

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
ÚSTAV ENVIRONMENTÁLNÍHO A CHEMICKÉHO INŽENÝRSTVÍ

SELEKTIVITA MEMBRÁN PŘI ZPRACOVÁNÍ
SÍRANU SODNÉHO ELEKTRODIALÝZOU
S BIPOLÁRNÍ MEMBRÁNOU

Bc. Jiří Charamza

Diplomová práce

2017

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
INSTITUTE OF ENVIRONMENTAL AND CHEMICAL ENGINEERING

MEMBRANES SELECTIVITY
IN THE PROCESSING OF SODIUM SULFATE
BY ELECTRODIALYSIS
WITH BIPOLAR MEMBRANE

Bc. Jiří Charamza

MASTER'S THESIS

2017

Zadání diplomové práce - 2017

Selektivita membrán při zpracování síranu sodného elektrodialýzou s bipolární membránou

Diplomant: Bc. Jiří Charamza

Studijní program: Chemické a procesní inženýrství

Obor: Chemické inženýrství

zásady pro vypracování:

1. Zpracujte teoretický rozbor problému a rešerši dostupné literatury.
2. Experimentálně ověřte vliv procesních parametrů EDBM na selektivitu heterogenní bipolární membrány vůči ko-iontům
3. Získané výsledky vyhodnoťte a proveďte jejich diskuzi
4. Diplomovou práci zpracujte v souladu se Směnicí UPa č. 9/2012 „Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní jednotnou formální úpravu“ v platném znění

vedoucí diplomové práce: doc. Ing. Jiří Cakl, CSc.

konzultant: Ing. Jan Kinčl, Ph.D., MemBrain s.r.o.

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

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 4. 5. 2017

Na tomto místě bych chtěl poděkovat mému vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Jiřímu Čádkovi, CSc. za odborné rady a konzultace při psaní diplomové práce. Také bych chtěl poděkovat Ing. Janu Kroupovi za různé postřehy, rady a pomoc při řešení některých provozních problémů během samotných testů. Dále bych chtěl poděkovat firmě MemBrain s.r.o., zejména Ing. Janu Kinčlovi Ph.D., za technickou a metodickou podporu a poskytnutí membrán, na kterých byly prováděny experimenty. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat svým rodičům a manželce za podporu během studia.

ANOTACE

Předkládaná práce se zabývá elektrodialýzou s bipolární membránou a porovnáním selektivity vybrané vývojové heterogenní bipolární membrány RALEX[®] BM3.1. s homogenní bipolární membránou FUMASEP[®] FBM. Měření byla prováděna v oblasti proudových hustot vhodných pro optimální provoz použité heterogenní bipolární membrány.

V teoretické části jsou shrnuty základní informace o membránových zařízeních, vlastnostech bipolární membrány, způsobech výroby bipolární membrány a možnostech zapojení membránového svazku. Dále jsou zde uvedeny některé možnosti vyjádření selektivity u membránových procesů doplněné krátkou rešerší.

Veškeré experimenty byly prováděny s modelovým roztokem síranu sodného za laboratorních podmínek. Pro experimenty byly použity heterogenní monopólní membrány RALEX[®] CM(H)-PP a RALEX[®] AM(H)-PP. Dále byly využity homogenní bipolární membrány FUMASEP[®] FBM a vývojové heterogenní bipolární membrány RALEX[®] BM3.1.. Experimenty byly prováděny na zařízení UNIT EDR-Z_FULL_v3 za použití membránového modulu velikosti EDBM-Z. Analýzy produktů byly prováděny acidobazickými titracemi pomocí automatických titrátů a titrací síranů pomocí $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, popřípadě pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem.

Z provedených experimentů vyplývá, že neustálené vsádkové laboratorní testy elektrodialýzy s bipolární membránou jsou vhodné pro orientační porovnávání membrán nebo pro prvotní ověření realizovatelnosti nového technologického procesu. Výsledky ukazují, že pro samotné stanovení selektivity elektromembránového procesu s bipolární membránou je vhodnější využívat výsledky z experimentů dlouhodobějšího charakteru, resp. v ustáleném stavu. Dále byla potvrzena vysoká selektivita použitých monopólních membrán, kdy tyto membrány mají minimální vliv na čistotu vzniklého produktu za daných podmínek. Také bylo prokázáno, že homogenní bipolární membrány za daných podmínek vykazují vyšší selektivitu než heterogenní bipolární membrány.

KLÍČOVÁ SLOVA

elektrodialýza, bipolární membrána, selektivita, heterogenní membrána, homogenní membrána, feed and bleed proces

TITLE

Membranes Selectivity in the Processing of Sodium Sulfate by Electrodialysis with Bipolar Membrane

ANNOTATION

This work is focused on study of electrodialysis with bipolar membrane and selectivity comparison of heterogeneous bipolar membrane RALEX[®] BM3.1. with the homogeneous bipolar membrane FUMASEP[®] FBM. The measurements were made in the range of current densities suitable for optimal operation of the heterogeneous bipolar membrane used.

The theoretical part summarizes basic information about membrane devices, properties of bipolar membrane, methods of bipolar membrane production and possibilities of membrane stack arrangement. There are also explained some possibilities of expression of selectivity in membrane processes. The part is supplemented by short literature search.

All experiments were performed with model sodium sulfate solution under laboratory conditions. RALEX[®] CM (H) -PP and RALEX[®] AM (H) -PP heterogeneous monopolar membranes were used for experiments. Further, FUMASEP[®] FBM homogeneous bipolar membranes and RALEX[®] BM3.1 heterogeneous bipolar membranes were used. The experiments were performed on a UNIT EDR-Z_FULL_v3 device using an EDBM-Z membrane module. Analyses of product were performed by acid-base titrations using automatic titrators and sulfate titration with Pb(NO₃)₂, optionally with Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry.

Experiments have shown that continuous batch laboratory tests of electrodialysis with a bipolar membrane are suitable for preliminary comparison of membranes or for initial verification of feasibility of a new technological process. The results show that it is more appropriate to use the results of steady state experiments. These are dominantly necessary for the determination of process selectivity. In addition, the high selectivity of the monopolar membranes used has been confirmed. These membranes had a minimal effect on the purity of the product under the given conditions. It has also been demonstrated that homogeneous bipolar membranes, under given conditions exhibit higher selectivity than heterogeneous bipolar membranes.

KEYWORDS

Electrodialysis, Bipolar membrane, Selectivity, Heterogenous membrane, Homogenous membrane, Feed and Bleed Process

OBSAH

ÚVOD	14
1 TEORETICKÁ ČÁST	16
1.1 Elektrodialýza, elektrodialyzéry	16
1.2 Základní provozní režimy elektrodialyzéru	17
1.2.1 Vsádkový provozní režim	17
1.2.2 Kontinuální režim s vnitřním recyklem	17
1.2.3 Kontinuální jednopřechodový režim	18
1.3 Typy membrán	18
1.3.1 Homogenní iontově selektivní membrány	18
1.3.2 Heterogenní iontově selektivní membrány	19
1.4 Bipolární membrány	20
1.5 Elektrodialýza s bipolárními membránami	24
1.5.1 Uspořádání membrán v modulech	24
1.5.1.1 Tříkomorové uspořádání	24
1.5.1.2 Dvoukomorové uspořádání	26
1.5.1.3 Čtyřkomorové uspořádání	27
1.5.2 Proudová účinnost a selektivita při elektrodialýze s bipolární membránou	28
1.5.2.1 Selektivita	30
1.5.2.2 Rešerše literatury	33
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	35
2.1 Chemikálie	35
2.2 Membrány	35
2.3 Membránový svazek	37
2.4 Membránové zařízení	38
2.5 Vsádkový test dle standardního operačního postupu SOP T004	40
2.5.1 Vytěsnění iontů z membrán v modulu - ekvilibrace	40
2.5.2 Elektrický test modulu	41
2.5.3 Přetokový test	41
2.6 Systém s vnitřním recyklem (feed and bleed)	42
2.7 Analýza vzorků	43
2.7.1 Stanovení koncentrace H_2SO_4	44
2.7.2 Stanovení koncentrace NaOH	44
2.7.3 Stanovení míry znečištění produktů	44
2.7.3.1 Stanovení síranů pomocí titrace $Pb(NO_3)_2$	44

2.7.3.2	Stanovení síry a sodíku pomocí ICP-OES.....	44
3	VÝSLEDKY EXPERIMENTŮ A JEJICH DISKUZE	45
3.1	Funkce membránového svazku při opakovaných vsádkových experimentech.....	45
3.1.1	Přetoky a netěsnosti svazku	47
3.1.2	Coulter porometrie nových a použitých membrán	48
3.1.3	Opakovatelnost měření	49
3.2	Výkon a selektivita homogenní a heterogenní membrány při vsádkových testech ...	50
3.3	Výkon a selektivita homogenní a heterogenní membrány při ustálených testech	54
4	ZÁVĚR	60
5	POUŽITÁ LITERATURA.....	61

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Schéma funkce bipolární membrány.....	21
Obrázek 2: Schématické znázornění spojování monopolárních iontově selektivních vrstev za vzniku bipolární membrány	22
Obrázek 3: Schématické znázornění výroby bipolární membrány pomocí odlévání	22
Obrázek 4: Schématické znázornění výroby bipolární membrány pomocí ko-extruze	23
Obrázek 5: Schématické znázornění vzniklé struktury bipolární membrány po procesu modifikace	23
Obrázek 6: Bipolární membrána s vloženými vodními kanály v kationtově selektivní vrstvě	23
Obrázek 7: Tříkomorové zapojení EDBPM	25
Obrázek 8: Dvoukomorové uspořádání s vloženou aniontově selektivní membránou	26
Obrázek 9: Dvoukomorové uspořádání s vloženou kationtově selektivní membránou	26
Obrázek 10: Tříkomorové uspořádání s AEM ochrannou komorou	27
Obrázek 11: Tříkomorové uspořádání s CEM ochrannou komorou.....	28
Obrázek 12: Schématické znázornění požadovaných a nežádoucích dějů při elektrodialýze s bipolární membránou	29
Obrázek 13: Fotografie použitých heterogenních membrán.....	36
Obrázek 14: Fotografie homogenní bipolární membrány FUMASEP® FBM.....	37
Obrázek 15 Fotografie laboratorní elektrodialyzační jednotky UNIT EDR-Z_FULL_v3 a membránového svazku EDBM-Z	39
Obrázek 16: Uspořádání experimentálního zařízení při „feed and bleed“ experimentech	42
Obrázek 17: Detail měření prodloužení bipolární membrány RALEX® BM3.1.....	46
Obrázek 18: Fotografie membrán, které společně tvoří kyselinovou komoru (C1).	48
Obrázek 19: Doba trvání experimentu při opakovaných experimentech. Elektrický test dle SOP T004.....	49
Obrázek 20: Doba trvání a proudová účinnost procesu pro homogenní a heterogenní membránu dle SOP T004.....	50
Obrázek 21: Koncentrace produktů na konci testu pro homogenní a heterogenní membránu dle SOP T004.....	51
Obrázek 22: Čistota kyseliny a báze pro homogenní a heterogenní membránu dle SOP T004	52
Obrázek 23: Intenzita toků síranu sodného pro homogenní a heterogenní membránu dle SOP T004.....	53

Obrázek 24: Průběh ustalování napětí a vodivosti během procesu	56
Obrázek 25: Ustalování čistoty kyseliny při dlouhodobém testování EDBPM.....	56
Obrázek 26: Ustalování čistoty báze při dlouhodobém testování EDBPM.....	57
Obrázek 27: Tok zpracovaných síranů v závislosti na typu membrány a proudové hustotě při dlouhodobém testování EDBPM	58

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Základní použité chemikálie.....	35
Tabulka 2: Vstupní parametry jednotlivých procesních proudů dle SOP T004.....	40
Tabulka 3: Limitní hodnoty napětí a proudu dle SOP T004.....	40
Tabulka 4: Vstupní a procesní parametry roztoků vložených do cirkulačních okruhů	43
Tabulka 5: nastavené a naměřené hodnoty napětí, proudů a odpovídajících proudových hustot	54

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AEL	aniontově selektivní vrstva
AEM	aniontově selektivní membrána
BM3	vývojová heterogenní membrána RALEX [®] BM3.1.
BPM	bipolární membrána
EDBPM	elektrodialýza s bipolární membránou
C1	kyselinový cirkulační okruh
C2	bazický cirkulační okruh
CEL	kationtově selektivní vrstva
CEM	kationtově selektivní membrána
CRM	chemický reakční model
D1	diluátový cirkulační okruh
E	elektrodový cirkulační okruh
FU	homogenní bipolární membrána FUMASEP [®] FBM
PET	polyetylentereftalát
PP	polypropylen
SWE	druhý Wienův zákon

SEZNAM SYMBOLŮ

c	koncentrace	mol/l
c_1	molární koncentrace rozpuštěné látky ve vstupní směsi	mol/l
c_2	molární koncentrace rozpuštěné látky v permeátu	mol/l
$c_{kationt}$	hmotnostní koncentrace daného kationtu	g/l
c_{aniont}	hmotnostní koncentrace daného aniontu	g/l
c_{H^+}	hmotnostní koncentrace daného vodíkového iontu	g/l
e	ekvivalent	mol/l
$e_{kationt}$	ekvivalent daného kationtu	mol/l
e_{aniont}	ekvivalent daného aniontu	mol/l
e_{H^+}	ekvivalent daného vodíkového iontu	mol/l
I_i	proud nesený danou složkou	A
I	celkový proud	A
M	molekulová hmotnost	g/mol

m_i	hmotnost dané složky	g
\hat{t}_i	globální převodové číslo	-
R	retenční koeficient	-
S	selektivita membrány	%
$S_{kyseliny}$	selektivita pro kyselinu	%
$S_{báze}$	selektivita pro zásadu	%
z	označuje valenci daného iontu	-

SEZNAM PŘÍLOH

Přílohy jsou soustředěny v elektronické příloze (CD)

Příloha_1_CM(H)-PP_TL_CZ	(PDF)
Příloha_2_AM(H)-PP_TL_CZ	(PDF)
Příloha_3_BM_ver3.0_TL_CZ	(PDF)
Příloha_4_FUMASEP_FBM_TL_EN	(PDF)
Příloha_5_SOP_T004_EDBM_2015_CZ	(PDF)
Příloha_6_SOP_T004_BM3_FU_síran_sodný	(EXCEL)

ÚVOD

Voda je nedílnou součástí veškerých živých organismů a nám známého života jako takového. Od nepaměti jsou na vodě závislé celé civilizace, které se většinou uchylovaly k životu poblíž nějakých vodních zdrojů, ať už jezer, řek či potoků. Voda měla vždy široké využití, což převládá i do dnešní doby. Přičemž se odhaduje, že pouhá 3 % vody se na planetě vyskytují jako voda sladká, neboli snadno využitelná, a zbylých 97 % jako voda slaná. Navíc, zhruba 2/3 sladké vody se vyskytují jako zmrzlá voda. Takže pouhé 1 % vody se nachází ve formě přijatelné pro většinu rostlin, zvířat, lidí a většiny technologií vyvinutých člověkem, které ji vyžadují.

