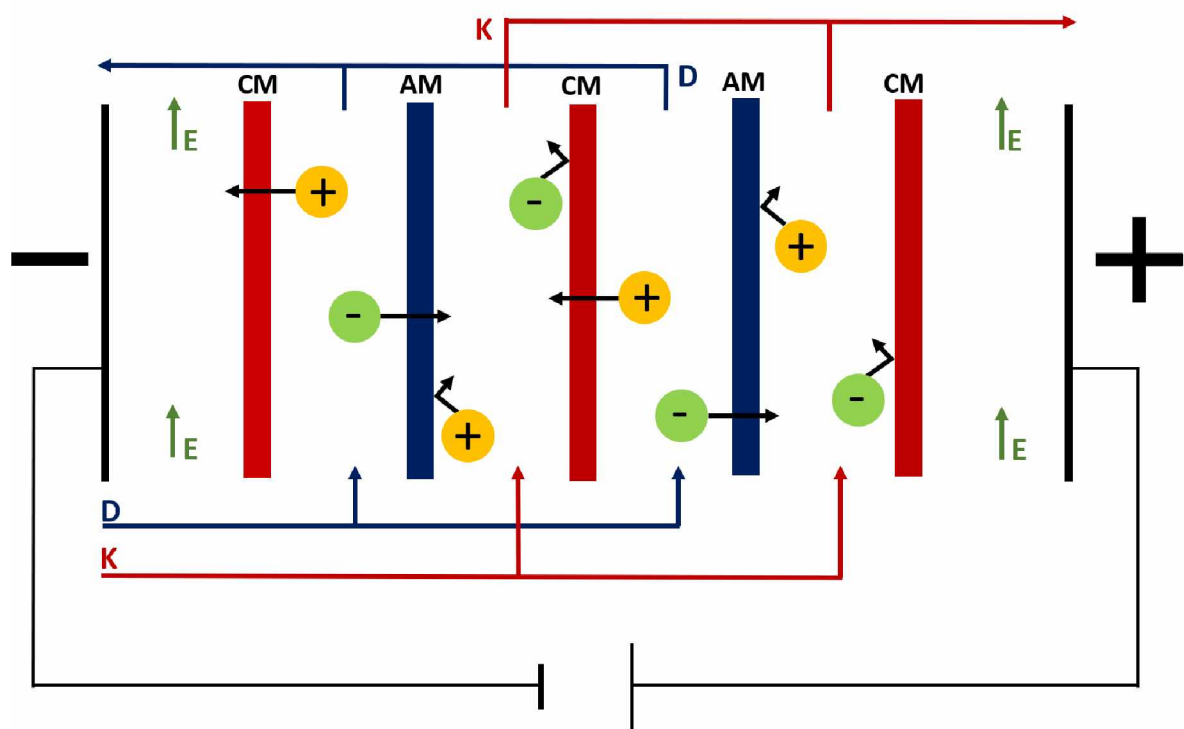
1.3.2.1 Elektrodialýza

Koncentrát z RO dosahuje s ohledem na hodnoty osmotického tlaku koncentrací přibližně $40 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$; maximálně $85 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. K regeneraci solí z koncentráte a ke zvýšení regeneračního poměru je proto nutné sekundární zpracování koncentrátů z RO. Jako vhodné a efektivní metody se pro tuto aplikaci ukazují další membránové separační procesy jako je i elektrodialýza (ED). Ta je navíc, vlivem nižších energetických nároků a schopnosti relativně snadno koncentrovat sůl, v určitém rozmezí koncentrací efektivnější než běžné odpařovací techniky (Asraf-Snir, 2016). V závislosti na povaze a druhu iontů přítomných v nástriku lze pomocí ED dosáhnout maximálního zkoncentrování solí na přibližně 150 až $250 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Elektrodialýza jakožto elektromembránový separační proces využívá jako hnací sílu transportu látky přes membránu gradient elektrického potenciálu. Ionty přitom selektivně procházejí membránami. Selektivní transport přes membránu zprostředkovávají iontově výměnné membrány, které umožňují transport protiontů, tj. iontů s opačným nábojem, než je náboj membrány, ale neumožňují transport koiontů tedy iontů se stejným nábojem jako je náboj membrány. Membrány umožňující transport kationtů označujeme jako kationt selektivní (katexové) membrány a membrány umožňující transport aniontů pak jako aniont selektivní (anexové).

Zařízení, ve kterém probíhá proces elektrodialýzy označujeme jako elektrodialyzační jednotka, popřípadě jako elektrodialyzér. Velice důležitou součástí každé ED jednotky je procesní

modul. Ten je tvořen periodicky se střídajícími kationovými a anionovými membránami, které jsou vzájemně odděleny rozdělovači. Rozdělovače vymezují prostor pro průtok kapaliny mezi membránami, zajišťují její tok do jednotlivých průtočných komor aparátu a vhodné hydrodynamické podmínky. Vzniklý membránový svazek je umístěn mezi dvojicí stahovacích desek, které jsou na vnitřní straně osazeny elektrodami. V membránovém svazku pak po aplikaci stejnosměrného napětí dochází k migraci iontů k opačně nabitě elektrodě. Přičemž kationy mohou procházet pouze kation selektivními (CM) membránami a aniony pouze anion selektivními membránami (AM). Tyto souběžné procesy mají za následek vznik dvou proudů. Diluát, ochuzený o rozpuštěné soli a koncentrát s vyšší koncentrací solí. Nedílnou součástí každého elektrodialyzéru je i okruh tzv. elektrodového omývacího roztoku (E). Ten má za úkol omývat povrch elektrod a udržovat je tak čisté; odstraňují se tak produkty elektrolýzy, ke které na elektrodách nevyhnutelně dochází (Novák et al. 2014; Slovák 2020). Na obrázku 4 je znázorněno jednoduché schéma děje probíhajícího v procesním modulu ED.



Obrázek 4 Zjednodušené schéma ED svazku

Při posuzování výkonnosti procesu elektrodialýzy se zpravidla přihlíží k parametrům jako je množství separovaných iontů, tlaková ztráta svazku, potřebné vložené napětí na membránovém

svazku a proudová hustota. Přičemž velmi důležitým a sledovaným parametrem je právě proudová hustota. Ta představuje nejvyšší možný proud připadající na jednotku plochy membrány, při jehož překročení roste strmě, vlivem koncentrační polarizace, elektrický odpor membránového svazku. Sledování tlakové ztráty svazku a vloženého napětí má zabránit zvýšení spotřeby elektrické energie a snížení čerpacího výkonu. Koncentrační polarizace je nežádoucí jev, který nastává na rozhraní iontově selektivní membrány a zpracovávaného roztoku tím, že koncentrace iontů v roztoku je v tzv. mezní vrstvě rozdílná od hlavního proudu; v systému tak vzniká koncentrační gradient. K tomuto úkazu dochází v důsledku toho, že transportní mechanismy (elektrická mobilita, difúze a hydrodynamická konvence iontů) již nestačí dodávat ionty do mezní vrstvy v komoře diluátu, čímž se značně zvyšuje odpor této vrstvy. V koncentrátové komoře pak naopak při nedostatečném odvodu iontů od membrány vzniká v mezní vrstvě vyšší koncentrace iontů, která zde může způsobovat srážení anorganických látek (scaling) (Bai 2018). Vlivem koncentrační polarizace se mění i procházející proud, což do značné míry negativně ovlivňuje transport protiontů přes membránu. Ve snaze systému dorovnat nedostatek vodivých iontů může na povrchu membrán docházet dokonce i ke štěpení vody. Proudovou hustotu v takovém případě označujeme jako limitní. Intenzivní disociace vody má za následek vznik nemalého množství kyselin a zásad a mění tak i hodnotu pH, což může vést až k poškození membrán (Bai 2018; Campione et al. 2018).

Vysoké koncentrace iontů vznikající v koncentrátovém okruhu ED jednotky mohou společně s koncentrační polarizací vést ke srážení a krystalizaci scalingových sloučenin. Vznik minerálních sraženin uvnitř ED jednotky způsobuje významné a často i nevratné zvýšení elektrického a hydraulického odporu, což vede ke zvýšení energetické spotřeby a představuje tak limitující faktor zvládnutí hladkého a kontinuálního procesu ED. V některých situacích může scaling vzniklý na povrchu nebo uvnitř iontově selektivní membrány vytvářet stagnující oblasti, což vede k dalšímu zvýšení koncentrační polarizace, která dále zvyšuje scaling. V nejhorším případě může dojít k úplnému znemožnění procesu ED (Asraf-Snir et al. 2016).

Velice důležité je v případě ED i studium tzv. limitních koncentrací, tedy maximálně dosažitelných koncentrací solí v koncentrátovém roztoku. Po překročení této koncentrace začne, vlivem koncentračního gradientu přes membránu, docházet ke zpětné difúzi solí a k osmóze vody přes membránu a tím i k poklesu koncentrace rozpuštěných solí v koncentrátovém roztoku, respektive k růstu v roztoku diluátu. Mimo to je voda v obou směrech přes membránu transportována i jako solvatační. Yan et al. ve své studii (2019) se

vsádkovými experimenty stanovili maximálně dosažitelné koncentrace chloridu sodného z roztoku o počáteční koncentraci 3,5 hmot. % NaCl (koncentrát i diluát). V jednostupňovém zapojení dosáhli zkoncentrování na 11,4 hmot. %, ve dvoustupňovém na 17,9 hmot. % a ve třístupňovém na 20,6 hmot. %, při energetické spotřebě 0,18; 0,31 a 0,45 kWh·kg⁻¹ NaCl. Ve studii Suna et al. (2021) byl pomocí vsádkových experimentů s roztoky chloridu lithného a chloridu sodného zkoumán vliv různých faktorů na transport těchto solí, vody a na limitní koncentrace. V této studii bylo prokázáno, že počáteční koncentrace soli má významný vliv na transport soli a hydrataci iontů. Dále bylo zjištěno, že limitní koncentraci lze navýšit zvýšením proudové hustoty, ale s tím dochází ruku v ruce i ke zvýšení energetické náročnosti procesu. Autoři rovněž vytvořili matematický model popisující spojený transport dané soli a vody. V jejich další studii (2022) rozšířili výzkum o bromid lithný. Bylo zjištěno, že nejvíce efektivní zkoncentrování roztoku je v případě chloridu lithného na koncentraci přibližně 25 hmot. %, bromidu lithného přibližně 35 hmot. % a v případě chloridu sodného až do nasyceného stavu. To však za předpokladu, že jako kritérium efektivnosti procesu bylo zvoleno převodové číslo iontů (0,5 a výše) tj. poměr elektrického náboje přeneseného kationtem nebo aniontem ku celkovému prošlému elektrickému náboji. Pokud by byl jako kritérium efektivnosti zvolen jiný parametr, jako např. návratnost vody nebo nižší odpor membrány, tak by se tyto hodnoty do značné míry měnily.

1.3.2.2 Elektrodialýza s reverzací polarity elektrod

V případě obrácené elektrodialýzy (EDR) je polarita elektrod během procesu ED periodicky obrácena. Současně s tímto musí docházet i k prohazování komor diluátu a koncentrátu. Účelem reverzace je snaha o minimalizaci foulingu a scalingu (Tong a Elimelech 2016). Nevýhodou EDR je komplikovanější provoz aparátu vyžadující sofistikovaný řídicí systém a rovněž částečná ztráta produktů při přesměrovávání procesních toků mezi diluátovou a koncentrátovou komorou. Perioda reverzace se pro každý uvažovaný systém určuje experimentálně.

1.3.2.3 Elektrodialýza s bipolární membránou

Pokud do procesu ED zařadíme namísto klasických iontově výměnných membrán membrány bipolární (BM), tak hovoříme o elektrodialýze s bipolárními membránami (EDBM). Bipolární membrány se obvykle připravují spojením aniont a kationt selektivních membrán vhodnou technikou, takže výsledná membrána je tvořena dvěma vrstvami, přičemž každá vrstva

obsahuje pouze jeden druh iontově výměnných skupin. BM tak nemají separační charakter, ale vlivem elektrického pole vznikají na membránovém rozhraní vysoké potenciálové gradienty, což vede ke štěpení vody na H^+ a OH^- ionty. Vzniklé ionty jsou následně transportovány do komory sousedící s BM, kde mění hodnotu pH. Toho lze využít například při přípravě (regeneraci) kyselin a zásad štěpením solí, výrobě slabých organických kyselin, úpravě pH vín, moštů apod. Hlavními limitujícími faktory procesu je vysoká cena, nižší životnost membrán a nižší odolnost anexových membrán vůči vysokému pH.

1.3.2.4 Elektrodeionizace

Elektrodeionizace (EDI) je hybridní proces kombinující ED a klasickou iontovou výměnu. Diluátové komory jsou při EDI naplněny směsnou vrstvou silně kyselého katexu a silně zásaditého anexu. Po zavedení stejnosměrného elektrického proudu jsou ionty z nástřiku převáděny přes membrány do koncentrátového okruhu a zároveň je část zachytávána uloženými ionxy, které jsou však současně kontinuálně vloženým elektrickým napětím regenerovány. Lože ionexu v diluátových komorách pak v případě velmi nízké vodivosti diluátu vytváří alternativní způsob vedení elektrického proudu v ED jednotce. Díky tomu lze získávat hluboce demineralizované diluátové roztoky s vodivostí pouze $0,055-0,2 \mu S \cdot cm^{-1}$ (Novák et al. 2014).