Dokonce se udává, že za posledních 100 let se globálně zvedlo množství vody spotřebovávané člověkem o 400 % a nadále stoupá. Odhaduje se, že okolo 1,5 miliardy lidí žije v oblastech, které čelí „absolutnímu nedostatku vody“. Jako příklad lokálního úbytku sladké vody lze vzít řeku Jordán, u níž průtok vody klesl na pouhá 2 % dávného průtoku. Těž řeka Colorado River ve Spojených státech amerických již od roku 1998 nedoteče ani do moře. Úbytek sladké vody je také v mnoha oblastech patrný na snižování hladiny podzemních vod.

V České republice došlo v posledních desetiletích k výraznému zlepšení kvality vody v tekoucích řekách. Kdežto v Číně až v 80 % řek prakticky vymizel veškerý život jako následek průmyslového znečištění. Udává se také, že až 3/4 veškerých vod na území Indie je kontaminováno lidským či zemědělským odpadem.

U nás je v posledních letech kladen důraz na snižování množství průmyslově znečištěných vod. Jedním z procesů, při kterém vzniká velké množství odpadních vod, je technologie alkalického loužení uranové rudy. V České republice tuto technologii využívá o.z. GEAM DIAMO s.p. v Dolní Rožínce (dále již pouze GEAM). Odpadní vody obsahují velká množství síranu sodného. V současné době jsou tyto odpadní vody skladovány v odkalištních nádržích. Voda obsažená v těchto nádržích se vyznačuje vysokou solností, přičemž největší zastoupení má právě síran sodný. Odkalištní vody jsou částečně využívány v chemické úpravně, v technologii úpravy uranových rud, nebo v technologii čištění volných vod. K likvidaci nadbilančních (volných) vod z odkaliště jsou využívány tři technologie: odpařování v odpařovací stanici s následnou krystalizací síranu sodného, membránové procesy (elektrodialýza a reverzní osmóza) a iontová výměna. Ročně je nezbytné v rámci odkaliště zpracovat okolo 430 000 m³ nadbilanční vody, jež obsahuje přibližně 6 300 t nadbilančního síranu sodného.

Výsledným produktem tohoto čištění je čistý síran sodný. Je to bílá krystalická látka známá též například jako minerál thenardit. Dekahydrát síranu sodného je známý od 17. století jako

Glauberova sůl, nebo mirabilit. Roční celosvětová produkce odpadního a průmyslově využívaného síranu sodného je téměř 6 milionů tun. Síran sodný se používá hlavně při výrobě čisticích prostředků, v sulfátovém procesu rozvláknování papíru nebo jako tavidlo ve sklářském průmyslu. Okolo dvou třetin světové produkce pochází z přírodního minerálu mirabilitu, zbytek je z vedlejších produktů chemických procesů, například z výroby kyseliny chlorovodíkové nebo úpravy uranové rudy.

Zajímavou alternativu pro stávající technologické procesy produkující odpadní síran sodný představuje elektrodialýza s bipolárními membránami, která by umožňovala vyrábět z odpadního roztoku síranu sodného zředěnou kyselinu sírovou a hydroxid sodný. Tyto produkty by bylo následně možné začlenit zpět do výrobní technologie a alespoň částečně snížit provozní náklady a ekologickou zátěž řady procesů, včetně zmíněného loužení uranové rudy. Výzkum, včetně pilotního a provozního ověřování technologie získávání kyselin a louhů z odpadních roztoků solí, byl řadou autorů směřován na využití homogenních bipolárních membrán. Jejich předností je vysoká selektivita (zejména při nižších koncentracích) a možnost dosažení koncentrací produktů převyšujících 100 g/l při vysokých proudových hustotách (až 1000 A/m²). Obecné slabiny tohoto procesu, respektive bipolárních membrán z homogenních materiálů, lze na druhou stranu charakterizovat jako:

- nižší životnost homogenních bipolárních membrán,
- citlivost na zanášení vícemocnými ionty a organickými látkami,
- vysoká cena homogenních bipolárních membrán.

Lze předpokládat, že heterogenní bipolární membrány budou v každém případě levnější, a to s ohledem na způsob jejich výroby, lze též odhadnout, že vzhledem k jejich „robustnosti“ budou mít i delší životnost a pravděpodobná je i jejich vyšší odolnost vůči zanášení. Je však zřejmé, že proces osazený těmito membránami bude mít nižší účinnost s ohledem na jejich vyšší elektrický odpor. Pravděpodobná je i nižší maximální koncentrace a čistota získaných produktů. Tato práce se v návaznosti na diplomovou práci Kroupy¹ a moji bakalářskou práci² zabývá podrobnějším experimentálním studiem procesu elektrodialýzy s heterogenní bipolární membránou při zpracování vodných roztoků síranu sodného. Je studován zejména vliv uspořádání zařízení a procesních parametrů na selektivitu vůči H⁺, OH⁻, ko-iontům a znečišťujícím iontům.

1 TEORETICKÁ ČÁST

Elektrodialýza s bipolární membránou (ve zkratce EDBPM) umožňuje, na rozdíl od klasické elektrodialýzy, získat báze a kyseliny z příslušné anorganické či organické soli. Tento fakt je způsoben díky vložené bipolární membráně do elektrodialyzačního svazku, která je s ohledem na svoji strukturu schopna do systému dodávat H^+ a OH^- ionty. Na rozdíl od kationtově a aniontově selektivní membrány není bipolární membrána separační a tudíž by nemělo docházet k transportu iontů soli její strukturou.

Vlastní proces elektrodialýzy s bipolární membránou vychází ze standardní elektrodialýzy, jejíž princip je podrobně popsán například v mé bakalářské práci². V této práci jsou uvedena pouze základní fakta o tomto procesu. Taktéž popis bipolárních membrán a odpovídajících zařízení lze podrobněji nalézt v rozsáhlé literatuře (například^{1,3,4,8,9}). Zde se zaměřuji v souladu se zadáním diplomové práce především na ta specifika procesu, která úzce souvisí s množstvím a kvalitou získané kyseliny a louhu.

1.1 Elektrodialýza, elektrodialyzéry

Elektrodialýza je separační proces, který využívá iontově selektivní membrány a stejnosměrné elektrické pole pro separaci elektricky nabitých částic (iontů). Stejnosměrné elektrické pole vytváří hnací sílu procesu a iontově selektivní membrány fungují jako polopropustná separační bariéra. Proces elektrodialýzy probíhá v zařízení označovaném jako elektrodialyzér. Ten je tvořen stahovacími deskami s elektrodami, zdrojem elektrického napětí, čerpadly, zásobními nádržemi a nezbytnou měřicí a regulační technikou. Membránový svazek je složen z elektrod, mezi něž se vkládají iontově selektivní membrány a rozdělovače. Postupným skládáním membrán a rozdělovačů dochází k vytvoření diluátové a koncentrátové komory. Průmyslový elektrodialyzér zpravidla obsahuje až několik stovek komor. Volba konfigurace a provozního režimu elektrodialyzéru závisí především na složení zpracovávané suroviny a požadavcích na složení produktů^{1,2,3}.

Při vložení elektrického napětí na elektrody membránového svazku se kladně nabitě částice (kationty) pohybují směrem ke katodě a záporně nabitě částice (anionty) naopak migrují k anodě. Během migrace musí překonat selektivní bariéru ve formě iontově selektivních membrán. Ty, vzhledem ke své struktuře, umožňují průchod vždy pouze jednomu typu iontu. Kationtově selektivní membrány propouští kationty a zadržují anionty, zatímco aniontově selektivní membrány propouštějí anionty a zadržují kationty. Při správném uspořádání

membrán je produktem elektrodialýzy koncentrát s vyšší koncentrací separované iontové sloučeniny a diluát ochuzený o separované ionty. Detailní údaje o tomto procesu lze získat například v literatuře^{1,3,4}.

1.2 Základní provozní režimy elektrodialyzéru

Elektrodialýzu lze obecně provozovat v několika různých režimech. Běžně se setkáváme s třemi základními provozními režimy:

- vsádkový,
- kontinuální s recyklem (tzv. feed and bleed),
- kontinuální jednorůchodový (s obtokem).

V některých případech lze provozní režimy měnit i během procesu.⁴

1.2.1 Vsádkový provozní režim

Vsádkové zařízení pracuje přetržitě. Na začátku cyklu se zásobní nádrž naplní zpracovávanou směsí. Ta cirkuluje pomocí čerpadel membránovým modulem tak dlouho, až se dosáhne dostatečného stupně odsolení směsi. Poté se nádrž vyprázdní. Následně se vloží nový zpracovávaný roztok a proces se opakuje.

Tento režim provozování je prováděn především na menších membránových zařízeních, která mají nižší pořizovací náklady, ale jsou na druhé straně náročnější na obsluhu. Tento provozní režim tedy nachází uplatnění především při občasné zpracování menších množství roztoků solí.

1.2.2 Kontinuální režim s vnitřním recyklem

Tento provozní režim je v literatuře často nazýván také jako “feed and bleed”. Na počátku procesu se zásobní nádrž naplní zpracovávanou směsí. Stejně jako v případě vsádkového provozního režimu se směs cirkuluje pomocí čerpadel membránovým modulem tak dlouho, až se dosáhne požadovaného odsolení směsi. Poté se zapne dávkování zpracovávané směsi do cirkulujícího okruhu, a to v takové míře, aby celkové množství přiváděné soli bylo stejné jako množství soli zpracované membránovým modulem. Současně s dávkováním dochází také k částečnému odvodu zpracovaného roztoku z cirkulačního okruhu v takovém množství, aby byla udržena bilanční rovnováha rozpouštědla.

Tento provozní režim umožňuje zpracování větších množství zpracovávaných roztoků solí na menších zařízeních, přičemž náročnost obsluhy je menší než u vsádkového provozního režimu.

1.2.3 Kontinuální jednopřechodový režim

Jedná se o nepřetržitý provozní režim. Na rozdíl od předchozích dvou provozních režimů zde nedochází k cirkulaci zpracovávaného roztoku soli, tudíž není zapotřebí, aby součástí zařízení byly zásobní nádrže. Jedná se o proces, kdy zpracovávaný roztok soli projde přes membránový modul a jako výstup získáme roztok ochuzený o určité množství soli. Při tomto provozu se většinou setkáme s provozem v tzv. stupních. Stupněm se zde rozumí samotný elektrodialyzér, kdy několik za sebou zapojených zařízení tvoří jakousi kaskádu, v níž je výstup z předchozího zařízení nástřikem následujícího.

Toto uspořádání je poměrně náročné, vzhledem k pořizovacím nákladům. Avšak poměrně jednoduché s ohledem na regulaci a na údržbu během provozu, kdy například můžeme jeden elektrodialyzér odstavit obtokem, zatímco na zbývajících proces stále probíhá.

1.3 Typy membrán

Nejčastěji se membrána definuje jako tenká polopropustná bariéra umístěná mezi dvěma fázemi. Separční membrány lze rozdělovat dle různých hledisek do mnoha odlišných typových skupin. Obecně rozlišujeme, zda se jedná o membránu přírodní či syntetickou, homogenní, heterogenní, iontově selektivní, porézní či neporézní a s nábojem nebo bez náboje. Membrány se dají rozlišovat také podle základní struktury, kdy se jedná o symetrickou, asymetrickou popřípadě kompozitní membránu^{8,10}. Vzhledem k zaměření diplomové práce se dále zaměřím podrobněji na rozdělení iontově selektivních membrán na homogenní a heterogenní.

1.3.1 Homogenní iontově selektivní membrány

Homogenní iontově selektivní membrány je možno definovat jako membrány ve formě filmu, který je vyroben z polymerní matrice obsahující iontově výměnnou skupinu přímo ve své struktuře. Tyto membrány jsou tvořeny pouze iontově výměnným materiálem a neobsahují žádný inertní polymerní nosič. Díky tomu je v materiálu membrány vysoká koncentrace funkčních skupin, jejichž rozložení v celé membránové matrici je poměrně rovnoměrné. Pro zvýšení mechanické pevnosti mohou být v některých případech membránové folie vyztuženy

armující textilii. Tyto membrány lze vyrábět velmi tenké, což má mimo jiné za následek jejich velmi nízký elektrický odpor. Zároveň dosahují i velmi vysokých hodnoty premelektivty, a to i při velmi nízkých odporech. Též jejich selektivita vůči jednomocným iontům je velmi vysoká. Na druhou stranu u většiny typů homogenních membrán je nutné jejich uchovávání ve zbotnalém stavu, což komplikuje jejich skladování. U tohoto typu iontově selektivních membrán je nevýhodou i jejich nižší chemická odolnost. Jejich hlavní nevýhodou je pak vyšší pořizovací cena a technologická náročnost výroby^{7,8}.

1.3.2 Heterogenní iontově selektivní membrány

Heterogenní membrány mají komplikovanější strukturu, která je dána způsobem jejich přípravy. Základní komponentou pro přípravu membrány je jemně namletý prášek iontoměničce, který je smíchán a následně zpracováván s polymerním pojivem a případnými dalšími přísadami. Nejčastější způsoby výroby heterogenní iontově selektivní membrány je odlévání, lisování nebo pomocí extruze.

Při odlévání^{11,12,16,17} se několik hodin až dnů míchá směs tvořená převážně z iontoměničového prášku, pojiva (monomer), rozpouštědla a případných přísad. Směs se poté nalije do formy (skleněná) a několik hodin nechá na ultrazvuku. Ultrazvuk zajistí dokonalé rovnoměrné rozložení veškerých částic při polymeraci monomeru, sníží agregaci, sedimentaci a rychlost odpařování rozpouštědla, což má za následek dokonalejší řetězení vznikajícího polymeru. Vzniká rovnoměrnější struktura, díky níž je zajištěn snazší průchod náboje membránou. Dále se sníží množství defektů, jako jsou např. praskliny či trhliny mezi částicemi iontoměničové pryskyřice a pojivem. Takto vzniklá membrána většinou vykazuje vyšší selektivitu blížíci se homogenním membránám.^{11,12}

Při procesu odlévání je možné do směsi pro výrobu membrány přidat různé přísady, jako např. uhlíkové nanotrubičky¹¹, nanočástice Fe_2NiO_4 ¹², nanočástice Ag ¹⁶, aktivní uhlí¹⁸, popřípadě i jiná aditiva pro zlepšení některé z vlastností dané membrány. Zde autoři při zakomponování určitého množství přísady do struktury membrány docílili zvýšení toku daného iontu a snížení elektrického odporu membrány.

Lisování spočívá v rozmíchání iontoměničového prášku v polymerním pojivu a postupnému vylišování za zvýšeného tlaku a teploty do potřebného tvaru pomocí válců. Takto připravené membrány vykazují v celém svém objemu poněkud nerovnoměrnější distribuci iontoměničových skupin. Tento způsob výroby je zatížen relativně nízkými výrobními náklady, ale vzniklé membrány vykazují vyšší elektrický odpor.

Heterogenní iontově selektivní membrány mohou být také vyráběny pomocí extruze, kdy se nejčastěji zhomogenizovaná tavenina polymeru se všemi přísadami se pomocí rozdílů tlaků protlačuje přes speciálně tvarovanou trysku (velmi úzká a dlouhá štěrbinu). Takto vzniklá membrána je většinou přelísována (za zvýšené teploty) pomocí soustavy válců. Přelísování zajistí rovnoměrnější strukturu a povrch vzniklé membrány.

Lisování a extruze představují metodu, kterou lze poměrně snadno provozovat i v nepřetržitém provozu na rozdíl od odlévání.

Heterogenní membrány mají často ve struktuře vloženou jemnou plastovou síťku, která výrazně zlepšuje jejich mechanické vlastnosti, ale současně zvyšuje jejich nehomogenitu a elektrický odpor.

Procesy využívající heterogenní membrány vykazují ve srovnání s homogenními téměř vždy nižší účinnost procesu a vyšší elektrický odpor. Heterogenní membrány se ale přesto využívají. Pracuje se na vývoji nových typů, a to především z důvodu jejich podstatně nižší ceny a technologické nenáročnosti výrobního procesu.^{7,8} A také z důvodu vyšší mechanické a procesní houževnatosti produktu, kdy heterogenní iontově selektivní membrány často dokáží na rozdíl od homogenních pracovat s řádově vyšším znečištěním separovaného média, aniž by docházelo k jejich zanesení popřípadě jinému poškození.

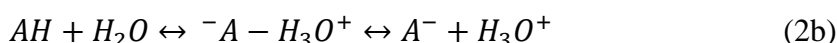
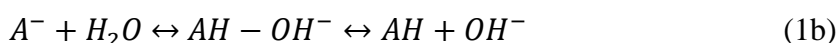
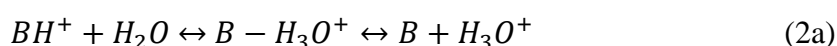
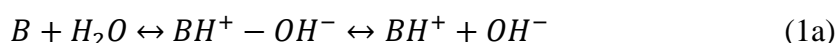
1.4 Bipolární membrány

Na úvod je důležité poznamenat, že díky jejím vlastnostem se na bipolární membránu (BPM) díváme spíše jako na reaktor s cíleným odvodem produktů, než jako na separační prvek. Bipolární membrány jsou iontově selektivní membrány, jejichž začlenění do systému elektrodialýzy podstatně rozšiřuje využitelnost tohoto procesu vzhledem k jejich schopnosti zvýšené disociace rozpouštědla v membránové mezivrstvě. Tyto membrány se skládají ze dvou vrstev. Jedna strana bipolární membrány je tvořena aniontově selektivní vrstvou (AEL) a na druhé straně je kationtově selektivní vrstva (CEL). Díky tomuto uspořádání je možné, aby se na velmi tenkém rozhraní těchto dvou vrstev vytvářelo elektrické pole o takové intenzitě, že v něm dochází ke zvýšené disociaci rozpouštědla přiváděného z okolního prostředí (nejčastěji vody). V literatuře jsou popsány dvě základní teorie, které vysvětlují proč ke zvýšené disociaci rozpouštědla dochází. První z teorií se nazývá druhý Wienův zákon (The Second Wien Effect (SWE)) a druhá chemický reakční model (Chemical Reaction Model (CRM)).

SWE popisuje vliv silného elektrického pole na disociační konstantu vody. Na základě rozdílu elektrických potenciálů mezi opačně nabitými iontově selektivními skupinami bipolární vrstvy

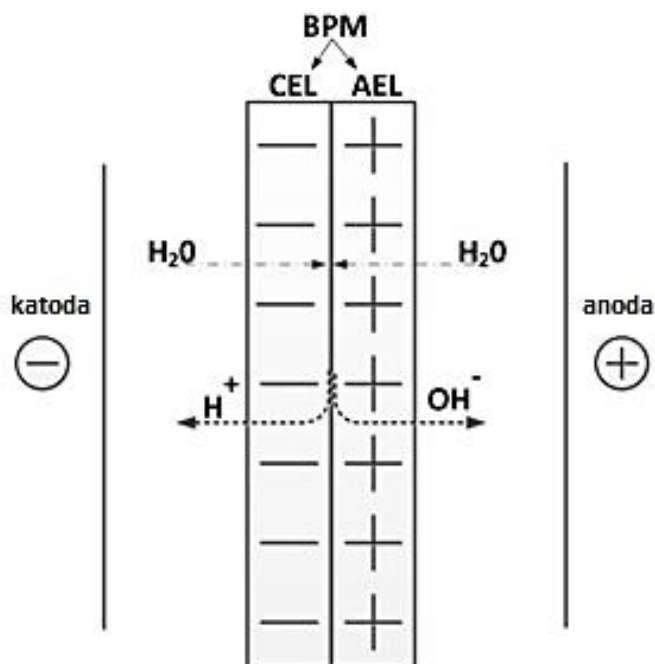
dojde k urychlení pohybu částic, které se nacházejí v prostoru mezi nimi, a posléze po jejich vzájemných kolizích k jejich rozštěpení. Aby byly splněny všechny podmínky tohoto mechanismu musí být tloušťka přechodové mezivrstvy mezi iontově selektivními vrstvami jen několik nm.^{9,15}

CRM teorie předpokládá, že zvýšená disociace rozpouštědla je výsledkem chemické reakce, při níž dochází k přenosu protonu mezi molekulou vody a funkčními skupinami v iontově selektivních vrstvách podle následujících reakcí (rovnice 1a až 2b).



Podrobnosti o těchto teoriích lze nalézt pomocí odkazů uvedených například v literatuře⁹. Disociace rozpouštědla může být podpořena také díky katalytické vrstvě, která se může nacházet na rozhraní iontově selektivních vrstev.^{1,2,3,4,9}

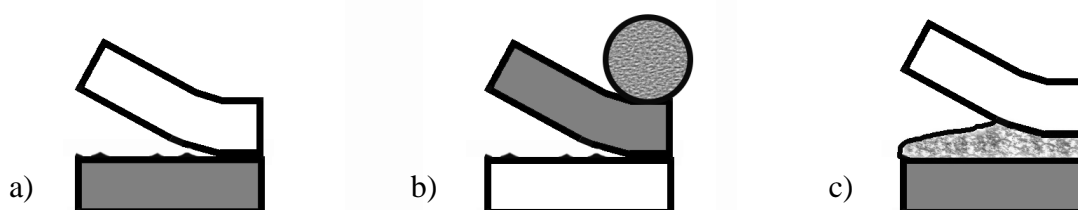
Celý tento proces je zjednodušeně znázorněn na obrázku 1.



Obrázek 1: Schéma funkce bipolární membrány (BPM je bipolární membrána, CEL je kationtově selektivní vrstva, AEL je aniontově selektivní vrstva)

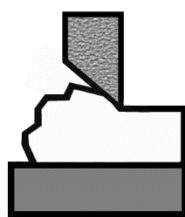
Bipolární membrány mohou být vyrobeny za pomoci několika různých metod. Každá metoda má svá specifika. To má za následek především vznik „jiné“ struktury mezifázové vrstvy. Bipolární membrány mohou být vyráběny laminováním, lisováním (za horka), lepením, odléváním, modifikací a ko-extruzí.¹³

Laminování, lisování a lepení jsou metody založené na spojení již vyrobených iontově selektivních vrstev. Schématické znázornění těchto metod je na obrázku 2.



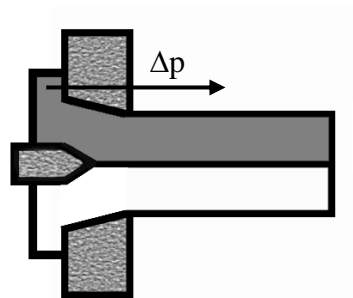
Obrázek 2: Schématické znázornění spojování monopolárních iontově selektivních vrstev za vzniku bipolární membrány a) spojení laminováním, b) spojení lisováním c) spojení pomocí lepidla (lepením). Převzato z literatury¹³

Další metodou přípravy je odlévání (viz obrázek 3), při kterém se na již zhotovenou monopolární vrstvu nanese rovnoměrně druhá vrstva ve formě taveniny, či ještě nezesíťovaného polymeru. Ta se vytvrzuje až po nanesení. Tento způsob nanášení nevyžaduje přítomnost pojiva pro přilnutí. To může mít za následek vznik mezivrstvy o celkově menší tloušťce, přičemž aktivní povrch této mezivrstvy je větší než v předchozích případech.



Obrázek 3: Schématické znázornění výroby bipolární membrány pomocí odlévání¹³

Metoda, při níž dochází ke vzniku bipolární membrány, kde se obě vrstvy vytvrzují a tvarují současně, je tzv. ko-extruze (viz obrázek 4). Zde se nejčastěji navzájem spojují dvě taveniny protlačováním přes speciálně tvarovanou trysku. Následovat mohou další operace jako např. přelísování, či jiné operace. Při tomto druhu výroby vzniká velmi pevné spojení ve kterém současně vzniká mezivrstva o velké ploše a malé šířce.



Obrázek 4: Schématické znázornění výroby bipolární membrány pomocí ko-extruze¹³

Poslední z běžných metod výroby bipolárních membrán je tzv. modifikací matrice. Na rozdíl od předešlých metod se jedná o práci pouze s jednou vrstvou, kde z jedné strany matrice jsou vloženy iontově-výměnné skupiny jedné polarity a z opačné strany druhé polarity. Při výrobě se na matrici z jedné strany provádí např. chlorsulfonace s hydrolyzou v zásaditěm prostředí (vznik kationtově selektivní vrstvy), a na druhé straně matrice se provádí chlorsulfonace s aminací za vzniku kvarterní amoniové soli (vznik aniontově selektivní vrstvy).¹⁴ Schématické znázornění vzniklé struktury bipolární membrány je znázorněno na obrázku 5.



Obrázek 5: Schématické znázornění vzniklé struktury bipolární membrány po procesu modifikace¹³

Dále se zejména pro zvýšení selektivity a účinnosti celého procesu zkoušejí různé další úpravy bipolární membrány. Jednou z možností je například modifikace tloušťky jedné či obou iontově selektivních vrstev. Další možností je vytvoření „vodních kanálků“ v těsné blízkosti rozhraní vrstev (viz obrázek 6), čímž zajistíme dostatečný přísun vody nezbytný pro tvorbu disociovaných iontů. Každá z těchto úprav do jisté míry zlepšuje/zhoršuje některé z vlastností membrán.¹³



Obrázek 6: Bipolární membrána s vloženými vodními kanály v kationtově selektivní vrstvě¹⁹

1.5 Elektrodialýza s bipolárními membránami

Elektrodialýza s bipolární membránou se provádí v zařízení zvaném elektrodialyzér. Toto zařízení se skládá ze zdroje stejnosměrného napětí, membránového modulu, čerpadel, a různých čidel a měřicích elementů, které zajišťují plynulou regulaci a kontrolu při provozu zařízení (např. na měření průtoků roztoků, měření hodnoty pH, regulace vkládaného napětí, proudu a jiné). Membránový modul se skládá z bipolárních membrán, monopolárních membrán a elektrod. Elektrodialýzu s bipolárními membránami jsme schopni provádět v přetržitém, polopřetržitém, či nepřetržitém provozu. Produkty takového provozování mohou být různé, ale běžně se setkáváme, že jako produkt získáváme kyselinu, louh a ochuzený roztok soli, který byl použit jako nástřik pro proces. Produkty se mohou lišit podle toho, jakým způsobem poskládáme membrány do membránového modulu. Dle pořadí, v jakém jsou membrány poskládány, rozlišujeme základní uspořádání membránových svazků na dvoukomorové, tříkomorové a čtyřkomorové.