1.3.3 Další membránové procesy v ZLD

1.3.3.1 Membránová destilace

Membránová destilace je teplotně řízený membránový separační proces. Hnací silou transportu hmoty přes membránu je rozdíl tenze par na obou stranách membrány, který je vyvolán teplotním rozdílem nástřikové a destilátové strany. Při MD se využívají hydrofobní mikroporézní membrány, které v důsledku svého povrchového napětí znemožňují průnik vody. To však neplatí pro vodní páry, které generují tlakový gradient a procházejí na chladnější (destilátovou) stranu membrány, kde kondenzují. Povrchové napětí membrán zároveň zabraňuje nežádoucímu strhávání kapek nástřiku, jako je tomu u klasické destilace. Navíc mikroporézní membrány vytvářejí značnou mezifázovou stykovou plochu. Z tohoto pohledu je tak MD řazena mezi tzv. membránové kontraktory (Lenntech c1998-2018).

1.3.3.2 Membránová krystalizace

Membránová krystalizace (MCr) je ve svém základním principu totožná s membránovou destilací. Hlavní rozdíl mezi MD a MCr spočívá v tom, že v případě MCr se roztok v nástřikové komoře vlivem kontinuálního odvádění rozpouštědla ve formě vodní páry koncentruje až do přesyceného stavu, což vede k vyloučení pevné fáze solí rozpuštěných v nástřiku. Takovýto způsob krystalizace umožňuje kontrolovanou nukleaci a růst krystalů a dává tak možnost regulovat výsledné charakteristiky krystalické fáze. Toho lze využít v ZLD systémech, protože v mnoha případech není odsolování realizováno pouze za účelem regenerace vstupní vody, ale i za účelem získání pevných látek v ní rozpuštěných (Drioli et al. 2012).

1.3.4 Znečištění membrán a předúprava nástřiku

Neodmyslitelnou a velmi důležitou součástí návrhu každého membránového zařízení je znalost všech druhů nečistot, přítomných v nástřiku, které by vedly k zanášení membrán a následně ke snížení efektivity procesu. Je nutné poznamenat, že velký podíl na prevenci znečištění membrán má systém předběžné úpravy nástřiku, ale svou roli hraje rovněž i návrh systému jako celku. Mezi nejběžnější druhy nečistot patří pevné a koloidní částice, biologické a organické znečištění (fouling) a srážení balastních iontů na povrchu membrán (scaling).

Znečištění pevnými částicemi lze v obecné rovině chápat jako znečištění dané částicemi suspendovanými ve vodě, které jsou často pozorovatelné pouhým okem. Jedná se o druh znečištění, který lze poměrně jednoduše odstranit klasickou filtrací, popřípadě sedimentací nebo odstředováním.

Koloidní znečištění může mít částicový charakter, tzv. sol, nebo složitější zesíťovanou strukturu gelu. Koloidní částice jsou z velké části ve vodě dobře dispergované a stabilní. K jejich odstranění je nezbytné použití mikrofiltrace, nebo musí být nejprve destabilizovány flokulací a koagulací a až poté klasicky filtrovány.

Organické znečištění vzniká v důsledku depozice, reakcí a interakcí velkých organických molekul s membránou. V závislosti na selektivitě membránového procesu jsou některé organické molekuly membránou buď zadrženy kvůli své vysoké molekulové hmotnosti, a tudíž přilnou k povrchu membrán, nebo jsou zachyceny uvnitř komplikované struktury aktivní vrstvy membrány.

Biologické znečištění představuje velice závažný problém, neboť při tomto druhu znečištění, je povrch membrán a případně i další části aparátu, pokryt vrstvou mikroorganismů, které se dále

rozmnožují, vylučují produkty metabolismu a šíří do celého zařízení. K zamezení tohoto druhu znečištění je nezbytný mnohostranný přístup. Jedná se zejména o zvýšení systémové hygieny, profylaktické membránové čištění, zvýšená předúprava a chemické dávkování biocidů a dispergačních činidel (Hethorne a Boysen 2015; Slovák 2020).

K vysrážení minerálních sloučenin na povrchu membrán (scalingu) dojde za podmínek, kdy je překročena rozpustnost dané látky a kinetika je příznivá ke tvorbě sraženiny nebo krystalů. Mezi zvláště znepokojivé druhy znečištění řadíme zejména sloučeniny vápníku, hořčíku, barya a stroncia (Loganathan et al. 2015). Existuje celá řada způsobů, kterými lze tvorbu scalingu inhibovat nebo jí i předcházet. Jedná se například o vedení procesu za podmínek nepřekročení rozpustnosti dané scalingové sloučeniny, odstranění polyvalentních iontů (Amjad 1985), rozpouštění sraženin acidifikací (Oren et al. 2010), použití očkovací techniky (Rautenbach a Habbe 1991) nebo antiscalantů. Antiscalanty jsou chemické látky, které se do zpracovávaného roztoku dávkují za účelem potlačení a prevence vzniku scalingu. Mechanismus působení antiscalantů je založen na komplexním ovlivňování jednotlivých fází tvorby scalingových sloučenin např. nukleace, růstu krystalů, agregace apod. (Turek et al. 2017; Slovák 2020)

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V rámci experimentální části práce byla realizována kalibrace dvou externích konduktometrů a tři druhy ED experimentů. První část se zabývala ověřením stávající a návrhem nové metodiky stanovení maximálně dosažitelných koncentrací solí v koncentrátovém okruhu a studiem vlivu počáteční koncentrace roztoku diluátu na tyto maximální koncentrace. V další části byl studován transport vody a soli přes membránu v závislosti na obsahu soli rozpuštěné v roztoku diluátu. Poslední část experimentů byla zaměřena na studium vlivu osmózy vody a transportu soli přes membránu na koncentraci soli v roztocích koncentrátu a diluátu v bezproudém stavu.

2.1 Membrány a zařízení

2.1.1 Membrány

Všechny experimenty byly realizovány za použití heterogenních kationt selektivních (CMH-PES) a aniont selektivních (AMH-PES) membrán RALEX[®] (MEGA, a.s., Česká republika) s polyesterovou (PES) maticí, jejichž základní vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1 Základní parametry heterogenních membrán RALEX[®]

Membrána	IEC ^a (meq·g ⁻¹)	Permselectivita ^b (%)	Plošný odpor ^c (Ω·cm ²)	Tloušťka membrány (mm)	Chemická stabilita (pH)
CMH-PES	>2,2	>90	<8,0	<0,70	0-10 ^d
AMH-PES	>1,8	>90	<7,5	<0,75	0-10 ^d

^aIEC: iontově výměnná kapacita

^bVypočítáno z membránového potenciálu měřeného napříč membránou mezi 0,5 a 0,1 mol·l⁻¹ roztoky KCl

^cMěřeno v 0,5 mol·l⁻¹ roztoku NaCl při teplotě 25 °C

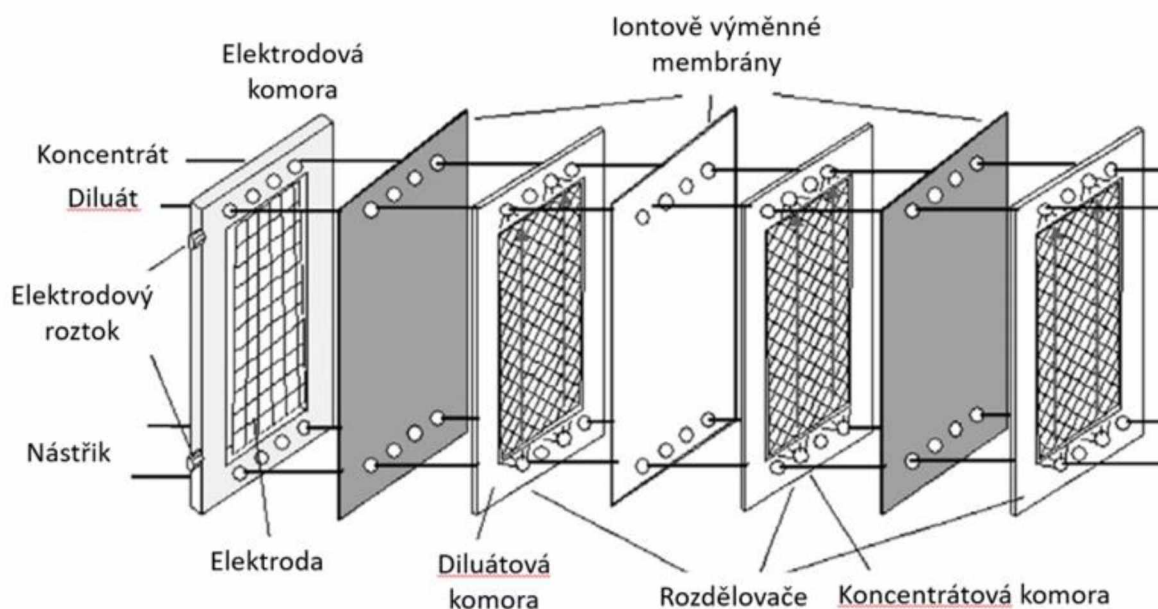
^dKromě silných oxidačních činidel

Zdroj: Havelka et al. 2019

2.1.2 Membránový modul

Membránový modul, který je velmi důležitou součástí ED jednotky, sestává z dvojice stahovacích desek, na kterých jsou umístěny elektrody, kladná (katoda) a záporná (anoda). Mezi elektrodami, resp. stahovacími deskami jsou systematicky naskládány iontově selektivní membrány a tzv. rozdělovače.

Laboratorní ED svazek použitý při realizaci ED experimentů se skládal z 10 párů membrán s celkovou efektivní plochou 0,064 m². Membrány ve svazku byly periodicky uspořádány v zapojení kationt-aniont-...kationt selektivní membrána (CAC). Přičemž membránový svazek obsahoval celkem 11 kationt selektivních a 10 aniont selektivních membrán. Zjednodušené schéma zapojení je znázorněno na obrázku 5.

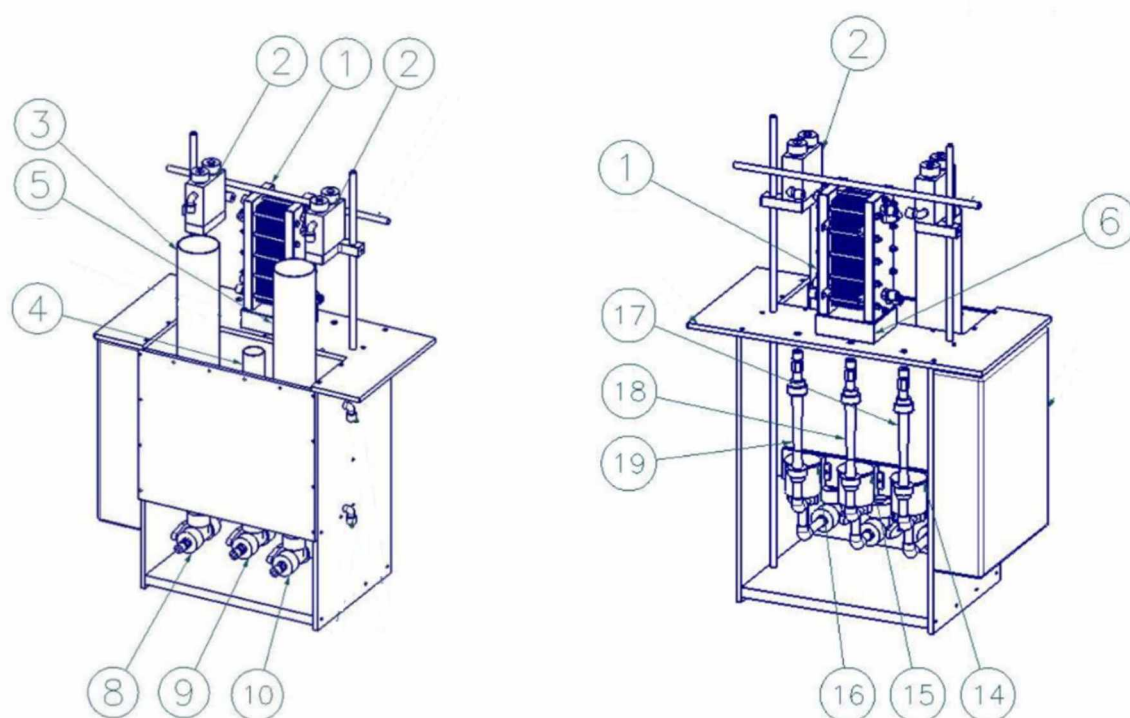


Obrázek 5 zjednodušené schéma zapojení ED membránového modulu (převzato a upraveno dle Strathmann, 2010)

Kromě výše uvedených funkcí rozdělovačů (kapitola 1.3.2.1) jsou na rozdělovačích vymežujících elektrodové komory umístěny platinové drátky, na které se připojují elektrody měřící napětí na samotném membránovém svazku. Provedené experimenty byly realizovány za použití polyethylenových (PE) rozdělovačů tloušťky 0,8 mm.

2.1.3 Elektrodialyzační laboratorní jednotka P EDR-Z

Všechny elektrodialyzační experimenty byly provedeny pomocí laboratorní elektrodialyzační jednotky P EDR-Z (MemBrain s.r.o., Česká republika). Zapojení schematicky znázorněné na obrázku 6 a zobrazené na obrázku 7 je tvořeno třemi samostatnými cirkulačními okruhy s 2 l zásobními nádobami (odměrnými válci) na roztoky koncentrátu a diluátu a z 0,25 l zásobní nádoby určené na elektrodový omývací roztok. Potrubní systémy jednotlivých okruhů jsou tvořeny teflonovými hadičkami a trojcestnými ventily, které umožňují vypouštění roztoků z nádob. Cirkulaci roztoků v jednotlivých smyčkách zajišťují bezucpávková odstředivá čerpadla. Laboratorní jednotka dále obsahuje zdroj stejnosměrného napětí, měřící cely pro pH a vodivostní sondy (pro okruh koncentrátu a diluátu), průtokoměry apod. Jednotka byla dále doplněna o dva externí konduktometry určené na měření vodivosti diluátu a koncentrátu. Vodivost diluátu byla měřena pomocí měřícího přístroje pH/cond 340i (WTW GmbH, Německo) a koncentrátu pomocí zařízení inoLab cond7110 (WTW GmbH, Německo). V obou případech byly použity elektrody TetraCon 325 (WTW GmbH, Německo).