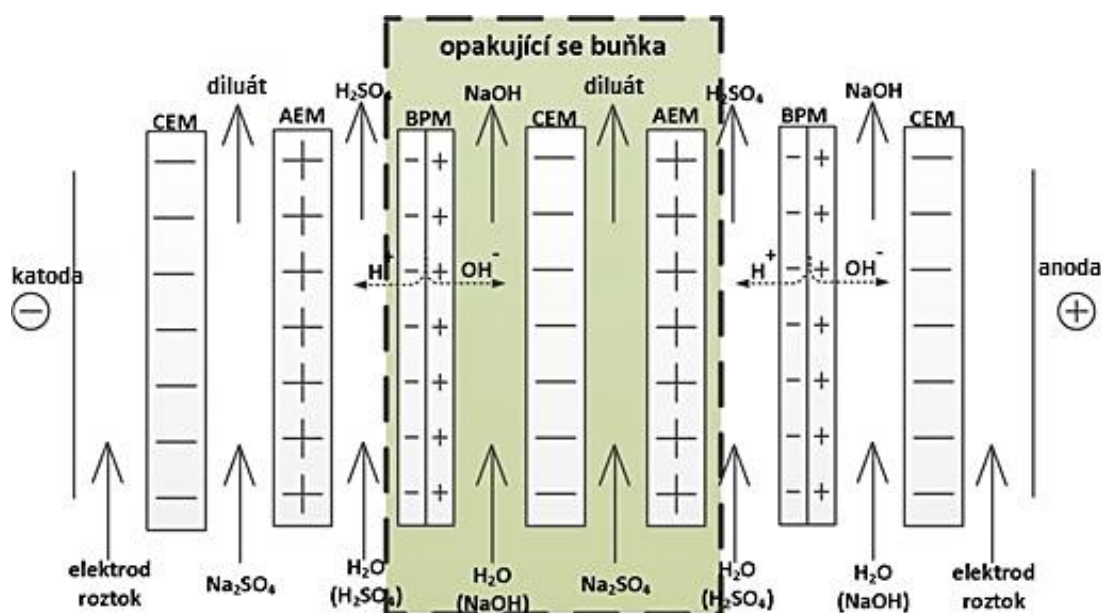
1.5.1 Uspořádání membrán v modulech

Podle požadavků na průběh a výstupní parametry produktů, je možné uspořádat membrány v elektrodialyzačním membránovém modulu do různých kombinací. Základní a zároveň i nejčastějším zapojení EDBPM svazku je tříkomorové uspořádání. Dále je možné se setkat s dvoukomorovým zapojením, nebo čtyřkomorovým zapojením, kdy je čtvrtá komora využita jako tzv. ochranná komora.^{1,2,3,4}

Jednotlivé druhy zapojení jsou znázorněny a popsány v následujícím textu.

1.5.1.1 Tříkomorové uspořádání

Nejčastěji se v technické praxi setkáváme s tříkomorovým uspořádáním membrán. Toto uspořádání elektrodialyzačního membránového modulu se skládá z bipolárních membrán, kationtově selektivních, aniontově selektivních membrán a elektrod. Schematicky je uspořádání znázorněno na obrázku 7.



Obrázek 7: Tříkomorové zapojení EDBPM (CEM je kationtově selektivní membrána, AEM je aniontově selektivní membrána, BPM je bipolární membrána, diluát je nástřík

Jako nástřík je zde přiváděn zpracovávaný roztok síranu sodného. V diluátové komoře dojde k rozdělení molekuly síranu sodného na sodné kationty a síranový aniont. Tyto ionty jsou následně transportovány přes strukturu opačně nabitých monopolárních membrán do příslušných komor membránového svazku. Tedy kationty jsou transportovány přes kationtově selektivní membránu směrem k záporně nabitě katodě do komor cirkulačního okruhu NaOH a anionty jsou transportovány přes aniontově selektivní membránu ke kladně nabitě anodě do komor cirkulačního okruhu H_2SO_4 . Paralelně s transportními jevy dochází k difúzi molekul vody do struktury bipolární membrány, v níž dochází k disociaci vody na vodíkový kation a hydroxylový anion. Takto vzniklé ionty jsou buďto zadrženy nebo transportovány příslušnou iontově selektivní vrstvou bipolární membrány k příslušné elektrodě. Dochází tedy k transportu vodíkových kationtů směrem ke katodě, tedy do komor kyselinového cirkulačního okruhu, a hydroxylového aniontu směrem k anodě, tedy do komor bazického cirkulačního okruhu. Díky tomuto uspořádání jsme schopni získat současně kyselinu a louh z příslušného roztoku soli. Na obrázku 7 je také vyznačena opakující se základní buňka. Tato buňka se pro každé uspořádání více či méně liší. Jedná se vlastně o pravidelně se opakující pořadí membrán. Zvýšením množství těchto buněk v modulu jsme schopni relativně jednoduše zvyšovat účinnou plochu membránového svazku, respektive membránového modulu.

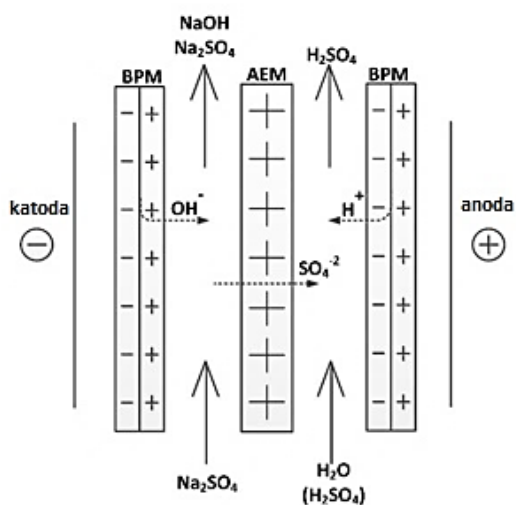
1.5.1.2 Dvoukomorové uspořádání

Dvoukomorové uspořádání membránového elektrodialyzačního modulu se skládá z bipolární membrány, monopolární membrány a elektrod. Při tomto uspořádání dochází k úspoře membrán a výsledný svazek má nižší elektrický odpor. Na druhé straně je výsledkem operace vždy jeden čistý proud (kyselina nebo louh), a druhý procesní proud zůstává znečištěn zbytky nástřikového síranu sodného.

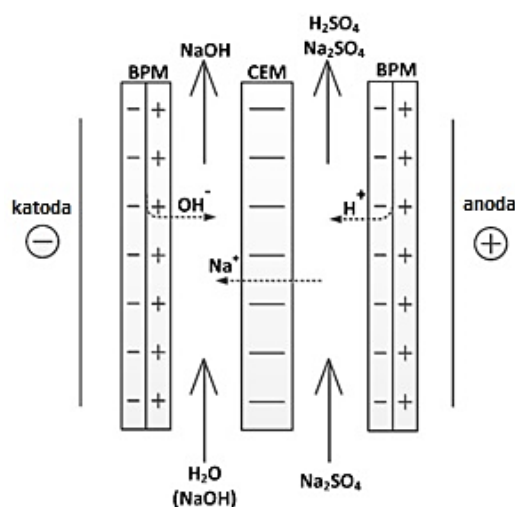
Když do modulu k bipolární membráně vložíme aniontově selektivní membránu, při procesu vzniká jako produkt kyselina, a jako druhý produkt vychází nezpracovaný roztok soli obsahující bázi. Pokud do modulu vložíme kationtově selektivní membránu, tak získáme jako produkt příslušnou bázi a nezpracovaný roztok soli obsahující kyselinu.

Dvoukomorového uspořádání se využívá v případě, kdy chceme jako produkt procesu získat pouze kyselinu nebo louh. Toto uspořádání nám umožní získat poměrně čistou chemikálii a díky absenci třetí komory docílíme snížení provozních nákladů, v množství vkládané elektrické energie na svazek, a nákladů spojených s čerpáním do chybějící komory.

Zmíněná uspořádání jsou znázorněna na obrázcích 8,9.



Obrázek 8: Dvoukomorové uspořádání s vloženou aniontově selektivní membránou (AEM je aniontově selektivní membrána, BPM je bipolární membrána)¹⁹



Obrázek 9: Dvoukomorové uspořádání s vloženou kationtově selektivní membránou (CEM je kationtově selektivní membrána, BPM je bipolární membrána)¹⁹

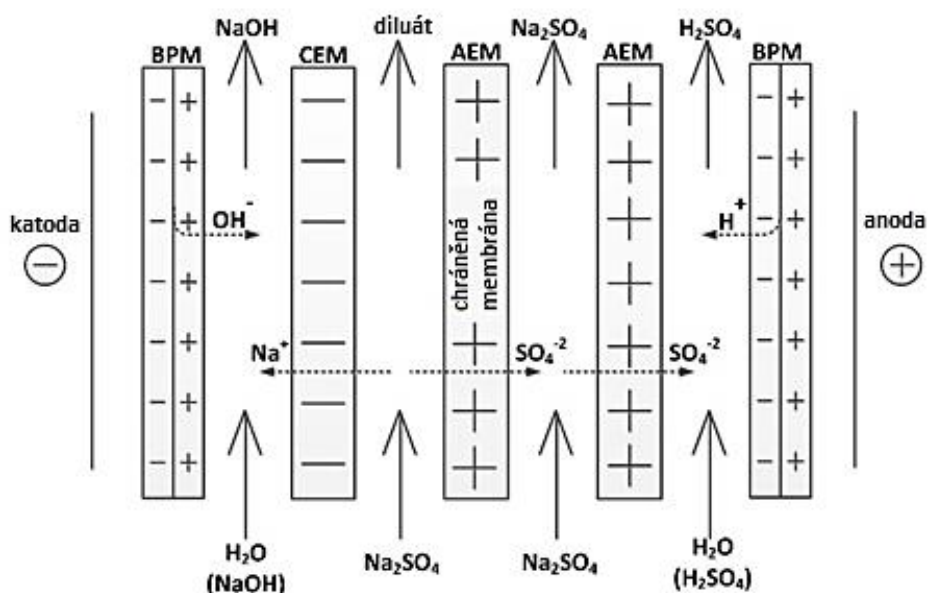
19

1.5.1.3 Čtyřkomorové uspořádání

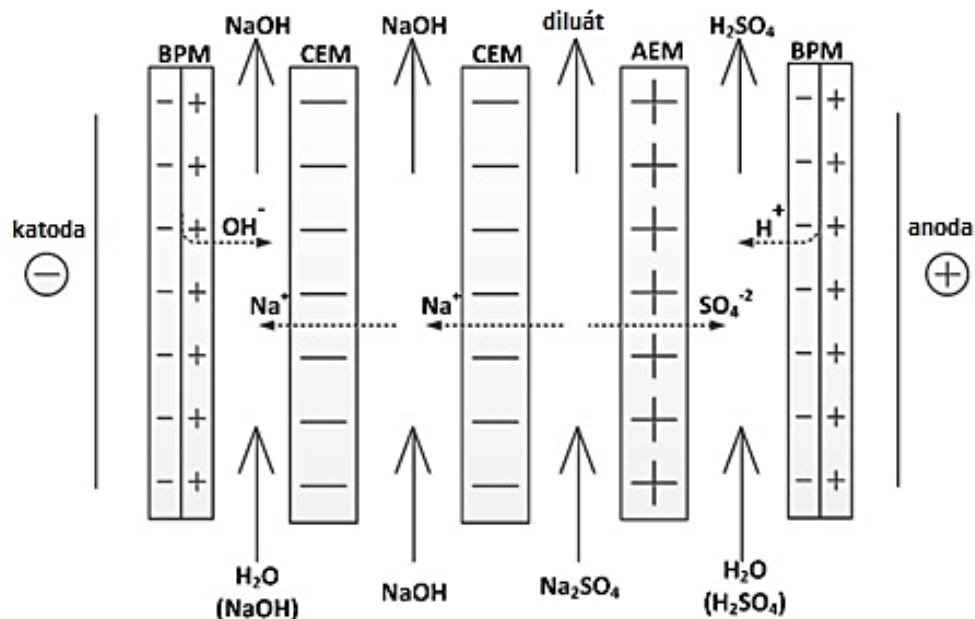
Jedná se o uspořádání, kde je do opakující se tříkomorové buňky přidána ještě jedna monopolární membrána. Takto je v modulu vytvořena tzv. ochranná komora, která snižuje míru znečištění příslušného produktu.

Zapojení s ochrannou komorou není zcela běžné, jelikož přidáním této ochranné komory zvyšujeme odpor celého membránového svazku. To má za následek potřebu vkládání většího množství elektrické energie a energie potřebné pro provoz čerpadla pro ochranný okruh.