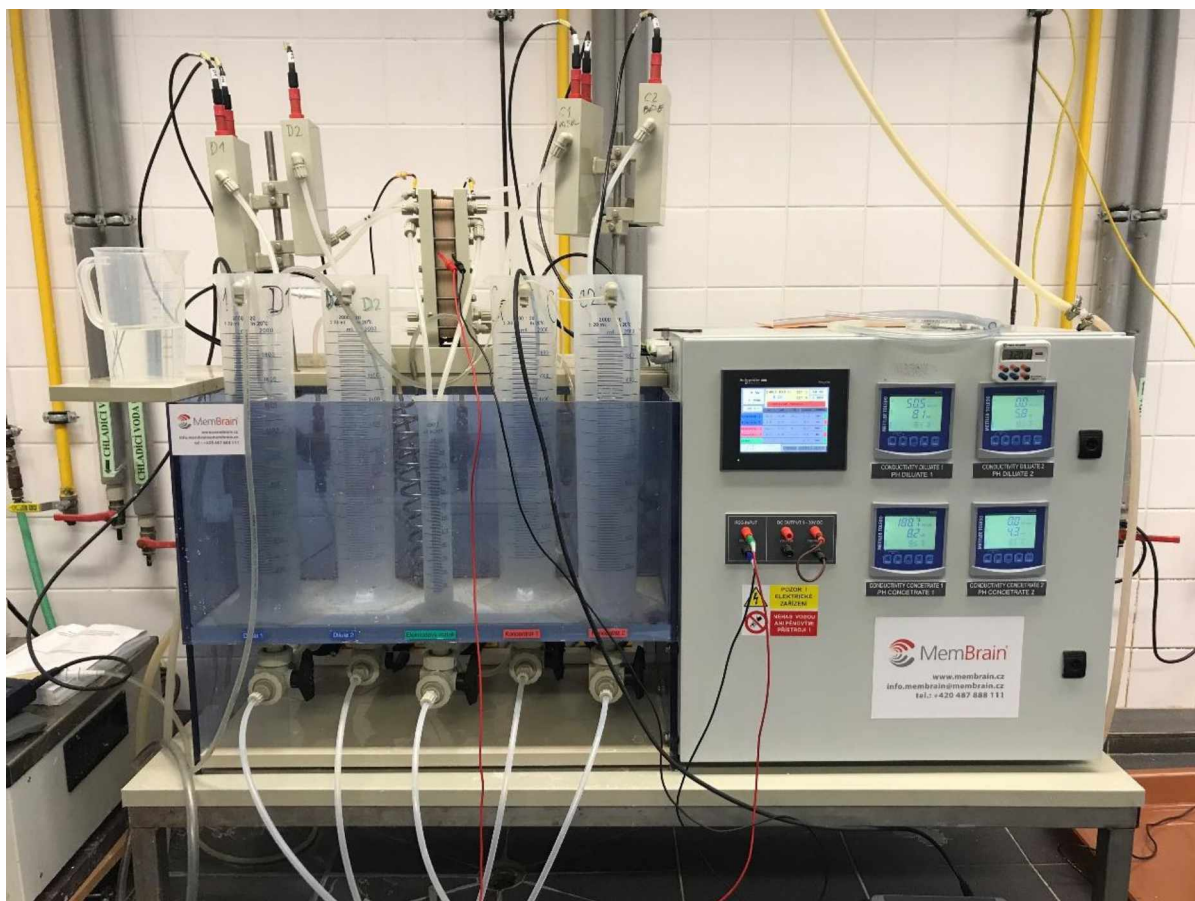


Obrázek 6 Schématické znázornění elektrodialyzační jednotky P EDR-Z, převzato a upraveno dle MemBrain 2011

Tabulka 2 Legenda k obrázku 6, popis komponent ED jednotky

Komponenta elektrodialyzační jednotky		Materiál
1	Membránový svazek	-
2	Cela pro pH a vodivostní sondu	PP
3	Zásobník pro diluát (D)	PE
4	Zásobník pro elektrodotový roztok (E)	PE
5	Zásobník pro koncentrát (C)	PE
6	Podstavec	PP
8, 9, 10	Trojcestný ventil	PP/EPDM
14, 15, 16	Čerpadla D, E, C	-
17, 18, 19	Rotametry D, E, C	PSU

Zdroj: MemBrain 2011



Obrázek 7 Laboratorní elektrodialyzační jednotka P EDR-Z

2.2 Příprava roztoků a použité chemické látky

Všechny roztoky, tj. roztoky Na_2SO_4 a NaCl o různých koncentracích, byly připraveny z chemikálií čistoty pro analýzu (Lach-Ner, s.r.o., Česká republika). Práškové, resp. krystalické materiály byly naváženy na laboratorních předvážkách Kern 510-63 (Kern Laboratory Contracting, Inc., Spojené státy americké) a rozpuštěny v demineralizované vodě, produkované pomocí RO (laboratorní rozvod Univerzity Pardubice, Fakulty chemicko-technologické), o vodivosti přibližně $8 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Membránový modul byl rovněž uchováván v demineralizované vodě z tohoto laboratorního rozvodu.

2.3 Pracovní postupy

2.3.1 Kalibrace sond externích konduktometrů

Ke kalibraci externích konduktometrů bylo přistoupeno z toho důvodu, že byla zjištěna odchylka hodnot vodivosti měřených interními vodivostními sondami od skutečných hodnot naměřených externím konduktometrem.

Samotná kalibrace byla realizována ve vodní lázni temperované na teplotu cca 25 ± 1 °C. A to přímo na roztoky příslušných solí. Hmotnostní koncentrace jednotlivých kalibračních roztoků a tomu odpovídající vodivosti jsou pro síran sodný uvedeny v příloze A, pro chlorid sodný pak v příloze B.

2.3.2 Zahušťování roztoků vybraných solí

Pro zahušťovací experimenty byly připraveny roztoky síranu sodného uvedené v tabulce 3 a roztoky chloridu sodného uvedené v tabulce 4. Přičemž jako elektroodmyvací roztok byl vždy použit roztok síranu sodného o koncentraci $20 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. Před započítím samotných experimentů byly okruhy koncentrátu a diluátu vždy důkladně propláchnuty demineralizovanou vodou a poté i příslušnými roztoky. Experimenty 1, 4 a 5 se síranem sodným a všechny experimenty s chloridem sodným byly provedeny v tzv. feed-and-bleed modu ED jednotky. To znamená, že vodivost roztoku diluátu byla po celou dobu trvání experimentu udržována na úrovni korespondující s obsahem síranu sodného, resp. chloridu sodného v počátečním roztoku tím způsobem, že k roztoku diluátu byla v průběhu experimentu postupně přidávána malá množství nástřiku. Průtok jednotlivých roztoků potrubními systémy byl zajišťován odstředivými čerpadly jejichž průtok byl nastaven na 50 % maximálního výkonu, což odpovídalo průtoku přibližně $50 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$. Napětí bylo nastaveno na zdroji stejnosměrného napětí a pomocí integrovaného regulátoru udržováno tak, aby na membránovém svazku bylo stálé napětí 10 V. Jinými slovy, tak aby na každý membránový pár svazku připadalo napětí 1 V. Všechny měřené veličiny, tj. vodivost, pH a teplota byly zaznamenávány interními sondami a ukládány do počítačového softwaru každých 30 sekund. U experimentů 5 a 6 se síranem sodným a experimentů 1, 2 a 3 s chloridem sodným byly vodivosti koncentrátu a diluátu každých 30 minut zaznamenávány navíc i externími konduktometry. A v případě experimentu 4 s chloridem sodným byly data zaznamenávána pouze externími konduktometry.

Tabulka 3 Zahušťování roztoků Na₂SO₄ – přehled testů

Experiment	Koncentrace soli [g·kg ⁻¹]			Množství roztoku [kg]	
	D	C	F	D	C
1	150	150	180	1,5	0,5
2	150	180	-	1,5	0,5
3	160	210	-	1	1
4	30	210	100	0,5	0,5
5	30	180	100	0,5	0,5
6 ^a	30	150	75	-	-

^aPorovnávací experiment uskutečněný Magdalenou Veselou (2019)

Tabulka 4 Zahušťování roztoků NaCl – přehled testů

Experiment	Koncentrace soli [g·kg ⁻¹]			Množství roztoku [kg]	
	D	C	F	D	C
1	30	240	75	0,5	0,5
2	30	100	100	0,5	0,5
3	30	200	100	0,5	0,5
4	30	140	100	0,5	0,5
5 ^a	30	250	75	-	-
6 ^a	30	109	75	-	-

^aPorovnávací test uskutečněný Magdalenou Veselou (2019)

2.3.3 Studium transportu soli a vody přes membránu

Experimenty byly opět provedeny ve feed-and-bleed módu ED jednotky. Před každým experimentem byl okruh koncentrátu třikrát propláchnut 0,5 kg roztoku koncentrátu a okruh diluátu dvakrát 0,5 kg příslušného roztoku diluátu. V případě experimentů se síranem sodným byly připraveny roztoky uvedené v tabulce 5 a pro experimenty s chloridem sodným roztoky uvedené v tabulce 6. Z čehož plyne, že jak v případě síranu sodného, tak i v případě chloridu sodného se jednotlivé experimenty lišili pouze obsahem příslušné soli v diluátu. Každý experiment začínal s 1 kg koncentrátu, 1 kg diluátu a 0,25 kg elektrodového omývacího roztoku. Průtoky čerpadel a napětí na zdroji byly nastaveny stejným způsobem jako u zahušťovacích experimentů. Taktéž i měřené veličiny, tedy vodivost, pH a teplota byly

zaznamenávány obdobným způsobem. Koncentrace síranu sodného v koncentrátu a diluátu byly u experimentu 1 a 2 stanoveny v 60minutových intervalech vážkovou analýzou z odebraných vzorků. Vzhledem k poměrně vysoké časové náročnosti této techniky bylo u všech dalších experimentů (experiment 3 se síranem sodným a všechny experimenty s chloridem sodným) od vážkové analýzy upuštěno a přistoupeno k měření vodivosti pomocí externích konduktometrů v 30minutových intervalech a odečtení koncentrací z kalibračních závislostí.

Tabulka 5 Studium transportu Na_2SO_4 a vody přes membránu – přehled testů

Experiment	Koncentrace soli [$\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$]			Množství roztoku [kg]	
	D	C	F	D	C
1	40	160	160	1	1
2	80	160	160	1	1
3	120	160	160	1	1

Tabulka 6 Studium transportu NaCl a vody přes membránu – přehled testů

Experiment	Koncentrace soli [$\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$]			Množství roztoku [kg]	
	D	C	F	D	C
1	40	150	160	1	1
2	80	150	160	1	1
3	120	150	160	1	1

2.3.4 Studium osmózy vody a difúze soli přes membránu v bezproudém stavu

Při těchto experimentech byla z membránového svazku odebrána jedna kationt selektivní membrána. To znamená, že ve svazku bylo celkem 20 membrán, tedy 10 kationt selektivních a 10 aniont selektivních čili při záporné elektrodě byla umístěna aniont selektivní membrána. Dále byla odstavena zásobní nádrž elektrodového roztoku a elektrodový okruh byl propojen s diluátovým okruhem. Tedy povrch elektrod byl omýván roztokem diluátu. Oba uskutečněné experimenty začínaly s 1 kg diluátu a 1 kg koncentrátu a byly provedeny v bezproudém stavu, tzn., že membránovým svazkem neprocházela elektrický proud. Průtok čerpadel byl nastaven stejným způsobem jako v předchozích experimentech. Stejně tak i záznam měřených dat

(vodivost, pH a teplota) byl realizován podobným způsobem jako u předchozích experimentů. Pouze vodivosti měřené externími konduktometry byly zaznamenávány z počátku každých 15 minut a poté každých 10 minut.

Tabulka 7 Studium osmózy vody a transportu soli přes membránu – přehled testů

Látka	Koncentrace soli [g·kg⁻¹]		Množství roztoku [kg]	
	D	C	D	C
Na ₂ SO ₄	30	180	1	1
NaCl	30	200	1	1

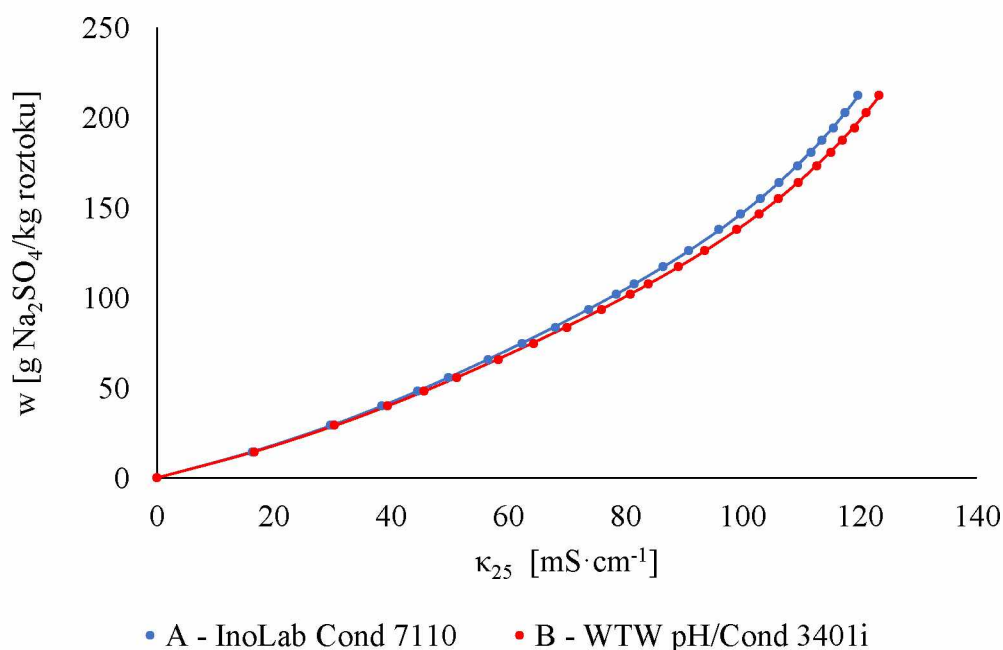
3. VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ A JEJICH DISKUSE

3.1 Kalibrace sond externích konduktometrů

Kalibrace externích konduktometrů nám vzhledem k nepřesnému měření vodivosti roztoků interními sondami umožnila spolehlivěji sledovat a zaznamenávat vodivosti, respektive koncentrace solí v roztocích koncentrátu a diluátu.

3.1.1 Síran sodný

Průběh kalibračních závislostí koncentrace-vodivost síranu sodného je pro oba externí konduktometry znázorněn na grafu 1.



Graf 1 Kalibrační křivka externích konduktometrů – Na₂SO₄

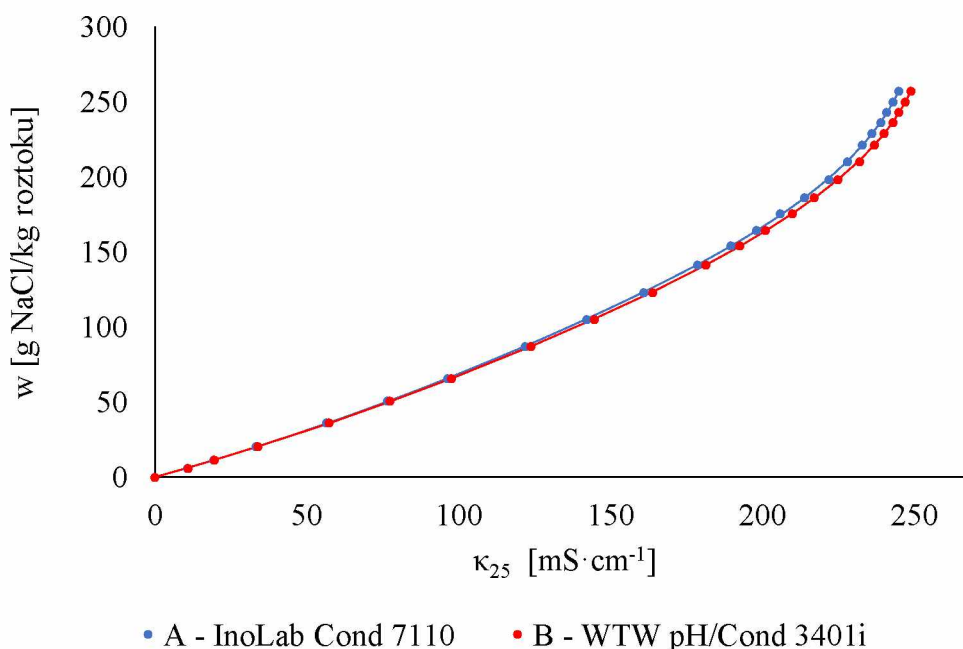
Výstupní data byla zpracována v tabulkovém kalkulačtoru Microsoft Excel, ve kterém byly pomocí funkce lineární regrese vytvořeny polynomické rovnice (1), (2). Rovnice (1) je určena pro konduktometr InoLab Cond 7110 a rovnice (2) pro konduktometr WTW pH/Cond 3401i.

$$w = 1,491 \cdot 10^{-8} \kappa_{25}^5 - 3,185 \cdot 10^{-6} \kappa_{25}^4 + 2,32 \cdot 10^{-4} \kappa_{25}^3 + 0,8445 \kappa_{25} \quad (1)$$

$$w = 1,276 \cdot 10^{-8} \kappa_{25}^5 - 2,791 \cdot 10^{-6} \kappa_{25}^4 + 2,084 \cdot 10^{-4} \kappa_{25}^3 + 0,8289 \kappa_{25} \quad (2)$$

3.1.2 Chlorid sodný

Kalibrační závislosti koncentrace-vodivost pro roztoky chloridu sodného, které jsou znázorněny na grafu 2 nemohly být s ohledem na složitější průběh funkcí zpracovány metodou lineární regrese, jako v případě síranu sodného. Proto bylo přistoupeno ke zpracování metodou nelineární regrese s použitím doplňku Řešitel v tabulkovém kalkulátoru Microsoft Excel. Byl použit tvar regresní funkce použitý v (Veselá 2019) v němž byly metodou nejmenších čtverců pro aktuální kalibrační data stanoveny nové regresní parametry.



Graf 2 Kalibrační křivka externích konduktometrů – NaCl

Rovnice (3) popisuje experimentálně získanou závislost koncentrace chloridu sodného na vodivosti pro konduktometr InoLab 7110 a rovnice (4) pak pro konduktometr WTW pH/Cond 3401i.

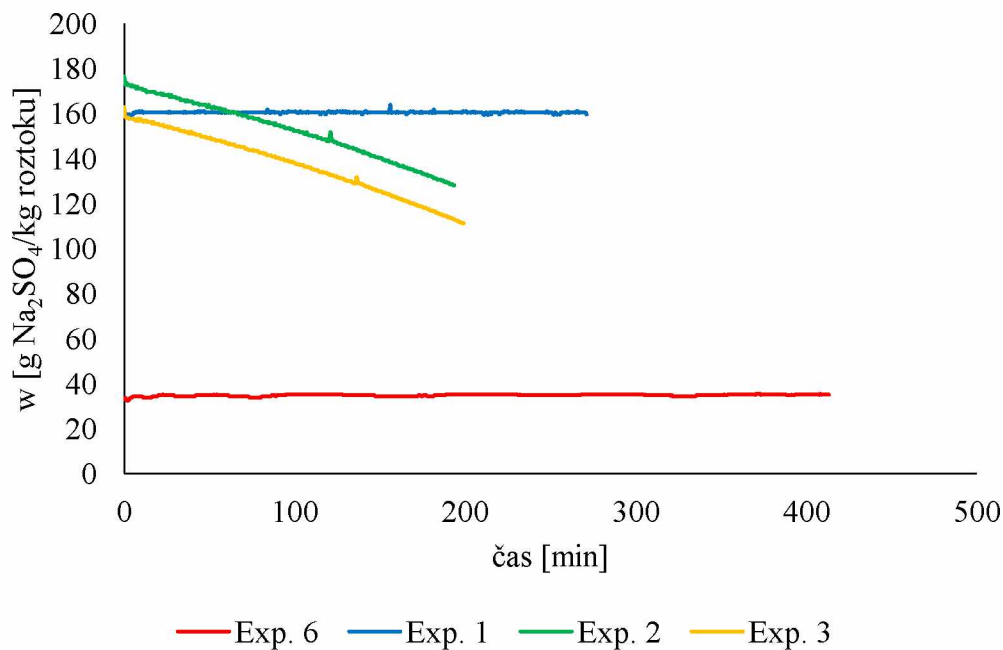
$$w = (0,5603 \kappa_{25} + 0,001273 \kappa_{25}^2) \cdot \text{kdýž} \left(\kappa_{25} > 138,3; 1 + 2,607 \cdot 10^{-7} \frac{(\kappa_{25} - 138,3)^{3,038}}{(252,8 - \kappa_{25})^{0,3}}; 1 \right) \quad (3)$$

$$w = (0,5611\kappa_{25} + 0,001153\kappa_{25}^2) \cdot \text{když} \left(\kappa_{25} > 120,5; 1 + 1,942 \cdot 10^{-7} \frac{(\kappa_{25}-120,5)^{2,993}}{(256-\kappa_{25})^{0,309}}; 1 \right) \quad (4)$$

3.2 Zahušťování roztoků vybraných solí

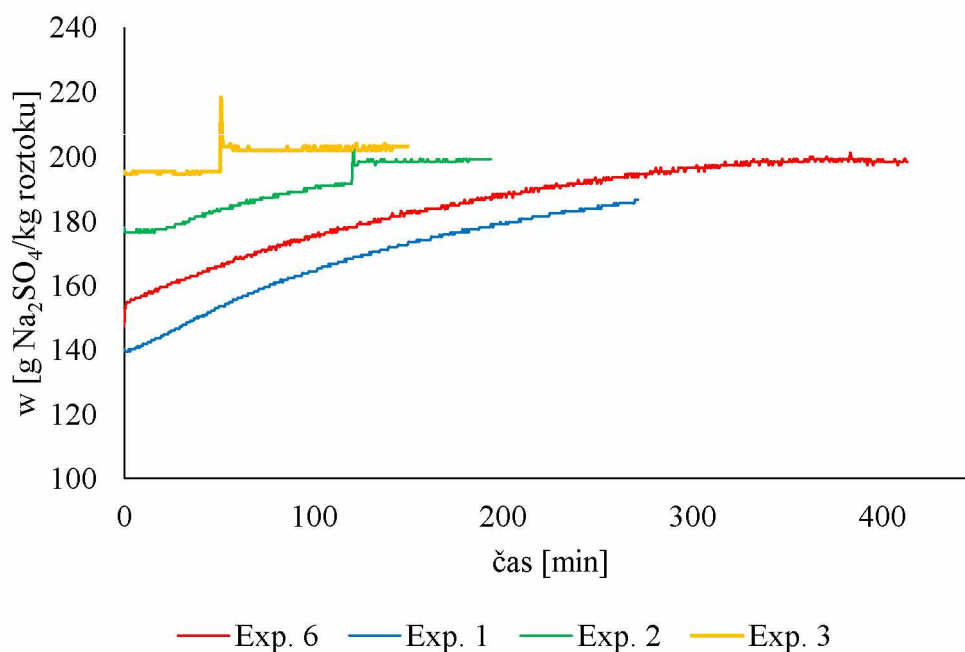
3.2.1 Roztoky síranu sodného

Z dat ze zahušťovacích experimentů se síranem sodným plyne, že počáteční koncentrace síranu sodného v roztocích diluátu nikterak neovlivňuje výsledné koncentrace v roztocích koncentrátu, a to i v případě experimentů 2 a 3, při kterých nebyla vodivost (koncentrace) roztoku diluátu udržována na konstantní úrovni jako v případě experimentu 1 (graf 3). Zde je však nutné poznamenat, že oba experimenty (2, 3) začínaly s poměrně vysokým obsahem síranu sodného v diluátu (160 a 180 g·kg⁻¹). Transportní děj tím pádem nebyl koncentračním poklesem v diluátu ovlivněn. Jak je patrné z grafu 3, tak se koncentrace v obou diskutovaných roztocích ani nepřiblížily ke koncentraci diluátu v porovnávacím experimentu 6 (Veselá 2019). A proto bylo ve všech následujících zahušťovacích experimentech, včetně experimentů s chloridem sodným, přistoupeno k přípravě diluátových roztoků o počáteční koncentraci 30 g·kg⁻¹ a metodě feed-and-bleed, popsané v kapitole 2.3.2.



Graf 3 Zahušťování roztoků Na₂SO₄ – porovnání koncentračních profilů v roztocích diluátu

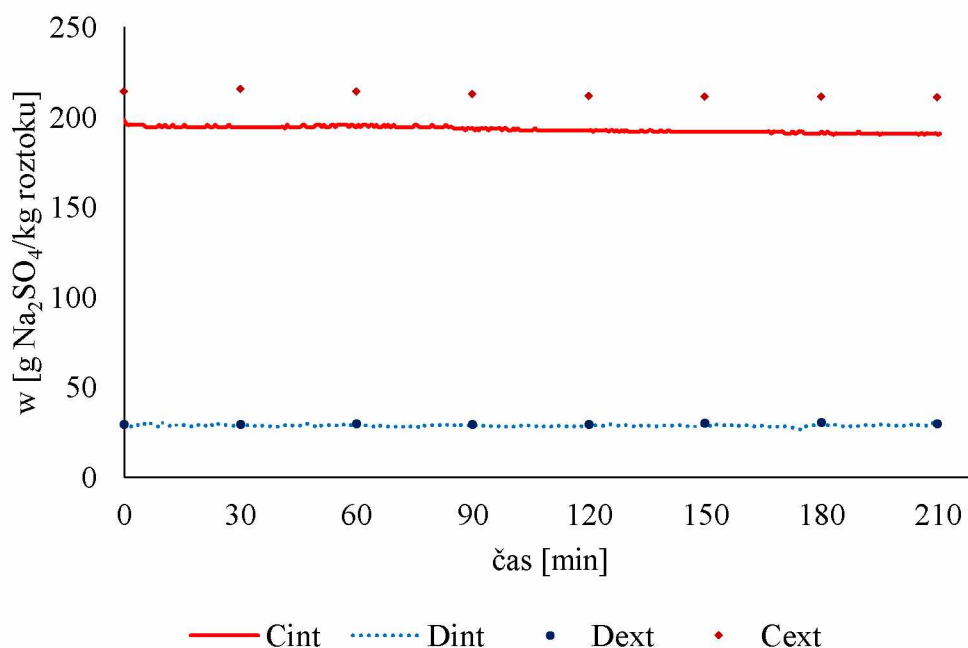
Z průběhů koncentračních profilů koncentrátových roztoků zobrazených na grafu 4 je patrné, že maximálně dosažitelná koncentrace síranu sodného odpovídá přibližně hodnotě $200 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. První experiment byl realizovaný s roztokem koncentráту o nižším obsahu síranu sodného než porovnávací experiment 6. Z koncentračního profilu koncentrátového roztoku experimentu 1 je patrné, že se profil postupně přibližoval profilu porovnávacího experimentu. V dalších experimentech (2, 3) bylo přistoupeno k přípravě koncentráту o vyšším obsahu síranu sodného než v případě experimentu 6. Experiment 2 začínal na koncentraci $180 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, růst jeho koncentračního profilu byl velmi pozvolný, a tak byl roztok po cca 120 minutách přidavkem zkoncentrován na zhruba $200 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. Na této úrovni pak profil zůstal neměnný, což vypovídá o vyrovnanosti elektromigračních transportních mechanismů se zpětnou difúzí soli a osmózou vody. V případě dalšího experimentu (3) byl připraven roztok koncentráту o počátečním obsahu síranu sodného $200 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (vlivem zředění v koncentrátovém okruhu cca $195 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$). Koncentrační profil byl od samého počátku konstantní, a proto byl roztok přidavkem zkoncentrován na přibližně $205 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. Koncentrační profil zůstal konstantní i po zkoncentrování. Velmi zřetelný pík pozorovaný v bodě zkoncentrování odpovídal promíchávání roztoku v koncentrátovém okruhu. V rámci experimentů 2 a 3, tak došlo k dosažení obsahu síranu sodného v koncentrátovém okruhu $200 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ v mnohem kratším časovém úseku než v případě experimentu 6.