Na následujících obrázcích je znázorněno zmiňované čtyřkomorové uspořádání. Pokud máme komoru s aniontově selektivní membránou (viz obrázek 10), získáme druhý okruh s danou solí a tím ochráníme vyznačenou aniontově selektivní membránu před kontaktem s kyselinou. Na druhou stranu, pokud máme ochranný okruh s kationtově selektivní membránou (viz obrázek 11), jsme schopni získat bázi o vyšší čistotě.¹⁹



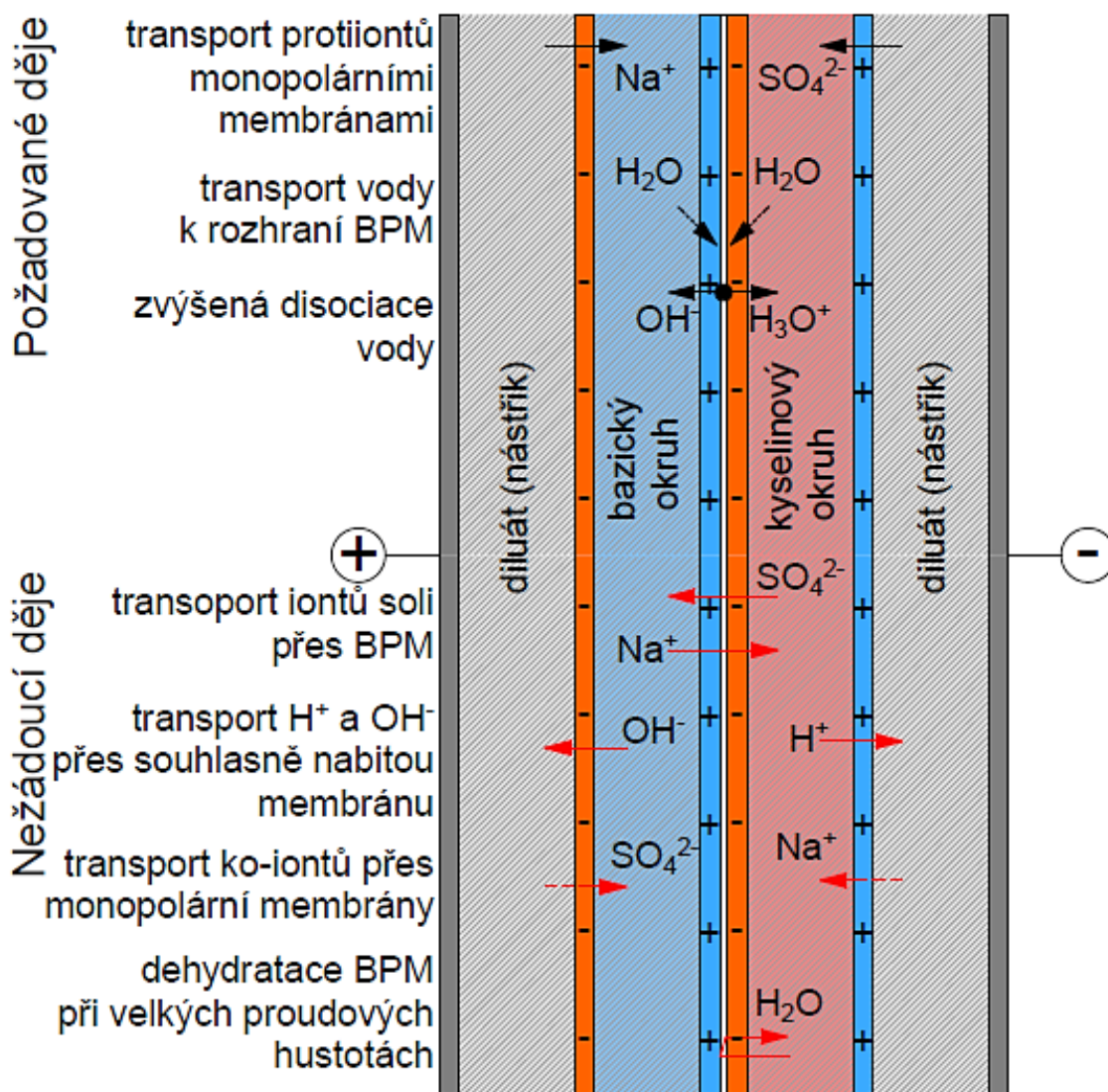
Obrázek 10: Tříkomorové uspořádání s AEM ochrannou komorou (CEM je kationtově selektivní membrána, AEM je aniontově selektivní membrána, BPM je bipolární membrána, diluát je nástřík)



Obrázek 11: Tříkomorové uspořádání s CEM ochrannou komorou (CEM je kationtově selektivní membrána, AEM je aniontově selektivní membrána, BPM je bipolární membrána, diluát je nástřík)

1.5.2 Proudová účinnost a selektivita při elektrodialýze s bipolární membránou

Během membránových procesů dochází k transportu složek přes makrostrukturu membrán. Intenzita transportu přes membránu je dána mechanismem transportu a také hnací silou, která daný transportní jev podporuje. Při elektrodialýze s bipolární membránou probíhá současně několik dějů. Tyto děje lze rozdělit na požadované a nežádoucí, tak jak je znázorněno na obrázku 12.



Obrázek 12: Schématické znázornění požadovaných a nežádoucích dějů při elektrodialýze s bipolární membránou

Mezi požadované děje zde patří především transport protiiontů přes příslušné monopolární membrány. Dále je zapotřebí dostatečně rychlé difúze molekul rozpouštědla (vody) na rozhraní v bipolární membráně. Také musí být dostatečně vysoká rychlost disociace molekul vody na H^+ a OH^- ionty. Přitom musí být zajištěn odvod vzniklých iontů z rozhraní příslušnou iontově selektivní vrstvou. Je nutno podotknout, že žádoucí děje jsou především podporovány hnací silou procesu, kterou je rozdíl elektrického potenciálu.

Na obrázku 12 jsou též znázorněny nežádoucí děje, které snižují jak selektivitu procesu, tak i jeho proudovou účinnost. Mezi nežádoucí děje patří zejména transport iontů soli přes bipolární membránu. Tento transport může být zapříčiněn například horší selektivitou některé

z iontově selektivních vrstev, danou nevhodně zvolenými funkčními skupinami, popřípadě nedostatečnou tloušťkou jedné nebo obou vrstev.

Dalším nežádoucím dějem, který může při procesu elektrodialýzy s bipolární membránou nastat, je transport H^+ a OH^- iontů přes souhlasně nabitou membránu. Tento jev je především výrazný v případě H^+ iontů, neboť tyto ionty vykazují vysokou mobilitu oproti ostatním iontům v systému.

Stejně jako u nežádoucího transportu H^+ (H_3O^+) a OH^- iontů souhlasně nabitými monopolárními membránami může dojít i k nežádoucímu transportu ko-iontů těmito membránami. Ve většině případů však tento transport ko-iontů bývá zanedbatelný, neboť probíhá pouze na základě koncentračních rozdílů, tj. difúze, a bývá tedy přítomen pouze při vysokých koncentracích produktů procesu.

Posledním zásadním nežádoucím dějem, se kterým se můžeme setkat při elektrodialýze s bipolární membránou, je tzv. „dehydratace“ bipolární membrány. Tento jev se může uplatňovat především při velkých proudových hustotách, kdy rychlost vzniku a odvodu iontů vody z rozhraní bipolární membrány je vyšší, než rychlost difúze molekul vody na rozhraní. S cílem potlačit tento jev už byly publikovány některé experimentální studie. Odpovídající úprava membrány je například znázorněna v kapitole 1.4. na obrázku 6.

1.5.2.1 Selektivita

Selektivita membránového procesu se vyjadřuje různými způsoby zejména v závislosti na typu použité membrány a hnací síle procesu. Selektivitu u tlakových membránových procesů, jinak označovanou jako dělicí schopnost membrány, je možno podle literatury³ kvantitativně vyjadřovat pomocí retenčního koeficientu R . Retenční koeficient je obecně definován podle následující rovnice:

$$R = \frac{c_1 - c_2}{c_1} = 1 - \frac{c_2}{c_1}, \quad (3)$$

kde c_1 je molární koncentrace rozpuštěné látky ve vstupní směsi (retentátu), c_2 je molární koncentrace rozpuštěné látky v permeátu. Alternativně lze koncentrace vyjadřovat i hmotnostní koncentrací (hmotnost dané složky připadající na jednotku objemu retentátu, respektive permeátu).

Tato definice ovšem nenalézá využití u elektromembránových procesů, jelikož předpokládá prostup rozpouštědla membránou a současné zadržení (retenci) většiny ostatních složek.

U elektromembránových procesů pracujeme se systémem, ve kterém je žádoucí rozpouštědlo přes membrány netransportovat. Žádoucí je transport protiontů pomocí odpovídající iontové selektivní membrány.

K vyjádření selektivity membrány při elektromembránových procesech je v některých případech využívána definice vycházející z tzv. převodových čísel. Převodová čísla, na rozdíl od předešlé definice, pracují s elektrolytem. Nejčastěji se můžeme setkat s používáním tzv. globálního převodového čísla \hat{t}_i . Definice globálního převodového čísla dává do poměru náboj přenesený danou složkou ku celkovému přenesenému náboji.⁴ Při vyjádření prostřednictvím proudu pak získáme vztah uvedený v rovnici (4).

$$\hat{t}_i = \frac{I_i}{I} \quad (4)$$

Kde I_i je proud nesený danou složkou a I je celkový proud. Výsledkem je tedy bezrozměrná veličina nabývající hodnot v intervalu 0-1.

Dalším způsobem, jak je možno vyjádřit selektivitu membrány je pomocí čistoty produktů, tj. hmotnostního zlomku produktu. Takto definovaná selektivita dává do poměru hmotnost žádoucího produktu, který prošel membránou, a celkovou hmotnost iontů požadovaného produktu navýšenou o hmotnost průchozích znečišťujících iontů. Opět obdržíme bezrozměrné číslo pohybující se v intervalu 0-1. Po vynásobení tohoto čísla stem získáme procentuální vyjádření této veličiny.

$$S_{(\%)} = \frac{m_i}{\sum m_i} \cdot 100 \quad (5)$$

Pro náš případ modelového roztoku elektrodialýzy s bipolární membránou uvažujeme výskyt pouze následujících sloučenin: Na_2SO_4 , NaOH a H_2SO_4 . Jsme tedy schopni určit selektivitu pro daný produkt, např. pro H_2SO_4 uvedené v rovnici (6).

$$S_{\text{H}_2\text{SO}_4(\%)} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{m_{\text{H}_2\text{SO}_4} + m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}} \cdot 100 \quad (6)$$

Podobně je tomu i v případě selektivity pro NaOH .

$$S_{\text{NaOH}(\%)} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{m_{\text{NaOH}} + m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}} \cdot 100 \quad (7)$$

Analogicky k rovnicím (6) a (7) lze pro popis selektivity využít vyjádření prostřednictvím molárního množství jednotlivých komponent.

Pro případ, kdy jako vstup či výstup máme směsi chemikálií, je určení selektivity poněkud složitější. Opět můžeme využít převodová čísla pro jednotlivé ionty obsažené v systému nebo vyjádření pomocí čistoty produktů.

Vzorek, který obsahuje současně řadu aniontů (například Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , PO_4^{3-}) i kationtů (například Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+}), vytváří při EDBPM směsi kyselin a louhů, jejichž znečištění bude závislé na míře transportu ko-iontů i protiontů monopolárními i bipolárními membránami. Prvním problémem je již stanovení složení všech procesních proudů. Pokud je toto složení známé, lze pro výpočet selektivity (čistoty produktů) takového systému využít následující vzorec, označený jako rovnice (8).

$$S_{\text{kyseliny}} = \left(1 - \frac{\sum c_{\text{kationt}} + \sum c_{\text{aniont}} \cdot \frac{\sum e_{\text{kationt}}}{e_{\text{H}^+} + \sum e_{\text{kationt}}}}{c_{\text{H}^+} + \sum c_{\text{kationt}} + \sum c_{\text{aniont}}} \right) \cdot 100 \quad (8)$$

Podobně můžeme vypočítat selektivitu pro zásadu.

$$S_{\text{báze}} = \left(1 - \frac{\sum c_{\text{aniont}} + \sum c_{\text{kationt}} \cdot \frac{\sum e_{\text{aniont}}}{e_{\text{OH}^-} + \sum e_{\text{kationt}}}}{c_{\text{OH}^-} + \sum c_{\text{kationt}} + \sum c_{\text{aniont}}} \right) \cdot 100 \quad (9)$$

Kde c vyjadřuje hmotnostní koncentraci daného iontu v g/l, a e označuje takzvaný ekvivalent, který jsme schopni vypočítat podle následujícího vzorce:

$$e = \frac{c}{M \cdot |z|}, \quad (10)$$

kde c je opět koncentrace vyjádřená v g/l, M je molekulová hmotnost v g/mol a $|z|$ označuje valenci daného iontu.

1.5.2.2 Rešerše literatury

V této části jsou shrnuty výsledky rešerše prací, které se zabývaly experimentálním i teoretickým studiem selektivity v systémech využívajících EDBPM. Při rešerši byl využit elektronický vyhledávací systém Univerzity Pardubice PRIMO a rozsáhlá citační databáze Web of Science. Oba vyhledávací nástroje zajišťují přístup k bibliografickým informacím včetně abstraktů a citací prací z mnoha světových vědeckých časopisů z nejrůznějších oborů.

Autoři²⁰ testovali EDBPM při použití BPM Neosepta BP-1 v kombinaci s monopórními membránami Neosepta AMX, CMX a FumaTech FAB a FKB. Navrhli model pro charakterizaci jednotlivých membrán ve svazku. Pro testování využívali komerční solanku o koncentraci cca 5M. Testy prokázaly, že bipolární membrána BP-1 při aplikaci proudových účinností nižších než 800 A/m^2 vykazuje zhruba 90% účinnost. Přičemž účinnosti anionselektivní a kationselektivní vrstvy bipolární membrány jsou srovnatelné. Dále bylo zjištěno, že selektivita aniontově selektivních membrán je nižší než kationtově selektivních membrán.