Graf 4 Zahušťování roztoků Na₂SO₄ – porovnání koncentračních profilů v roztocích koncentrátu

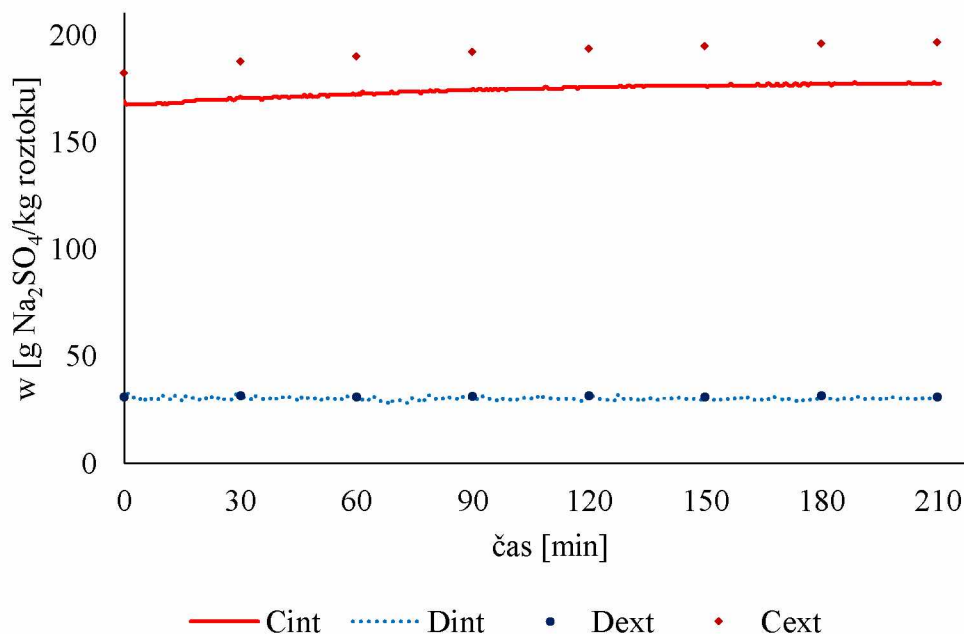
Při realizaci výše uvedených zahušťovacích experimentů se síranem sodným byla zjištěna nepřesnost v měření interních konduktometrických sond. Z tohoto důvodu bylo přistoupeno k uskutečnění dalších dvou experimentů (4,5), u kterých byla vodivost koncentrátu a diluátu každých 30 minut odečítána pomocí externích konduktometrů. Z grafů 5 a 6 je zřejmé, že tato nepřesnost je znatelná zejména u koncentrátové sondy.

Experiment 4 byl realizovaný s využitím koncentrátu o počátečním obsahu síranu sodného cca 210 g·kg⁻¹. Což je vyšší hodnota, než odpovídá námi stanovené maximálně dosažitelné. A jak je patrné z grafu 5, tak koncentrační profil koncentrátu prokazoval sestupný charakter.



Graf 5 Zahušťování Na₂SO₄ – porovnání dat z interních a externích konduktometů (experiment 4)

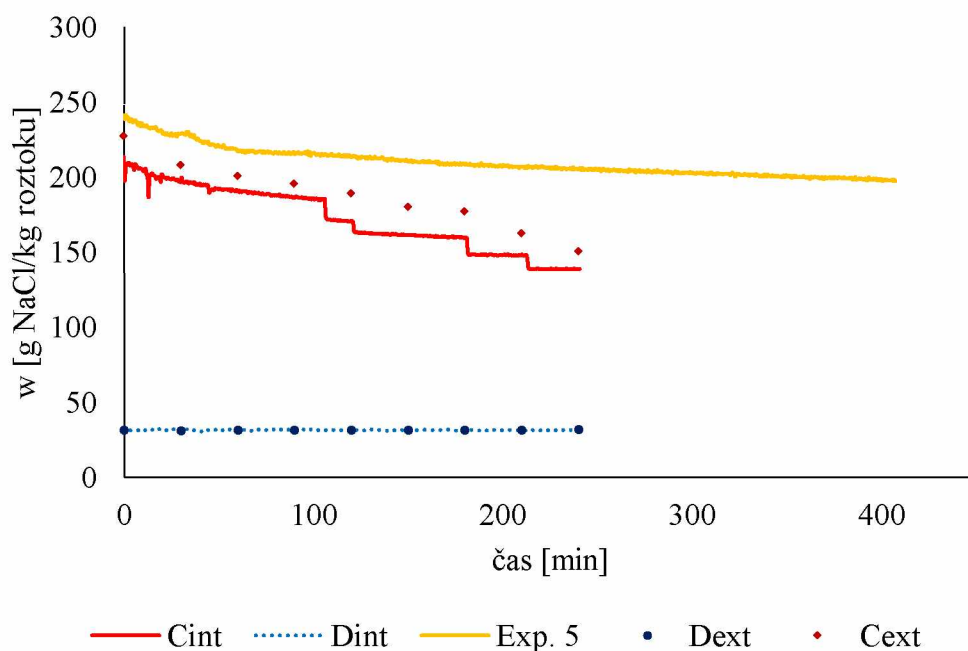
Kdežto experiment 5 byl realizován za podmínky, kdy byl obsah síranu sodného v počátečním roztoku koncentrátu nižší než 200 g·kg⁻¹ (cca 180 g·kg⁻¹). V tomto uspořádání koncentrační profil jeví naopak vzestupný charakter (graf 6). Z toho lze usuzovat, že pokud bychom koncentrační profily obou roztoků koncentrátu proložili vhodnou funkcí, tak by se oba průběhy měly protnout v bodě maximálně dosažitelné koncentrace, v tomto případě přibližně 200 g·kg⁻¹. Čímž by, stejně jako v případě experimentů 2 a 3, došlo opět ke zkrácení doby potřebné ke zjištění maximálně dosažitelné koncentrace soli v ED jednotce.



Graf 6 Zahušťování Na_2SO_4 – porovnání dat z interních a externích konduktometrů (experiment 5)

3.2.2 Roztoky chloridu sodného

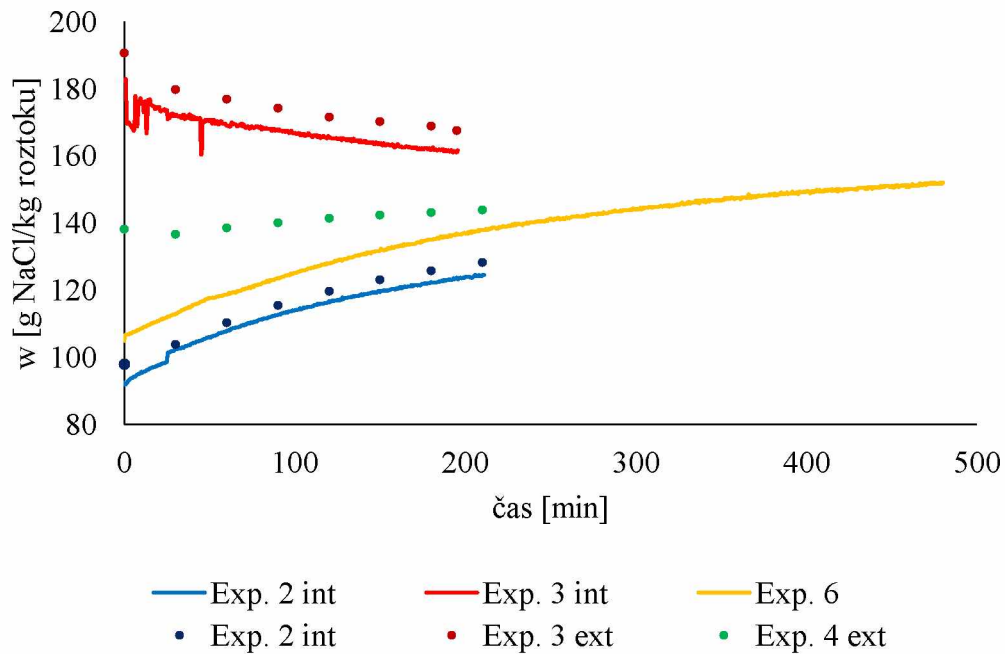
Při prvním experimentu s chloridem sodným byla použita koncentrace v roztoku koncentrátu $240 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. Koncentrační profil koncentrátu vykazoval v souladu s porovnávacím experimentem 5 (Veselá 2019) pozvolný pokles viz graf 7. V přibližně 110 a 120 minutě experimentu byly pozorovány dva koncentrační skoky, které byly s největší pravděpodobností zapříčiněny vzduchovou bublinou, která se dostala do měřicí cely. To lze potvrdit tím, že se koncentrační pokles nijak neprojevil na hodnotách měřených externími konduktometry. Další dva koncentrační spády, a to přesně ve 180 a 210 minutě experimentu byly zapříčiněny ředěním roztoku koncentrátu demineralizovanou vodou. Prvním ředěním byl obsah síranu sodného v roztoku snížen na cca $160 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (externí konduktometr). Druhým ředěním pak až na přibližně $150 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, opět podle dat z externího konduktometru. Nicméně, podle dat měřených interní konduktometrickou sondou, koncentrační profil po obou ředěních vykazoval přibližně konstantní průběh. Z toho lze usuzovat, že v okolí těchto koncentrací dochází k vyrovnání elektromigračních transportních mechanismů se zpětnou difúzí soli a osmózou vody.



Graf 7 Zahušťování roztoků NaCl – experiment 1

Porovnávací experiment 6 s chloridem sodným (Veselá 2019) vyobrazený na grafu 8 dosahuje maximální koncentrace přibližně $150 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, což odpovídá obsahu chloridu sodného, při kterém se koncentrační profil koncentráту experimentu 1 držel na konstantní úrovni. Druhý experiment byl provedený s obsahem chloridu sodného v koncentrátu cca $100 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. Jeho koncentrační profil se pozvolna přibližoval koncentračnímu profilu experimentu 6. Koncentrační schodek v přibližně 30 minutě experimentu (interní sonda) byl pravděpodobně opět zapříčiněn vniknutím vzduchové bubliny do měřicí cely. Třetí experiment začínal s obsahem chloridu sodného $200 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, po zředění v koncentrátovém okruhu cca $190 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. Koncentrační profil tohoto experimentu vykazoval, na rozdíl od předchozího, sestupnou tendenci. Výrazné koncentrační výkyvy měřené interní sondou měly s největší pravděpodobností stejnou příčinu jako výše diskutované koncentrační schodky, tedy vzduchovou bublinu v měřicí cele. Průběh experimentu 4 byl z důvodu nevysvětlitelného vypnutí počítače zaznamenán pouze externími konduktometry. To ale ničemu nevadilo, jelikož data z externích konduktometrů udávala přesnější hodnotu. Obsah chloridu sodného v koncentrátu byl na počátku tohoto experimentu $140 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. Koncentrační profil experimentu 4 vykazoval mírně rostoucí charakter, přibližující se experimentu 6. Kdybychom data z námi realizovaných experimentů 2, 3 a 4 proložili vhodnými funkcemi, tak by se jejich průběhy měly protnout v bodě maximálně dosažitelné koncentrace chloridu sodného v koncentrátovém okruhu ED jednotky, podle všeho v bodě odpovídajícímu cca $150 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$.

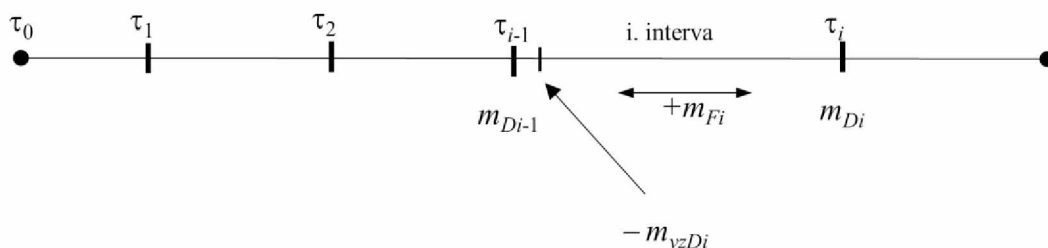
Prokládání experimentálně získaných dat vhodnými funkcemi však, stejně jako i v případě zahušťovacích experimentů se síranem sodným, nebylo realizováno, ale bylo ponecháno pro další studium.



Graf 8 Zahušťování roztoků NaCl – porovnání koncentračních profilů roztoků koncentrátů

3.3 Výpočet převedeného množství vody a soli přes membránu

Na obrázku 8 je pro zjednodušení popisu znázorněna časová osa jednoho experimentu, pomocí které byla vytvořena hmotnostní bilance a vypočítána převáděná množství soli a vody přes membránu.



Obrázek 8 Převod soli a vody přes membránu – časová osa experimentu

Čas τ_0 [min] je počátek experimentu, po promíchání diluátu a koncentrátu, před odběrem počátečních vzorků. τ_i [min] je čas na konci i -tého intervalu před odběrem i -tých vzorků diluátu a koncentrátu.

Pokud zanedbáme neznámá zbytková množství roztoků v jednotlivých smyčkách, tak platí $m_D = m_{D0}$, $m_C = m_{C0}$, což jsou vložená množství diluátu a koncentrátu [g], a w_{D0} , w_{C0} jsou koncentrace soli v počátečních vzorcích odebraných ihned po promíchání [$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$].

Celkovou bilanci v i -tém intervalu můžeme zapsat rovnicí (5) ($i = 1, 3, \dots, n$) a bilanci soli v i -tém intervalu pak pomocí rovnice (6) ($i = 1, 3, \dots, n$).

$$m_{D_{i-1}} - m_{vzDi} + m_{C_{i-1}} - m_{vzCi} + m_{Fi} = m_{Di} + m_{Ci} \quad (5)$$

$$(m_{D_{i-1}} - m_{vzDi})w_{D_{i-1}} + (m_{C_{i-1}} - m_{vzCi})w_{C_{i-1}} + m_{Fi}w_{Fi} = m_{Di}w_{Di} + m_{Ci}w_{Ci} \quad (6)$$

Kde m_{Di} , m_{Ci} jsou množství diluátu a koncentrátu na konci i -tého intervalu, před odběrem vzorků, [g]; w_{Di} , w_{Ci} koncentrace soli v diluátu a koncentrátu na konci i -tého intervalu, před odběrem vzorků, [$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$]; m_{Fi} množství nástřiku přidaného do diluátu v průběhu i -tého intervalu, [g]; w_{Fi} koncentrace soli v nástřiku přidávaného v i -tém intervalu, [$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$]; m_{vzDi} , m_{vzCi} množství odebraných vzorků diluátu a koncentrátu na konci i -tého intervalu, [g].

Rovnice (5) a (6) přepíšeme do tvaru:

$$m_{Di} + m_{Ci} = m_{Ti} \quad (7)$$

$$m_{Di}w_{Di} + m_{Ci}w_{Ci} = m_{Si} \quad (8)$$

Kde

$$m_{Ti} = m_{D_{i-1}} - m_{vzDi} + m_{C_{i-1}} - m_{vzCi} + m_{Fi} \quad (9)$$

$$m_{Si} = (m_{D_{i-1}} - m_{vzDi})w_{D_{i-1}} + (m_{C_{i-1}} - m_{vzCi})w_{C_{i-1}} + m_{Fi}w_{Fi} \quad (10)$$

Rovnice (7) a (8) představují soustavu pro neznámé m_{Di} , m_{Ci} , jejíž řešením je:

$$m_{Di} = \frac{m_{Ti}w_{Ci} - m_{Si}}{w_{Ci} - w_{Di}} \quad (11)$$

$$m_{Ci} = \frac{m_{Si} - m_{Ti}w_{Di}}{w_{Ci} - w_{Di}} \quad (12)$$

Pomocí čehož dále určíme přírůstek množství koncentráту v intervalu i , [g]:

$$\Delta m_{Ci} = m_{Ci} + m_{vzCi} - m_{Ci-1} \quad (13)$$

Přírůstek množství soli v koncentráту v intervalu i , [g]:

$$\Delta m_{sCi} = m_{Ci}w_{Ci} + (m_{vzCi} - m_{Ci-1})w_{Ci-1} \quad (14)$$

Přírůstek množství vody v koncentráту v intervalu i , [g]:

$$\Delta m_{wCi} = \Delta m_{Ci} + \Delta m_{sCi} \quad (15)$$

Množství převedené vody na množství převedené soli v intervalu i , [-]:

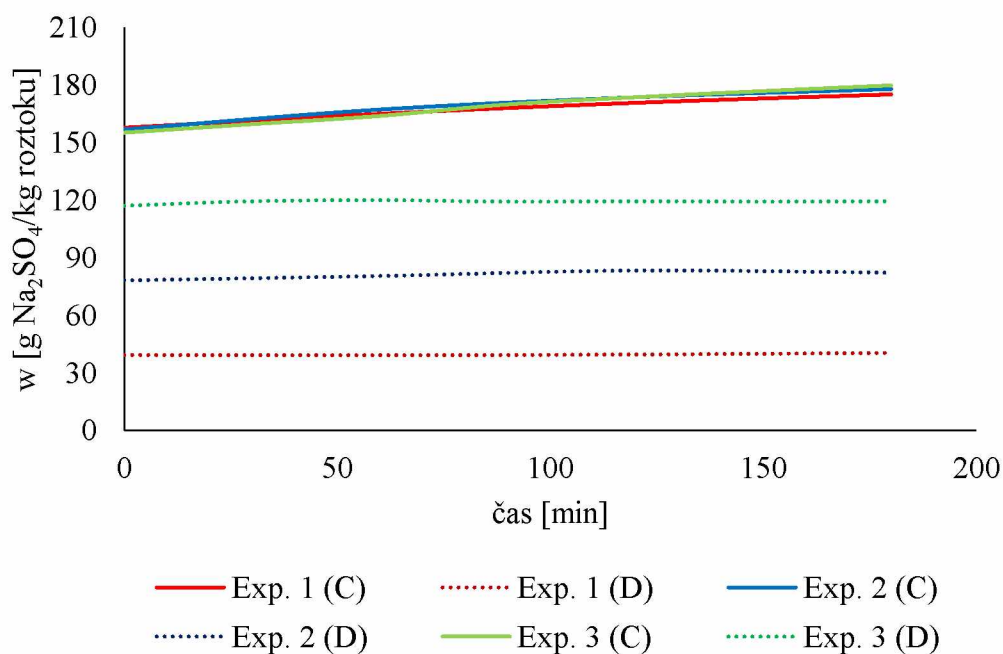
$$a_{wi} = \frac{\Delta m_{wCi}}{\Delta m_{sCi}} \quad (16)$$

Množství převedené soli na přírůstek v množství koncentráту v intervalu i , [g·kg⁻¹]:

$$w_S = \frac{\Delta m_{sCi}}{\Delta m_{Ci} \cdot 1000} \quad (17)$$

3.3.1 Roztoky síranu sodného

Průběhy jednotlivých experimentů se síranem sodným jsou vyobrazeny na grafu 9, sledované parametry jako je přírůstek v množství koncentráту, přírůstek množství vody v koncentráту, množství převedené vody na množství převedené soli a množství převedené soli na přírůstek v množství koncentráту jsou uvedeny v tabulkách 8, 9 a 10, data potřebná pro jejich výpočet pak v příloze C (experiment 1 a 2) a v příloze D (experiment 3). Z dat vyplývá, že počáteční koncentrace roztoku diluátu nijak zásadně neovlivňuje převáděná množství soli. Během všech experimentů docházelo k 3,5krát až téměř ke 4krát většímu transportu vody než soli.



Graf 9 Studium převádění Na₂SO₄ a vody přes membránu – koncentrační profily testů

Při prvním experimentu byl do ED jednotky zaveden diluát o počáteční koncentraci 40 g·kg⁻¹. Mírný pokles převáděného množství soli přes membránu, viz tabulka 8, byl s největší pravděpodobností zapříčiněn zpětnou difúzí soli z koncentrátu do diluátu vyvolanou rostoucím obsahem síranu sodného v koncentrátu. Z nižšího přírůstku vody v koncentrátu lze usuzovat, že podmínky experimentu nebyly takové, aby se nějak zásadně projevila osmóza vody z diluátu do koncentrátu.

Tabulka 8 Převod vody a soli přes membránu (Na₂SO₄) – experiment I

čas [min]	Δm_C [g]	Δm_{SC} [g]	Δm_{WC} [g]	a_{wi} [-]	w_s [g·kg ⁻¹]
0	-	-	-	-	-
60	173,02	35,53	137,49	3,87	205,35
120	176,38	36,59	139,80	3,82	207,42
180	122,61	27,06	95,55	3,53	220,69

V případě druhého experimentu byl připraven diluát o počáteční koncentraci $80 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. Tato koncentrace se ukázala, jak vyplývá z tabulky 9, jako dostatečná k zamezení zpětné difúze soli. Odchylka hodnot sledovaných parametrů v prvním časovém intervalu experimentu od následujících intervalů, byla zřejmě zapříčiněna experimentální chybou vzniklou během přípravy ED jednotky k experimentu.

Tabulka 9 Převod vody a soli přes membránu (Na_2SO_4) – experiment 2

čas [min]	Δm_C [g]	Δm_{SC} [g]	Δm_{WC} [g]	a_{wi} [-]	w_s [g·kg ⁻¹]
0	-	-	-	-	-
60	128,45	31,59	96,86	3,07	245,96
120	170,93	36,63	134,30	3,67	214,31
180	173,77	36,15	137,62	3,81	208,04

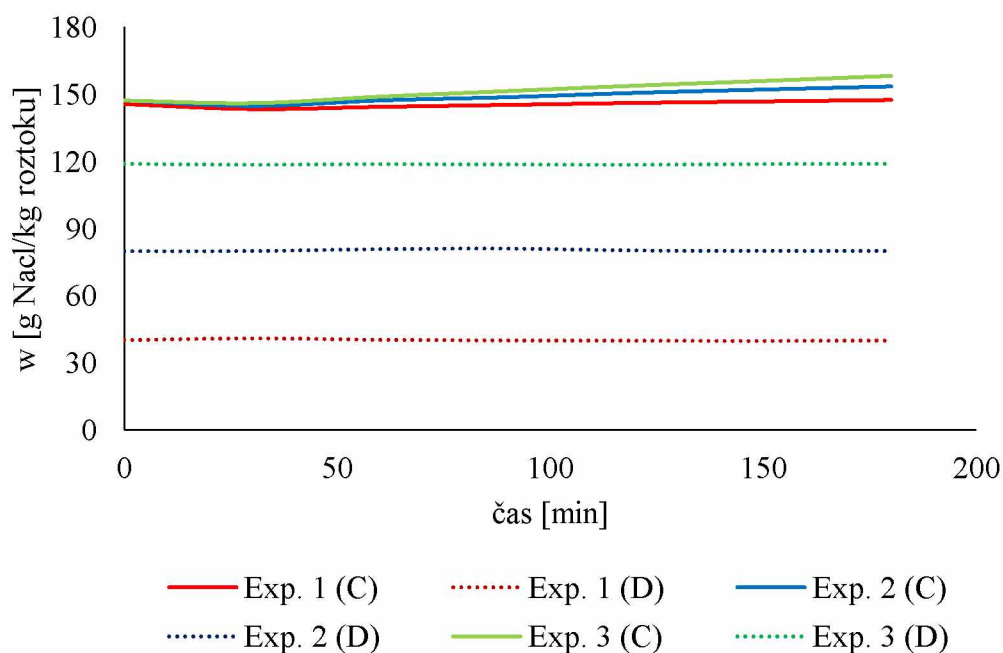
Třetí experiment byl provedený s diluátem o počáteční koncentraci $120 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. Z tabulky 10 je patrné, že přírůstek množství soli v koncentrátu vykazoval spíše klesající charakter. Z toho lze usuzovat, že vlivem rostoucího obsahu síranu sodného v koncentrátu začalo docházet ke zpětné difúzi soli přes membránu. To je však velice zvláštní, neboť vliv zpětné difúze soli vyvolané koncentračním gradientem přes membránu by se dal očekávat spíše u experimentů 1 a 2, které byly realizovány s diluátem o nižším obsahu síranu sodného. Hodnoty parametrů pozorované v 90minutě experimentu byly nejprve připisovány výpočtové chybě, ale to bylo následnou kontrolou vyloučeno. Chybu v odečtu vodivosti na externím konduktmetru a v přípravě ED jednotky k experimentu lze také vyloučit, a tak nezbývá konstatovat nic jiného než, že se s největší pravděpodobností jednalo o blíže nespecifikovaný děj na membráně.

Tabulka 10 Převod vody a soli přes membránu (Na_2SO_4) – experiment 3

čas [min]	Δm_C [g]	Δm_{SC} [g]	Δm_{WC} [g]	a_{wi} [-]	w_s [g·kg ⁻¹]
0	-	-	-	-	-
30	100,38	20,46	79,92	3,91	203,79
60	88,76	19,30	69,46	3,60	217,42
90	32,01	12,60	19,41	1,54	393,56
120	74,53	17,54	56,99	3,25	235,30
150	85,48	19,30	66,18	3,43	225,78
180	67,55	16,26	51,28	3,15	240,79

3.3.2 Roztoky chloridu sodného

Průběhy experimentů s chloridem sodným jsou znázorněny na grafu 10. Sledované parametry, stejné jako u experimentů se síranem sodným tj. přírůstek v množství koncentráту, přírůstek množství vody v koncentráту, množství převedené vody na množství převedené soli a množství převedené soli na přírůstek v množství koncentráту, jsou uvedeny v tabulkách 11, 12 a 13, výpočtová data pak v příloze E. Z experimentálních dat vyplývá, že poměr množství převedené vody na množství převedené soli v případě chloridu sodného, na rozdíl od síranu sodného, závisí na počáteční koncentraci roztoku diluátu. To koresponduje se zjištěním ve studii Suna et al. (2021) diskutované v kapitole 1.3.2.1. Tedy, že počáteční koncentrace má v tomto případě značný vliv na hydrataci a transport iontů. Společným znakem všech tří uskutečněných experimentů byly odchýlené hodnoty sledovaných parametrů v prvních časových intervalech od následujících intervalů, které byly pravděpodobně zapříčiněny uváděním zařízení do provozu.