V literatuře²¹ pro své testování autoři využili membrány Neosepta: bipolární BP-1 a monopórní AMX a CMX. Modifikací povrchu BPM, resp. přidáním další příslušné velmi tenké iontově selektivní vrstvy na současnou vrstvu komerční membrány, autoři docílili snížení průniku ko-iontů soli přes bipolární membránu o 47 % oproti nemodifikované membráně.

V literatuře²² autoři zkoumali bipolární membrány od různých výrobců, typově označované jako BP-1, MB-3, AQ-6 a modifikovanou bipolární membránu WSI pomocí chronopotenciometrických měření. Z výsledků měření vyplývá, že membrány MB-3, AQ-6 a BP-1, vykazují v uvedeném pořadí rostoucí energetickou účinnost a s tím je také spojená jejich rostoucí selektivita. Membrána WSI vykazuje různé odezvy při měřeních, a to z důvodu toho, že iontově selektivní vrstvy nejsou trvale spojeny. Z provedených měření vyplývá, že chronopotenciometrie je vhodná metoda pro porovnávání transportních vlastností bipolárních membrán.

Literatura²³ je zaměřena na experimenty s 6-ti komerčně dostupnými bipolárními membránami FTBM1 a FTBM2 FuMA-Tech GmbH, WSI od WSI Technologies Inc., Neosepta BP-1 od Tokuyama Co., Aqualytics BP6 od Graver Water Company a komerční BM od Izd. NIITEKhIM. Svými experimenty autoři prokázali, že hlavní dva faktory vhodné pro stanovení účinnosti BPM jsou iontová selektivita a rychlost disociace vody. Tyto parametry je možné sledovat pomocí membránového potenciálu a volt-ampérových charakteristik. Ve své práci získali dobrou shodu mezi experimenty a teorií.

Autoři práce²⁴ studovali selektivitu bipolární membrány pomocí experimentů, kterými ověřovali nadefinované matematické modely. Autoři došli k závěrům, že selektivita bipolární membrány je závislá na složení a koncentracích roztoků na obou stranách membrány a na proudové hustotě, při které membrána pracuje. Zjistili, že při dosažení velkých proudových hustot dochází ke snížení selektivity bipolární membrány vůči transportu iontů znečišťujících látek. Dále uvádějí, že je možno nalézt optimální proudovou hustotu, při které je pro dané podmínky zajištěna vysoká účinnost procesu při současně malém průniku znečišťujících iontů. Důležitým zjištěním je také fakt, že při zvyšující se tloušťce jednotlivých iontově selektivních vrstev se výsledná selektivita bipolární membrány zvyšuje.

Podle literatury²⁵, stejně jako v případě²⁴, je znečištění, resp. nižší selektivita bipolární membrány závislá na koncentracích roztoků na obou stranách membrány a na proudové hustotě, při které je proces prováděn. Autoři porovnávají několik modelů pro definici selektivity bipolární membrány. Prokázali dobrou shodu těchto modelů s některými experimenty. Také uvádějí, že je možno využít model, který využívá mezní proudové hustoty. Po úpravě modelu pro bipolární membránu je možné předpovědět přibližné znečištění produktů. Ovšem zdůrazňují, že veškeré matematické modely uvedené v této literatuře počítají některé parametry regrese experimentálních dat, což omezuje jejich obecnou platnost.

Celkově lze konstatovat, že počet prací, které se zabývají selektivitou membrán při EDBPM procesu, je malý. Všechny práce vycházejí z experimentálního studia, na které v některých případech navazuje návrh teoretického, často regresního modelu. Experimentální výsledky ukazují, že selektivita monopolárních membrán je vysoká. Znečištění produktů je způsobeno nižší selektivitou vrstev bipolární membrány. Platnost navržených teoretických modelů je obvykle omezena na proměřovaný experimentální systém, ze kterého byly získány regresní parametry.

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Chemikálie

Pro přípravu pracovních roztoků a analytických činidel byly použity základní chemikálie shrnuté v tabulce 1. Dále byla použita demineralizovaná voda z centrálního rozvodu (FChT, Univerzita Pardubice), kterou lze charakterizovat maximální vodivostí 6 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Tabulka 1: Základní použité chemikálie

látka	čistota	výrobce
síran sodný	bezvodý čistý	Lach-Ner, s.r.o., ČR
hydroxid sodný	p.a.	PENTA s.r.o. Ing. Petr Švec, ČR
kyselina sírová 96%	p.a.	PENTA s.r.o. Ing. Petr Švec, ČR
kyselina octová 99%	p.a.	PENTA s.r.o. Ing. Petr Švec, ČR
ethanol	denaturovaný benzínem	TTD.a.s., ČR
dusičnan olovnatý	p.a.	PENTA s.r.o. Ing. Petr Švec, ČR
dithizon (difenylthiokarbazon)	p.a.	Lach-Ner, s.r.o., ČR
aceton technický	technický	PENTA s.r.o. Ing. Petr Švec, ČR

2.2 Membrány

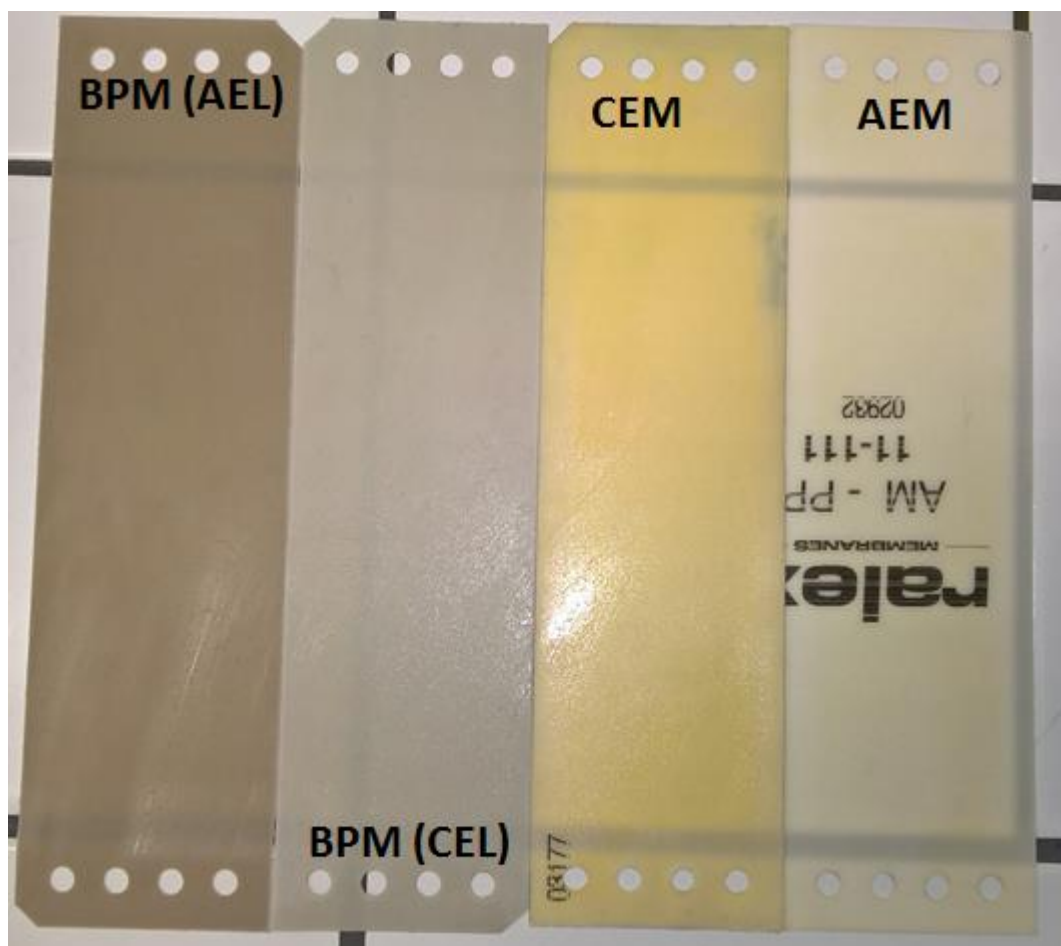
Při experimentech byly používány plošné iontově selektivní membrány pro laboratorní deskový modul EDBM-Z (Membrain, s.r.o., ČR) s rozměrem aktivní plochy 4x16 cm. Jednalo se o heterogenní monopólní membrány, heterogenní bipolární membrány a homogenní bipolární membrány.

Použité heterogenní kationtově selektivní membrány jsou jejich výrobcem (firma MEGA a.s., ČR) označovány jako RALEX[®] CM(H)-PP. Ve struktuře těchto membrán je polypropylénová (PP) síťka, která zlepšuje jejich mechanické vlastnosti. Aby došlo k vzájemnému odlišení membrán v použitém experimentálním zařízení, jsou CEM membrány označeny pomocí odstřiženého rohu (viz obrázek 13). Tím se zabrání zejména záměně s ostatními typy membrán při skládání membránového svazku. Základní vlastnosti membrány jsou shrnuty v produktovém listu, který je přílohou 1 této práce.

Heterogenní aniontově selektivní membrány jsou výrobcem (MEGA a.s., ČR) označeny jako RALEX[®] AM(H)-PP. Ve struktuře těchto membrán je také zabudována PP síťka.

V laboratorním svazku tyto membrány nemají označení v podobě odstříženého rohu (viz. obrázek 13). Základní vlastnosti membrány jsou shrnuty v produktovém listu, který je přílohou 2 této práce.

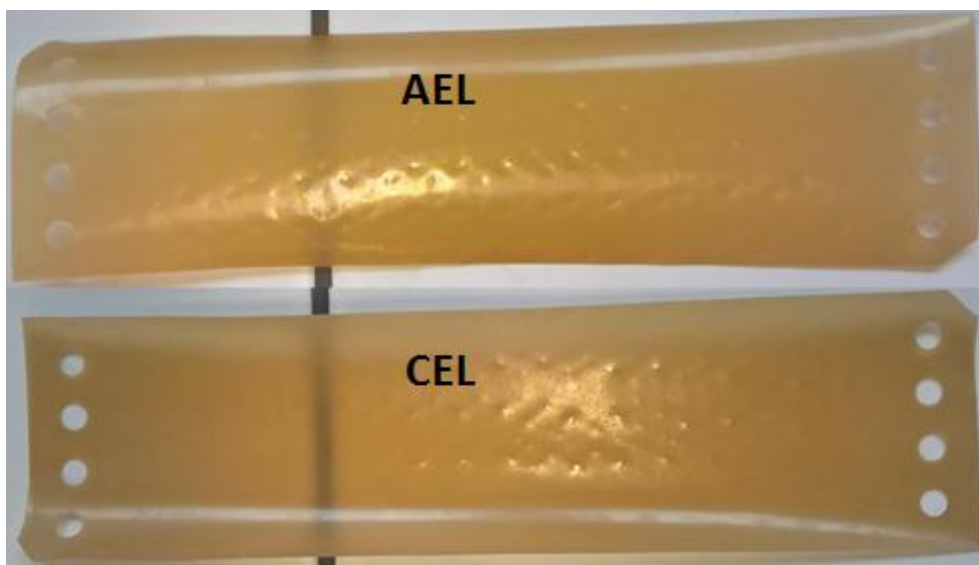
Vývojové heterogenní bipolární membrány (výrobce firma MemBrain s.r.o., ČR) jsou v této práci označovány jako RALEX[®] BM3.1. Membrány nemají ve své struktuře zabudovanou žádnou síťku, která by zlepšovala jejich mechanické vlastnosti. Bipolární membrány jsou označeny dvěma odstříženými rohy. Pokud se díváme na bipolární membránu položenou na výšku a je odstříhnut pravý horní roh a levý spodní roh, tak je vrchní stranou aniontově selektivní vrstva (zajišťující transport OH⁻ iontů). Pokud je odstřížen levý horní a pravý dolní roh, tak se díváme na kationtově selektivní vrstvu membrány (transportující H⁺ ionty) (viz obrázek 13). Pro usnadnění práce s vývojovou bipolární membránou RALEX[®] BM3.1. výrobce barevně odlišuje kationtově a aniontově selektivní vrstvu. Aniontově selektivní vrstva má podstatně tmavší barvu díky přidání uhlíkové příměsi do této vrstvy.



Obrázek 13: Fotografie použitých heterogenních membrán (CEM je kationtově selektivní membrána, AEM je aniontově selektivní membrána, BPM je vývojová bipolární membrána) Bipolární membrána je vyfocena z obou stran. (AEL je aniontově selektivní vrstva, CEL je kationtově selektivní vrstva)

Základní vlastnosti vývojové membrány RALEX[®] BM3.1. jsou podobné vlastnostem RALEX[®] BM3.0., které jsou uvedeny v produktovém listu v příloze 3 této práce.

Použité homogenní bipolární membrány vyrábí firma Fumatech BWT GmbH, Německo pod názvem FUMASEP[®] FBM. Pro použití v membránovém svazku byly tyto membrány označeny stejným způsobem jako heterogenní bipolární membrány pomocí odštířených rohů. Na obrázku 14 je znázorněna fotografie zmiňované homogenní bipolární membrány. Na rozdíl od testované heterogenní bipolární membrány není kationtově a aniontově selektivní vrstva barevně rozlišena, tudíž se zde pro orientaci využívají pouze odštířené rohy membrán.



Obrázek 14: Fotografie homogenní bipolární membrány FUMASEP[®] FBM (AEL je aniontově selektivní vrstva, CEL je kationtově selektivní vrstva)

Základní vlastnosti membrány jsou shrnuty v produktovém listu, který je přílohou 4 této práce.

2.3 Membránový svazek

Membránový svazek se skládá z elektrod, ze samotných membrán, mezi nimi vložených rozdělovačů, a v našem případě navíc z PET folií, které vkládáme z obou stran bipolárních membrán, jako mechanickou a těsnící oporu.