Graf 10 Studium převádění NaCl a vody přes membránu – koncentrační profily experimentů

První experiment byl provedený s roztokem diluátu o počáteční koncentraci $40 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. Během experimentu docházelo ke zhruba 5,3krát většímu transportu vody přes membránu než soli a jak vyplývá z tabulky 11, tak převáděná množství soli i vody se v průběhu experimentu nijak zásadně neměnila.

Tabulka 11 Převod vody a soli přes membránu (NaCl) – experiment 1

čas [min]	Δm_C [g]	Δm_{SC} [g]	Δm_{WC} [g]	a_{wi} [-]	w_s [g·kg ⁻¹]
0	-	-	-	-	-
30	121,78	15,20	106,58	7,01	124,85
60	83,00	13,10	69,90	5,34	157,82
90	80,24	12,73	67,51	5,31	158,60
120	83,77	13,39	70,38	5,26	159,83
150	82,24	12,99	69,24	5,33	158,01
180	82,89	13,20	69,68	5,28	159,30

Druhý experiment byl realizovaný s diluátem o počáteční koncentraci $80 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, transport vody přes membránu byl v tomto provedení přibližně 4,5krát větší než transport soli, viz tabulka 12. Převáděná množství soli a vody přes membránu byla v jednotlivých časových intervalech experimentu více rozdílná než u experimentu 1. Nicméně tyto odchylky lze stále považovat za přípustné experimentální chyby dané chodem zařízení a měřicí technikou.

Tabulka 12 Převod vody a soli přes membránu (NaCl) – experiment 2

čas [min]	Δm_C [g]	Δm_{SC} [g]	Δm_{WC} [g]	a_{wi} [-]	w_s [g·kg ⁻¹]
0	-	-	-	-	-
30	145,45	18,68	126,77	6,79	128,45
60	74,51	13,77	60,74	4,41	184,76
90	64,44	11,36	53,08	4,67	176,35
120	82,50	14,91	67,60	4,53	180,67
150	70,73	12,80	57,93	4,53	180,95
180	67,68	12,39	55,29	4,46	183,03

Pro třetí experiment byl připraven diluát o počáteční koncentraci $120 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. Transport vody přes membránu byl v tomto případě asi 4krát větší než transport soli. Z tabulky 13 je patrné, že přírůstek množství soli v koncentrátu vykazoval spíše klesající charakter, stejně jako u experimentu 3 se síranem sodným. Pouze s tím rozdílem, že u experimentu s chloridem sodným byl pokles více plynulý. Nicméně opět platí stejný předpoklad, a to ten, že zpětná difúze soli přes membránu by se s větší pravděpodobností dala očekávat u experimentů realizovaných s nižším obsahem soli v diluátu.

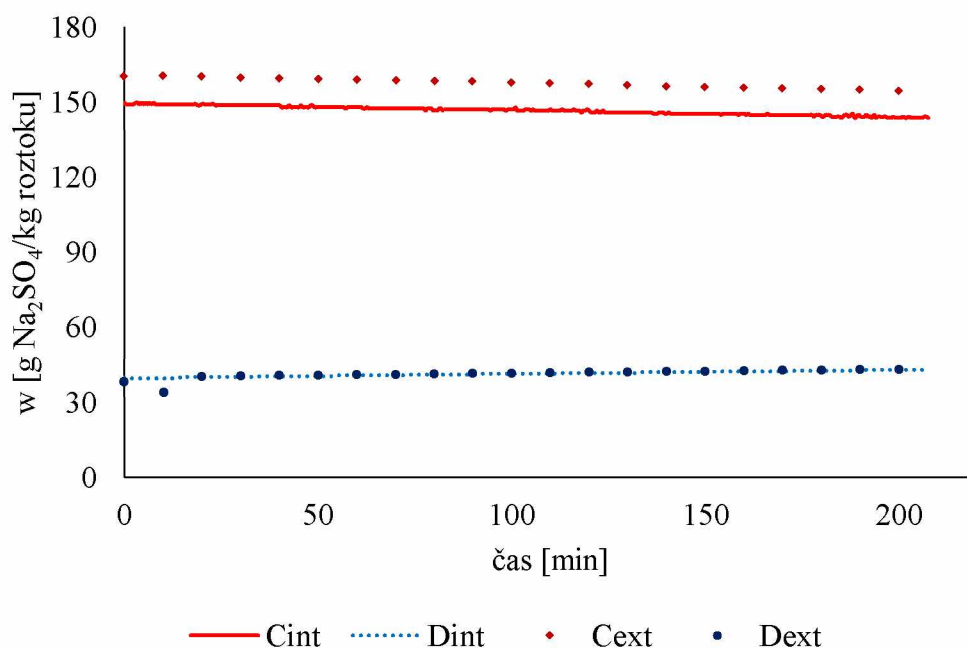
Tabulka 13 Převod vody a soli přes membránu (NaCl) – experiment 3

čas [min]	Δm_C [g]	Δm_{SC} [g]	Δm_{WC} [g]	a_{wi} [-]	w_s [g·kg ⁻¹]
0	-	-	-	-	-
30	133,15	18,27	114,88	6,29	137,25
60	88,15	16,43	71,72	4,37	186,36
90	68,12	13,37	54,74	4,09	196,35
120	68,04	13,60	54,44	4,00	199,90
150	63,95	12,84	51,11	3,98	200,85
180	54,37	11,82	42,54	3,60	217,44

3.4 Osmóza vody a transport soli přes membránu v bezproudém stavu

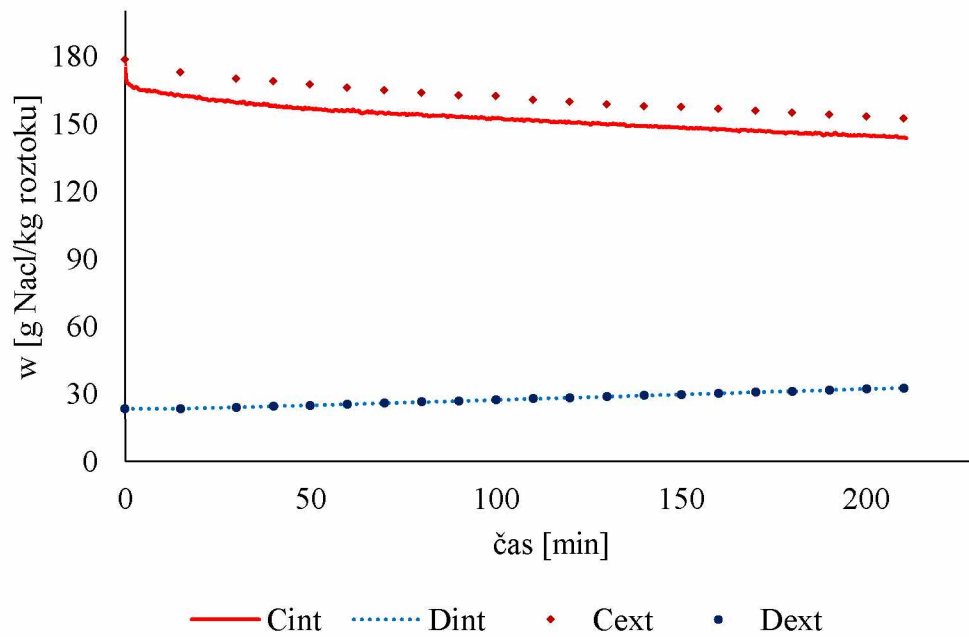
Oba realizované experimenty byly provedeny v bezproudém stavu, tzn., že elektromigrační mechanismy transportu hmoty přes membránu byly vyloučeny. K transportu soli přes membránu tak docházelo pouze na základě molekulární difúze a k transportu vody osmózou. Voda byla přes membránu samozřejmě převáděna i jako solvatační. Nicméně s ohledem na velké rozdíly v koncentracích použitých roztoků koncentrátů a diluátů lze za hlavní mechanismus transportu vody přes membránu považovat právě osmózu.

Při experimentu se síranem sodným byl do ED jednotky zaveden roztok koncentrátu o počáteční koncentraci 160 g·kg⁻¹ a diluátu o počáteční koncentraci 30 g·kg⁻¹. Jak lze pozorovat z grafu 11, tak koncentrační profil koncentrátu vykazoval klesající charakter a diluátu naopak rostoucí charakter. To vypovídá o výše diskutované zpětné difúzi soli z koncentrátu do diluátu a převodu vody osmózou z diluátu do koncentrátu. Z analýzy experimentu, která byla provedena stejným způsobem jako v případě experimentů studujících převáděná množství vody a soli, bylo zjištěno, že z koncentrátu do diluátu bylo převedeno celkem asi 5,79 g soli a z diluátu do koncentrátu cca 10,46 g vody.



Graf 11 Studium vlivu osmózy vody a transportu soli přes membránu v bezproudém stavu – Na₂SO₄

Experiment s chloridem sodným byl provedený s roztokem koncentrátu o počáteční koncentraci 180 g·kg⁻¹ a diluátu 30 g·kg⁻¹. Koncentrační profily experimentu jsou vyobrazeny na grafu 12. Koncentrát vykazoval opět klesající charakter a diluát rostoucí charakter. Z analýzy experimentu bylo zjištěno, že během doby trvání experimentu bylo z koncentrátu do diluátu převedeno celkem asi 6,74 g soli a z diluátu do koncentrátu cca 153,06 g vody. Přičemž množství převedené vody bylo asi 15krát větší než v experimentu se síranem sodným.



Graf 12 Studium vlivu osmózy vody a transportu soli přes membránu v bezproudém stavu – NaCl

4. ZÁVĚR

Výsledky provedených zahušťovacích experimentů potvrzují již dříve zjištěné tvrzení (Veselá 2019), že počáteční koncentrace roztoku diluátu nijak neovlivňuje maximálně dosažitelné koncentrace soli v koncentrátovém okruhu ED jednotky, dále pak že roztoky síranu sodného lze pomocí elektrodialýzy zahustit maximálně na cca $200 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ a roztoky chloridu sodného maximálně na cca $150 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Výsledky zahušťovacích experimentů také ukazují, že studium maximálně dosažitelných koncentrací lze realizovat v mnohem kratším časovém intervalu než u obdobných experimentů uskutečněných Magdalenu Veselou (2019), a to hned několika následujícími způsoby. První navržený způsob spočívá v přípravě koncentrátového roztoku o vyšší koncentraci, než je předpokládána maximálně dosažitelná a jeho postupném ředění po malých koncentračních schůdkách, do té doby, dokud se neustanoví konstantní koncentrační profil. Další způsob je založený na opačném principu, tedy na přípravě koncentráту o nižší koncentraci, než je předpokládána maximální, a jeho postupném zahušťování po malých koncentračních schůdkách, opět tak dlouho, dokud se neustanoví konstantní koncentrační profil. Poslední způsob, jehož ověření je ponecháno na další studium spočívá v provedení dvou experimentů. První experiment s roztokem koncentráту o vyšší koncentraci, než je předpokládána maximální a druhý naopak s koncentrátem o vyšší koncentraci. Předpokladem je, že po proložení koncentračních profilů obou experimentů vhodnou křivkou by se jejich průběhy měly protknout v bodě maximálně dosažitelné koncentrace.

Výsledky studie převáděného množství soli a vody přes membránu ukazují, že v případě síranu sodného počáteční koncentrace roztoků neovlivňuje převáděná množství soli a vody, přičemž transport vody je v průměru asi 3,5krát větší než transport soli. To však, i v souladu se studií Suna et al. (2022), neplatí pro chlorid sodný, u nějž počáteční koncentrace roztoků významně ovlivňuje transport soli a hydrataci iontů. Výsledky dále ukazují, že pokud je elektrodialýza vedena za velkého rozdílu v obsahu soli v roztocích koncentráту a diluátu, tak elektromigrační transportní mechanismus je nepříznivě ovlivňován difúzí soli z koncentráту do diluátu a osmózou vody z diluátu do koncentráту. Nicméně výsledky naznačují, že i v opačném případě, tedy pokud je elektrodialýza realizována s roztoky koncentráту a diluátu o blízkých koncentracích, může být transportní mechanismus taktéž narušován.

Výsledky studie vlivu zpětné difúze soli a osmózy vody ukazují, že osmóza vody z diluátu do koncentrátu se mnohem výrazněji projevuje u roztoků chloridu sodného než u roztoků síranu sodného.