Membránový svazek byl zabudován do deskového membránového modulu, typ EDBM-Z, který je standardní součástí experimentální laboratorní jednotky UNIT EDR-Z_FULL_v3 (Membrain s.r.o., ČR). Ve svazku probíhá působením elektrického proudu vlastní separační

(popřípadě rozkladný) proces. Ve svazku jsou použity titan-platinové elektrody a dále pak polypropylenové rozdělovače o tloušťce 0,8 mm a iontově selektivní membrány.

Pro měření bylo využito tříkomorové zapojení, kde pracujeme se čtyřmi cirkulačními okruhy. Tyto okruhy se označují jako D (nástřík), E (elektrodový roztok), C1 (kyselinový okruh) a C2 (bazický okruh).

Před samotným sestavením membránového svazku byly v souladu s pokyny výrobce nejprve membrány nechány 30 minut nabobtnat ve vodném roztoku Na_2SO_4 (o koncentraci 20 g/l). Dále byl proveden test těsnosti svazku z důvodu zjištění případných přetoků mezi jednotlivými komorami, například kvůli nedokonalému sestavení membránového svazku. Při tomto testu výrobce předepisuje⁶ (například SOP č. T004) určité podmínky a chemikálie. U svazku velikosti „Z“, s kterým pracujeme, stačí dle výrobce níže popsaná ekvilibrace.

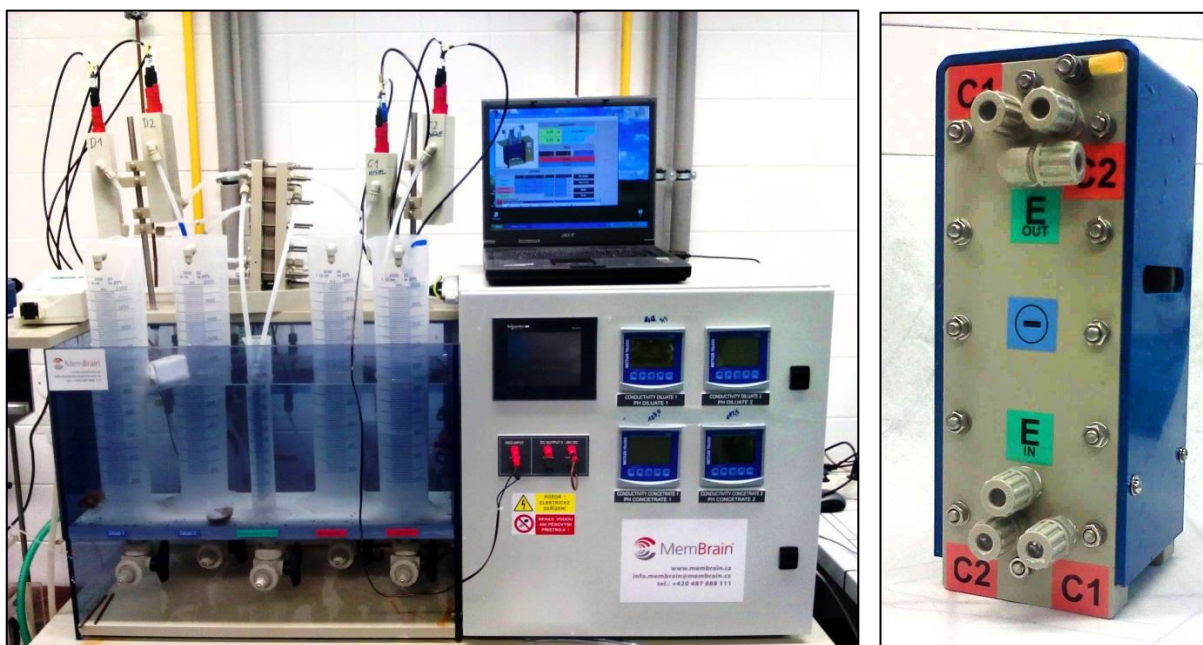
2.4 Membránové zařízení

Experimenty byly prováděny na laboratorní elektrodialyzační jednotce UNIT EDR-Z_FULL_v3 od společnosti MemBrain s.r.o, ČR. Je to multifunkční zařízení, které slouží pro studium a testování různých typů elektrodialýzy, včetně elektrodialýzy s bipolárními membránami.

Jednotka zobrazená na obrázku 15 se skládá z několika základních částí:

- a) membránový svazek typu EDBM-Z (viz obrázek 15) obsahující aniontově a kationtově selektivní membrány RALEX a vývojovou bipolární membránu RALEX[®] BM3.1. popřípadě bipolární membránu FUMASEP[®] FBM,
- b) zásobníky nástříku, produktů a elektrodového roztoku (materiál PP),
- c) bezucpávková odstředivá čerpadla řady NH-50PX-Z-D (PAN WORLD MAGNET PUMP) o regulovaném výkonu od 0 do 100 l/h, PP
- d) spojovací potrubí a hadičky, PP, PE,
- e) měření a regulace: průtokoměry (digitální Signet 2507), vodivostní, pH a teplotní čidla (Mettler Toledo), včetně software pro kontinuální záznam a ovládání změn měřených veličin v čase (SCADA/HMI systému Realiance 4),
- f) elektrorozvaděč s ovládacím panelem a zdrojem stejnosměrného napětí (maximálně 30V a proud 3A).

Jednotku lze provozovat v režimu konstantního napětí, konstantního proudu, nebo v kombinaci těchto režimů. Hodnoty proudu a napětí DC zdroje jsou průběžně zobrazovány a ukládány. Přitom pro proud a napětí lze na zařízení nastavit limitní hodnoty, které nesmí být při provozu překročeny. Membránovým svazkem dále prochází několik (až 5) samostatných cirkulačních (hydraulických) okruhů, kterými proudí nástřiky, produkty a elektrodotový roztok. Každý okruh se skládá ze zásobníku, třicestného ventilu, čerpadla a průtokoměru. Součástí okruhů nástřiků a produktů jsou navíc jímký pro umístění vodivostních a pH čidel. Zásobníky jsou umístěny v plastové nádrži, kterou protéká temperační medium. Třicestné ventily slouží jak pro vypouštění pracovních roztoků, tak i pro případné připojení dalších externích nádrží. Jednotku lze ovládat buď přímo pomocí dotykového displeje, nebo vzdáleně přes PC připojený k síti. Formát ukládaných dat je kompatibilní s MS Excel.



Obrázek 15 Fotografie laboratorní elektrodialyzační jednotky UNIT EDR-Z_FULL_v3 a membránového svazku EDBM-Z (v pravé části)

Nastavení zařízení může proběhnout dvěma způsoby, a to přímo na zařízení UNIT EDR-Z_FULL_v3 pomocí dotykového displeje, nebo pomocí software poskytnutého k danému přístroji, který je nainstalovaný v počítači, který je propojen s zařízením. Nastavení probíhá pomocí jednoduchého a přehledného rozhraní, kdy postupně nastavujeme průtoky v jednotlivých cirkulačních okruzích, maximální napětí a proud. Je zde možnost také jiných nastavení, např. měření na pozitiv/negativ. Díky softwaru jsme schopni spustit záznam měření

pomocí tlačítka start/stop logger. Nastavované a sledované hodnoty jsou uvedeny níže v textu v postupu ekvilibrace a vlastním elektrickém testu.

2.5 Vsádkový test dle standardního operačního postupu SOP T004

Celý operační postup SOP T004 je k nahlédnutí jako příloha 5 této práce.

2.5.1 Vytěsnění iontů z membrán v modulu - ekvilibrace

Vytěsnění iontů z membrán a nasycení membrán ionty Na^+ , H^+ , SO_4^{2-} a OH^- je důležité pro zajištění reprodukovatelnosti elektrického testu. Tento proces dodavatel zařízení taktéž označuje v SOP T004 jako ekvilibrace.

Při ekvilibraci pro moduly typu EDBM-Z 3x5 (5 tripletů) se testovaný membránový modul (složený z 5ti tripletů) typu EDBM-Z připojí k jednotce UNIT EDR-Z_FULL_v3. Plocha pod modulem se vytře do sucha. Připravené roztoky dle následující tabulky 2 se přelijí do interních nádrží. Zapne se termostat, který udržuje během celého procesu konstantní teplotu na hodnotě 25°C. Objemové průtoky cirkulujících roztoků jsou udržovány na hodnotách uvedených taktéž v následující v tabulce 2.

Tabulka 2: Vstupní parametry jednotlivých procesních proudů a rozmezí změny objemu po ekvilibraci dle SOP T004

cirkulační okruh	konduktivita [mS/cm]	hmotnost [kg]	objemový průtok [l/hod]	změna objemu po ekvilibraci [ml]
síran sodný (D1)	21,1 až 21,6	0,5	40	-40 až -15
kyselina sírová (C1)	27,05 až 28,15	0,4	40	-10 až +15
hydroxid sodný (C2)	27,05 až 28,15	0,4	40	+5 až +35
elektrodový roztok (E)	21,1 až 21,6	0,25	50	-20 až +20

Uvedené vodivosti jsou při laboratorní teplotě 25°C

Dále se zapne zdroj elektrického stejnosměrného proudu s předem nastavenými limitními hodnotami uvedenými v následující tabulce 3.

Tabulka 3: Limitní hodnoty napětí a proudu (dle SOP T004)

limit napětí [V]	15 (mezi Pt drátky E komor)
limit proudu [A]	3,2

Po 1 minutě se zaznamená výška hladiny všech roztoků a po 30 min se nechají vyměňovat ionty. Během testu se sledují úkapy ze svazku (test těsnosti a správného složení svazku). Pokud dochází k úkapům, je nutno svazek dotáhnout, popřípadě celý přeskládat.

Výška hladin všech vzorků se opět zaznamená 1 minutu před ukončením testu. Ekvilibrace proběhla správně, pokud výsledné porovnání hladin z první a poslední minuty testu je v mezích určených v tabulce 2.

2.5.2 Elektrický test modulu

Nastavení zařízení, chemikálie a množství chemikálií jsou stejné jako při ekvilibraci. Rozdílné je to, že není potřeba zaznamenávat výšku hladin na začátku a konci testu. Test je ukončen po odsolení vstupního roztoku D1 na hodnotu 2 mS/cm. V tento moment se odeberou vzorky k analýze a zaznamená se čas potřebný k odsolení roztoku.

Operační postup udává, že test by neměl trvat déle než 60 minut. Z naměřených dat a odebraných vzorků lze změřit koncentrace vzniklé kyseliny a louhu, i jejich čistoty. Také je možno spočítat proudovou účinnost, spotřebu energie, či intenzitu toku síranu sodného přes iontově selektivní membrány.

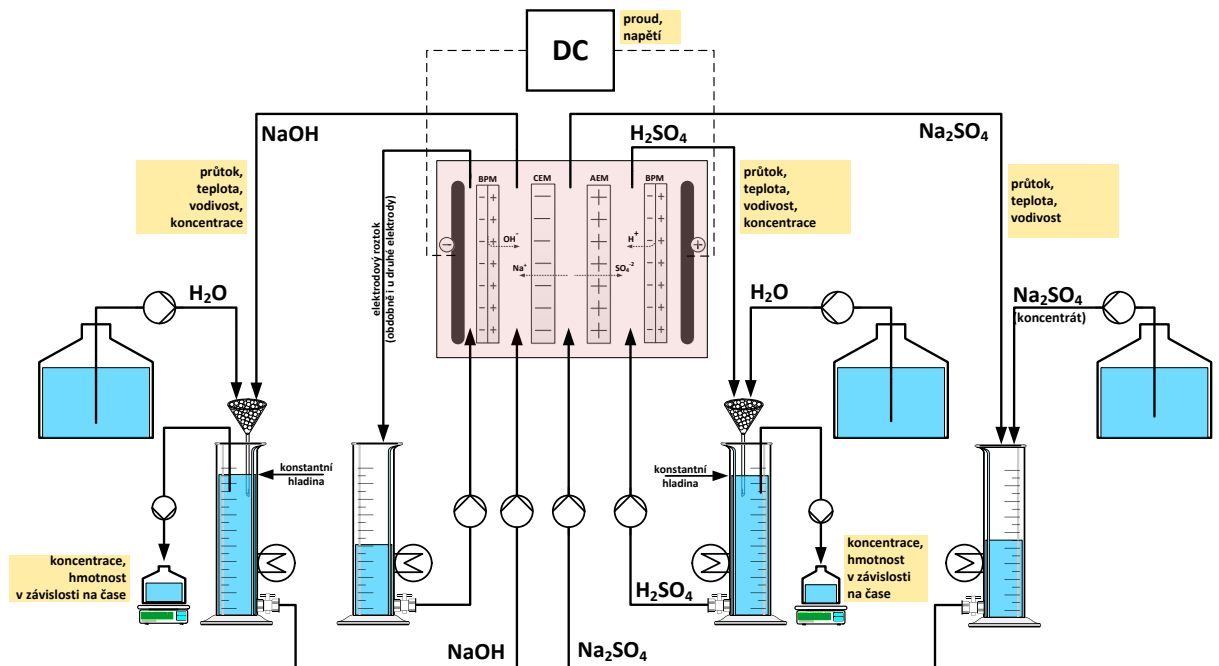
2.5.3 Přetokový test

Test slouží ke kontrole těsnosti svazku, buď bezprostředně po složení modulu nebo v případech problematické ekvibrace, či nesrovnalostech při elektrickém testu.

Při tomto testu se modul nejprve zaplní demineralizovanou vodou. Poté se zapne cirkulační čerpadlo v testovaném okruhu a kapalina se nechá 5 minut cirkulovat, přičemž ostatní okruhy jsou otevřené do atmosféry (odpojené). Během tohoto testu sledujeme, zda z některého z otevřených okruhů nevytéká (nekape) cirkulační kapalina, v našem případě demineralizovaná voda. Takto se postupuje u všech okruhů ve svazku (pro náš případ E, D1, C1, C2). Pokud při žádném z testů nedochází k odkapu, lze takový svazek považovat za správně složený a využít jej k dalšímu testování.