LITERATURA

- ALTAEE, A.; ZARAGOZA, G.; VAN TONNIGEN, H. R., 2014. Comparison between Forward Osmosis-Reverse Osmosis and Reverse Osmosis processes for seawater desalination. *Desalination*. **334**, 50-57. ISSN 0011-9164.
- AMJAD, Z., 1985. Applications of antiscalants to control calcium sulfate scaling in reverse osmosis systems. *Desalination*. **54**, 263-276. ISSN 0011-9164.
- ANDERSON, Wm. V.; CHENG, CH.; BUTALIA, T. S.; WEAVERS, L.K. 2021. Forward Osmosis–Membrane Distillation Process for Zero Liquid Discharge of Flue Gas Desulfurization Wastewater. *Energy Fuels*. **35**, 5130-5140.
- ASRAF-SNIR, M.; GILRON, J.; OREN, Y., 2016. Gypsum scaling of anion exchange membranes in electrodialysis. *Journal of Membrane Science*. **520**, 176-186. ISSN 03767388.
- BAI, X.; SANO, Y.; AMAGAI, S.; NAKAYAMA, A., 2018. An experimental study on the performance of an electro-dialysis desalination using hollow cubic assembled porous spacers fabricated by a 3D printer. *Desalination*. **445**,6-14. ISSN 0011-9164.
- CAMPIONE, A.; GURRERI, L.; CIOFALO, M.; MICALE, G.; TAMBURINI, A.; CIPOLLINA, A., 2018. Electrodialysis for water desalination: A critical assessment of recent developments on process fundamentals, models and applications. *Desalination*. **434**, 121-160. ISSN 0011-9164.
- CZEMP, z.s., 2019. *Strategická výzkumná agenda* [online]. Česká Lípa: Česká membránová platforma [cit. 2022-3-28]. ISBN 978-80-906831-6-7. Dostupné z: http://www.czemp.cz/sites/default/files/0_sva_final_k_tisku-b5.pdf
- ČIČMANEC, P.; HÁJEK, M.; DROBNÁ, H.; FROLICH, K., 2016. *Fyzikální chemie pro bakalářské studium*. Vyd. 1. Pardubice: Univerzita Pardubice, 395 s. ISBN 978-80-7560-244-2.
- DRIOLI, E.; DI PROFIO, G.; CURCIO, E., 2012. Progress in membrane crystallization. *Current Opinion in Chemical Engineering*. **1**(2), 178-182. ISSN 2211-3398.
- ELIMELECH, M.; PHILLIP, W., 2011. The Future of Seawater Desalination: Energy, Technology, and the Environment. *Science*. **333**(6043), 712-717. ISSN 0036-8075.

- HAVELKA, J.; FÁROVÁ, H.; JIŘÍČEK, T.; KOTALA, T.; KROUPA, J., 2019. Electrodialysis-based zero liquid discharge in industrial wastewater treatment. *Water science and technology*. **79** (8), 1580-1586. ISSN 0273-1223
- HENTHORNE, L.; BOYSEN, B., 2015. State-of-the-art of reverse osmosis desalination pretreatment. *Desalination*. **356**, 129-139. ISSN 0011-9164.
- LENNTECH, c1998-2018. *Brine Zero Liquid Discharge (ZLD) Fundamentals and Design: A guide to the basic conceptualization of the ZLD/MLD process design and the relative technologies involved* [online]. [cit. 2022-3-26]. Dostupné z: <https://www.lenntech.com/Data-sheets/ZLD-booklet-for-Lenntech-site-min-L.pdf>
- LENNTECH, c1998-2021. *ZLD Technology map* [online]. [cit. 2022-3-27]. Dostupné z: <https://www.lenntech.com/processes/Brine-Treatment/zld-technology-map.htm>
- LOGANATHAN, K.; CHELME-AYALA, P.; GAMAL EL-DIN, M., 2015 Treatment of basal water using a hybrid electrodialysis reversal–reverse osmosis system combined with a low-temperature crystallizer for near-zero liquid discharge. *Desalination*. **363**, 92-98. ISSN 00119164.
- LOGANATHAN, K.; CHELME-AYALA, P.; GAMAL EL-DIN, M., 2016. Pilot-scale study on the treatment of basal aquifer water using ultrafiltration, reverse osmosis and evaporation/crystallization to achieve zero-liquid discharge. *Journal of Environmental Management*. **165**, 213-223. ISSN 0301-4797.
- MEMBRAIN, 2011. *Technická dokumentace: Elektrodialyzační jednotka P EDR-Z* [online]. Stráž pod Ralskem, Česká republika [cit. 2022-3-29]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/4554823-Technicka-dokumentace-elektrodialyzacni-jednotka.html>
- MIKULÁŠEK, P. a kol., 2013. *Tlakové membránové procesy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 254 s. ISBN 978-80-7080-862-7.
- NOVÁK, L. ed., 2014. *Elektromembránové procesy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 308 s. ISBN 978-80-7080-865-8
- OREN, Y.; KORNGOLD, E.; DALTROPHE, N. et al., 2010. Pilot studies on high recovery BWRO-EDR for near zero liquid discharge approach. *Desalination*. **261**(3), 321-330. ISSN 0011-9164.

- RAUTENBACH, R.; HABBE, R., 1991. Seeding technique for “Zero-Discharge” processes, adaption to electro dialysis. *Desalination*. **84**(1-3), 153-161. ISSN 0011-9164.
- SLOVÁK, F. 2020. *Využití elektrodialýzy s reverzací polarity při realizaci ZLD technologií*. Pardubice. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice. Vedoucí práce doc. Ing. Jiří Cakl, CSc.
- VESELÁ, M. 2013. *Využití elektrodialýzy pro vysoké zahuštění solných roztoků*. Pardubice. Diplomová práce. Univerzita Pardubice. Vedoucí práce Ing. Hana Jiráňková, Dr.
- STAHEL, W. R., 2016. The circular economy. *Nature (London)*. **531**, 435-438. ISSN 0028-0836.
- STRATHMANN, H., 2010. Electro dialysis, a mature technology with a multitude of new applications. *Desalination*. **264** (3), 268-288. ISSN 0011-9164.
- SUN, B.; ZHANG, M.; HUANG, S.; WANG, J.; ZHANG, X., 2021. Limiting concentration during batch electro dialysis process for concentrating high salinity solutions: A theoretical and experimental study. *Journal of Membrane Science*. **498**, 114793.
- SUN, B.; ZHANG, M.; HUANG, S.; CAO, Z.; LU, L.; ZHANG, X., 2022. Study on mass transfer performance and membrane resistance in concentration of high salinity solutions by electro dialysis. *Separation and Purification Technology*. **281**, 119907.
- TIAN, T. a YU, H., 2020. Denitrification with non-organic electron donor for treating low C/N ratio wastewaters. *Bioresource technology*. **299**. ISSN 0960-8524
- TONG, T.; ELIMELECH, M., 2016. The Global Rise of Zero Liquid Discharge for Wastewater Management: Drivers, Technologies, and Future Directions. *Environ. Sci. Technol.* **50**. ISSN 0013-936X.
- VELENTURF, A. P. M.; ARCHER, S. A.; GOMES, H. I.; CHRISTGEN, B.; LAG-BROTONS, A. J.; PURNELL, P., 2019. Circular economy and the matter of integrated resources. *Science of the Total Environment*. **689**, 963-969. ISSN 0048-9697.
- YAN, H.; WANG, Y.; WU, L.; SHEHZAD, M. A.; JIANG, CH.; FU, R.; LIU, Z.; XU, T., 2019. Multistage-batch electro dialysis to concentrate high-salinity solutions: Process optimisation, water transport, and energy consumption. *Journal of Membrane Science*. **570-571**, 245-257.

PŘÍLOHY

Příloha A – Kalibrace externího konduktometru na síran sodný

Příloha B – Kalibrace externího konduktometru na chlorid sodný

Příloha C – Transport vody a soli přes membránu (Na_2SO_4) – experiment 1 a 2

Příloha D – Transport vody a soli přes membránu (Na_2SO_4) – experiment 3

Příloha E – Transport vody a soli přes membránu (NaCl) – experiment 1, 2 a 3

Příloha A – Kalibrace externího konduktometru na síran sodný

w	InoLab Cond 7110	WTW pH/Cond 3401i
[g/kg]	κ_{25} [mS·cm⁻¹]	κ_{25} [mS·cm⁻¹]
0	0,01	0,01
14,46	16,27	16,59
29,19	29,60	30,30
40,18	38,40	39,40
48,22	44,50	45,60
55,58	49,80	51,20
65,64	56,60	58,30
74,63	62,40	64,30
83,61	68,00	70,00
93,25	73,70	75,90
101,88	78,40	80,80
107,49	81,50	83,90
117,25	86,40	89,00
126,20	90,80	93,50
137,79	95,90	99,00
146,62	99,70	102,80
154,98	103,00	106,10
163,88	106,20	109,50
173,14	109,40	112,70
180,46	111,70	115,10
187,38	113,60	117,10
194,32	115,50	119,10
202,54	117,50	121,10
212,46	119,70	123,30

Příloha B – Kalibrace externího konduktometru na chlorid sodný

	InoLab Cond 7110	WTW pH/Cond 3401i
	κ_{25} [mS·cm ⁻¹]	κ_{25} [mS·cm ⁻¹]
0	0,02	0,02
6,10	10,84	10,96
11,26	19,31	19,52
20,34	33,40	34,00
36,10	56,50	57,30
50,63	76,50	77,50
65,83	96,40	97,70
87,19	122,00	123,90
105,12	142,30	144,80
123,03	161,00	163,90
141,39	178,60	181,40
153,95	189,60	192,60
164,48	198,20	201,00
175,33	206,00	210,00
186,28	214,00	217,00
198,26	222,00	225,00
209,94	228,00	232,00
221,25	233,00	237,00
228,96	236,00	240,00
235,94	239,00	243,00
242,93	241,00	245,00
249,74	243,00	247,00
257,01	245,00	249,00

Příloha C – Transport vody a soli přes membránu (Na₂SO₄) – experiment 1 a 2

čas [min]	m _{vD} [g]	m _{vC} [g]	x' _D ^a [-]	x' _C ^b [-]	x' _F ^c [-]	m _D [g]	m _C [g]	m _F [g]
Experiment 1								
0	25,46	29,64	0,0392	0,1577	0,1603	1004,70	1002,00	236,10
60	22,61	21,76	0,0391	0,1649	0,1603	1042,32	1145,38	248,45
120	21,12	28,51	0,0395	0,1707	0,1602	1091,78	1300,00	191,96
180	25,68	27,56	0,0403	0,1751	-	1140,02	1394,09	-
Experiment 2								
0	24,09	25,68	0,0781	0,1568	0,1600	1001,40	1003,10	295,60
60	20,83	23,66	0,0804	0,1672	0,1600	1144,46	1105,87	333,10
120	22,82	22,47	0,0832	0,1736	0,1600	1285,80	1253,14	263,30
180	23,75	26,23	0,0821	0,1778	-	1352,51	1404,44	-

^aHmotnostní zlomek Na₂SO₄ v diluátu

^bHmotnostní zlomek Na₂SO₄ v koncentrátu

^cHmotnostní zlomek Na₂SO₄ v nástřiku

Příloha D – Transport vody a soli přes membránu (Na₂SO₄) – experiment 3

čas [min]	κ_D [mS·cm⁻¹]	κ_C [mS·cm⁻¹]	x'_D^a [-]	x'_C^b [-]	x'_F^c [-]	m_D [g]	m_C [g]	m_F [g]
0	89,1	103,1	0,1170	0,1551	0,1604	1007,50	1006,70	263,40
30	90,3	104,7	0,1193	0,1596	0,1604	1170,52	1107,08	230,80
60	90,6	106,2	0,1199	0,1638	0,1604	1312,57	1195,83	188,10
90	90,2	108,2	0,1191	0,1698	0,1604	1468,66	1227,84	217,50
120	90,3	109,4	0,1193	0,1736	0,1604	1611,63	1302,37	213,41
150	90,2	110,4	0,1191	0,1768	0,1604	1739,56	1387,85	208,09
180	90,3	111,3	0,1193	0,1798	0,1604	1880,10	1455,40	-

^aHmotnostní zlomek Na₂SO₄ v diluátu

^bHmotnostní zlomek Na₂SO₄ v koncentrátu

^cHmotnostní zlomek Na₂SO₄ v nástřiku

Příloha E – Transport vody a soli přes membránu (NaCl) – experiment 1, 2 a 3

čas [min]	κ_D [mS·cm ⁻¹]	κ_C [mS·cm ⁻¹]	x'_D ^a [-]	x'_C ^b [-]	x'_F ^c [-]	m_D [g]	m_C [g]	m_F [g]
Experiment 1								
0	63,4	182,5	0,0402	0,1457	0,1501	1007,50	1008,80	100,80
30	64,5	183,4	0,0410	0,1435	0,1501	986,52	1130,58	83,10
60	63,6	184,3	0,0403	0,1444	0,1501	986,62	1213,58	83,90
90	63,2	185,1	0,0401	0,1453	0,1501	990,28	1293,82	89,90
120	63,2	185,9	0,0399	0,1462	0,1501	996,42	1377,58	87,50
150	62,9	186,5	0,0399	0,1469	0,1501	1001,68	1459,82	91,10
180	63,1	187,1	0,0400	0,1475	-	1009,89	1542,71	-
Experiment 2								
0	115,2	183,9	0,0799	0,1473	0,1501	1005,00	1001,60	101,70
30	115,3	184,7	0,0800	0,1449	0,1501	961,25	1147,05	123,30
60	116,3	186,9	0,0809	0,1473	0,1501	1010,04	1221,56	92,60
90	116,6	188,2	0,0811	0,1488	0,1501	1038,20	1286,00	106,30
120	115,6	189,9	0,0803	0,1507	0,1501	1062,00	1368,50	99,40
150	115,4	191,2	0,0801	0,1522	0,1501	1090,67	1439,23	98,20
180	115,3	192,4	0,0800	0,1536	-	1121,19	1506,91	-
Experiment 3								
0	159,3	183,9	0,1190	0,1473	0,1501	1003,80	1002,30	66,70
30	158,9	185,8	0,1186	0,1461	0,1501	937,85	1135,45	199,10
60	159,2	188,4	0,1189	0,1490	0,1501	1048,30	1223,60	162,00
90	159,0	190,6	0,1187	0,1515	0,1501	1142,18	1291,72	172,10
120	158,9	192,7	0,1186	0,1539	0,1501	1246,24	1359,76	179,31
150	159,2	194,5	0,1189	0,1560	0,1501	1361,59	1423,72	176,13
180	159,3	196,4	0,1190	0,1583	-	1483,36	1478,08	-

^aHmotnostní zlomek NaCl v diluátu

^bHmotnostní zlomek NaCl v koncentrátu

^cHmotnostní zlomek NaCl v nástřiku