2.6 Systém s vnitřním recyklem (feed and bleed)

Základní uspořádání měřicí aparatury je patrné z obrázku 16. Membránový svazek je tvořen CEM, AEM a BPM membránami v pořadí, které odpovídá tříkomorovému uspořádání. Před skládáním byly membrány ponechány cca 30 minut v roztoku Na_2SO_4 o koncentraci 20 g/l. Při skládání byly z obou stran těsnících ploch bipolární membrány vloženy (mezi rozdělovač a BPM) tenké PET folie.



Obrázek 16: Uspořádání experimentálního zařízení při „feed and bleed“ experimentech. Byl použit tříkomorový svazek (AEM je aniontově selektivní membrána, CEM je kationtově selektivní membrána, BPM je bipolární membrána)

Tento proces může být omezen hodnotou maximálního napětí, popřípadě protékajícího proudu. S ohledem na konstrukci a uspořádání zařízení byla maximální výše napětí nastavena na hodnotu 13,3 V mezi Pt drátky. Testování probíhalo na 4 buňkách v membránovém modulu. Hodnota proudu je závislá na okamžitém odporu celého membránového modulu při vloženém napětí.

Tabulka 4: Vstupní a procesní parametry roztoků vložených do cirkulačních okruhů

označení	hmotnost m [kg]	vstupní koncentrace c [g/l]	cirkulační průtok V [l/hod]	udržovaná vodivost [mS/cm]
D1	0,4	20	40	13
C1	0,4	20	40	75
C2	0,4	40	40	185
E	0,25	20	40	--

Testy probíhaly tak, že byly nastaveny výše uvedené parametry průtoků a maximálního napětí, které bylo nastaveno na $U = 13,3V$ mezi Pt drátky, a maximální proud byl nastaven na $I = 5 A$. Přístroj byl zapnut a jakmile vodivosti produktů a zpracovávaného roztoku dosáhly hodnot uvedených v tabulce 4, byla zapnuta dávkovací čerpadla. V případě nástřiku se dočerpával vodný roztok Na_2SO_4 o koncentraci $c = 100 g/l$, a v případě okruhů C1 a C2 se dočerpávala demineralizovaná voda. Takto bylo docíleno konstantních hodnot vodivosti všech tří cirkulačních okruhů. Během procesu byly odebírány vzorky pro zjištění průběhu koncentrací. Po ukončení testu se proces dal vyhodnotit pomocí čistot a koncentrací produktů, a také pomocí celkového množství vzniklých produktů.

2.7 Analýza vzorků

Jelikož hlavními ukazateli při testování membrán jsou kvalita a kvantita zpracování vstupujícího roztoku a vystupujících produktů, je nutno nějak tyto ukazatele kvantifikovat. Kvalitu daných membrán jsme tedy schopni posoudit na základě analýz vzorků produktů. U těchto produktů sledujeme především koncentraci a čistotu. Vzhledem k tomu, že jako produkty z prováděných testů vystupují H_2SO_4 a $NaOH$, je zjištění koncentrace velmi jednoduché pomocí běžných acidobazických titrací. Znečištění těchto produktů jsme schopni zjistit pomocí stanovení obsahu SO_4^{2-} / Na^+ . Metody využití k těmto stanovením jsou popsány níže v textu.

2.7.1 Stanovení koncentrace H₂SO₄

Stanovení probíhá běžnou acidobazickou titrací pomocí odměrného roztoku NaOH. Na stanovení se napipetuje určité množství vzorku a doplní vodou. Po vložení míchadla se vzorek titruje pomocí automatického titrátoru TitroLine[®] 7000, který vyhodnotí bod ekvivalence. Z displeje se odečte příslušná spotřeba titračního činidla. Některá získaná data a výpočty jsou shrnuty v excelovém souboru v příloze 6.

2.7.2 Stanovení koncentrace NaOH

Stanovení probíhá obdobně jako u dříve zmiňovaného stanovení kyseliny sírové, s tím rozdílem, že se titruje odměrným roztokem HCl na automatickém titrátoru TitroLine alpha.

2.7.3 Stanovení míry znečištění produktů

Vzhledem k tomu, že při testování dochází k ustavení rovnováhy, lze předpokládat, že vzniklé produkty jsou více či méně znečištěny. Vzhledem k poměrně velké náročnosti a pracnosti při stanovení Na⁺, je míra znečištění stanovována pomocí obsahu SO₄²⁻ ve vzorku. Pro stanovení obsahu síranů byla nejprve využita titrační metoda, která je schopna poměrně rychle a jednoduše poskytnout relativně přesný výsledek. Později byla využita metoda ICP-OES a to především pro vzorky z dlouhodobého testování.

2.7.3.1 Stanovení síranů pomocí titrace Pb(NO₃)₂

Do kádinky 50 ml se vloží míchadlo, odpipetuje se dané množství vzorku a v uvedeném pořadí se postupně upraví reakční prostředí. Jako první se přidá 5 ml 3M roztoku kyseliny octové, poté se přidá 20 ml ethanolu a nakonec 2 ml roztoku dithozinu (tashiro) v acetonu (0,1 g dithizonu rozpuštěný v 100 ml acetonu). Ihned po přidání všech chemikálií se za intenzivního míchání titruje 0,02M roztokem Pb(NO₃)₂ z modrofialového do růžového zbarvení (při dobrém osvětlení s oranžovým nádechem) stálého minimálně 2 sec. Barevný přechod při titraci, kdy dochází současně k vylučování sraženiny, je obtížněji indikovatelný.

2.7.3.2 Stanovení síry a sodíku pomocí ICP-OES

Alternativně byla při stanovení znečištění vzorků získaných z dlouhodobých testů, využita metoda ICP-OES. Měření byla prováděna na specializovaném pracovišti Univerzity Pardubice. Výsledek měření pomocí ICP poskytl obsah celkové síry ve vzorku, který se snadno přepočítá na obsah síranů. Pomocí ICP byl získán i obsah Na⁺.

3 VÝSLEDKY EXPERIMENTŮ A JEJICH DISKUZE

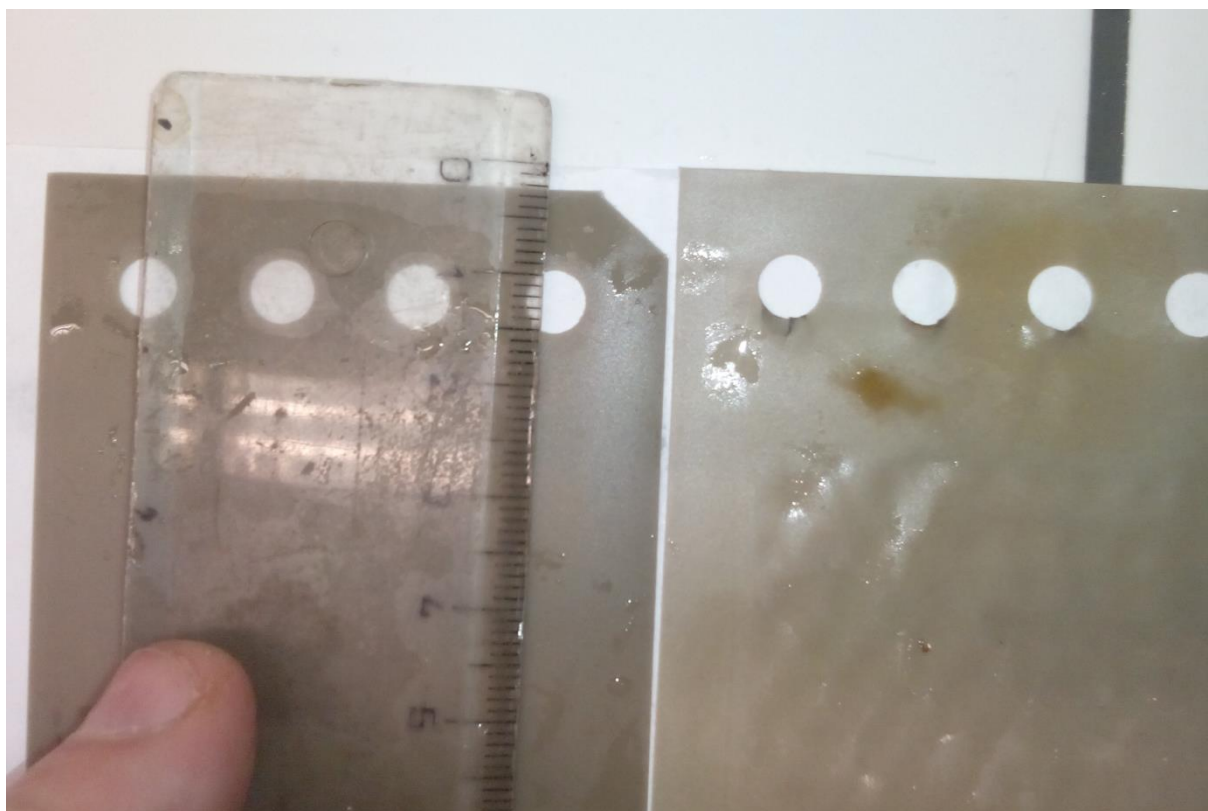
V první části této kapitoly jsou shrnuty a diskutovány výsledky měření, které byly věnovány určení reprodukovatelnosti (opakovatelnosti) a stability provozu membránového modulu EDBM-Z při vsádkových experimentech. V druhé části jsou pak diskutovány výsledky experimentů zaměřených na ověření možnosti využití tříkomorového laboratorního membránového svazku provozovaného v neustáleném (vsádkovém) a ustáleném („feed and bleed“) módu pro testování EDBPM procesu a zejména pro odhad čistoty produktů, tj. selektivity procesu.

3.1 Funkce membránového svazku při opakovaných vsádkových experimentech

K experimentům byl použit tříkomorový svazek skládající se z bipolární membrány RALEX[®] BM3.1 a heterogenních monopolárních membrán a dále tříkomorový svazek tvořený homogenní bipolární membránou FUMASEP[®] FBM v kombinaci s heterogenními monopolárními membránami. S prvním uspořádáním bylo celkem provedeno 57 měření a s nimi spojené ekvilibrace na 3 membránových svazcích. S druhým uspořádáním bylo provedeno 9 měření a 2 ekvilibrace. Testy byly prováděny ve vsádkovém módu EDBPM na laboratorním zařízení a jejich výsledky byly porovnávány s doporučenými standardními hodnotami. Měření výkonových charakteristik předcházela hydraulická kontrola vnější i vnitřní těsnosti modulu a homogenity jeho uspořádání. Postup vycházel z ověřené metodiky dle SOP T004 využívané ve firmě MemBrain s.r.o..

První elektrický test probíhal ihned po ukončení ekvilibrace a promytí aparatury demineralizovanou vodou. Po ukončení testu následovalo 2x promytí aparatury cca 1 litrem demineralizované vody, aby vodivosti v okruhu produktů, tj. C1 a C2 klesly pod 3 mS/cm, a v okruhu D1 pod 1 mS/cm. Doba každého promytí byla cca 10 minut. Zároveň byl promyt i elektrodový okruh E, a to 2x 250 ml demineralizované vody. Svazek byl poté přes noc uchován ponořený v demineralizované vodě. Druhý den byly připraveny nové pracovní roztoky, svazek byl znovu připojen k přístroji a proběhl druhý elektrický test. Stejný den byly realizovány ještě dva testy. Třetí den byla zahájena série elektrických testů (6 testů během dvou dnů), kde bylo oproti předchozím měřením promytí demineralizovanou vodou nahrazeno promytím vkládanými pracovními roztoky (1x 200ml roztoku ve všech cirkulačních okruzích). Po 10 testech byla zkontrolována těsnost svazku, stahovací šrouby byly dotaženy momentovým klíčem na hodnotu cca 20 Nm, a svazek znovu testován. Po této úpravě však byly při ekvilibraci

membrány naměřeny značné odchylky od doporučených standardizovaných hodnot. Během procesu též došlo k masivnímu transportu kapaliny mezi procesními proudy C1 a C2. V okruhu C1 došlo k nárůstu objemu o 120 ml a v okruhu C2 k úbytku o 90 ml. Tyto údaje neodpovídají standardním úbytkům/přírůstkům C1 (-10 až + 15 ml) a u C2 (+5 až +35 ml) pro danou metodiku. Z tohoto důvodu byl svazek demontován a rozebrán. Po rozebrání byla opticky zhodnocena kvalita povrchu membrán z obou stran. Žádná z membrán nevykazovala stopy mechanického poškození. Pouze AEM měly v okolí kanálek, kterými proudí diluát, tmavé skvrny. Na některých CEM byla patrná tmavší mozaika šířící se od rozdělovače. U BPM byly změny znatelnější. Jednalo se o vypouknutí membrány na jednu stranu v řádech desetin milimetru směrem k CEM membráně. Tento jev zapříčiněný pravděpodobně botnáním a mechanickým namáháním membrány, způsobil její prodloužení (po uvolnění ze svazku) vůči nepoužité membráně o 2 mm (viz obrázek 17) což odpovídá 1,25% nárůstu délky membrány.



Obrázek 17: Detail měření prodloužení bipolární membrány RALEX® BM3.1.

Proto byl modul pro další měření osazen novými bipolárními membránami, opět typu BM3.1 a měření dále pokračovala dle dříve uvedené metodiky. K obdobnému nežádoucímu transportu hmoty došlo opět po 16. měření, při kterém byl testován vliv rychlosti proudění produktů na parametry procesu, a následně po 33. měření.

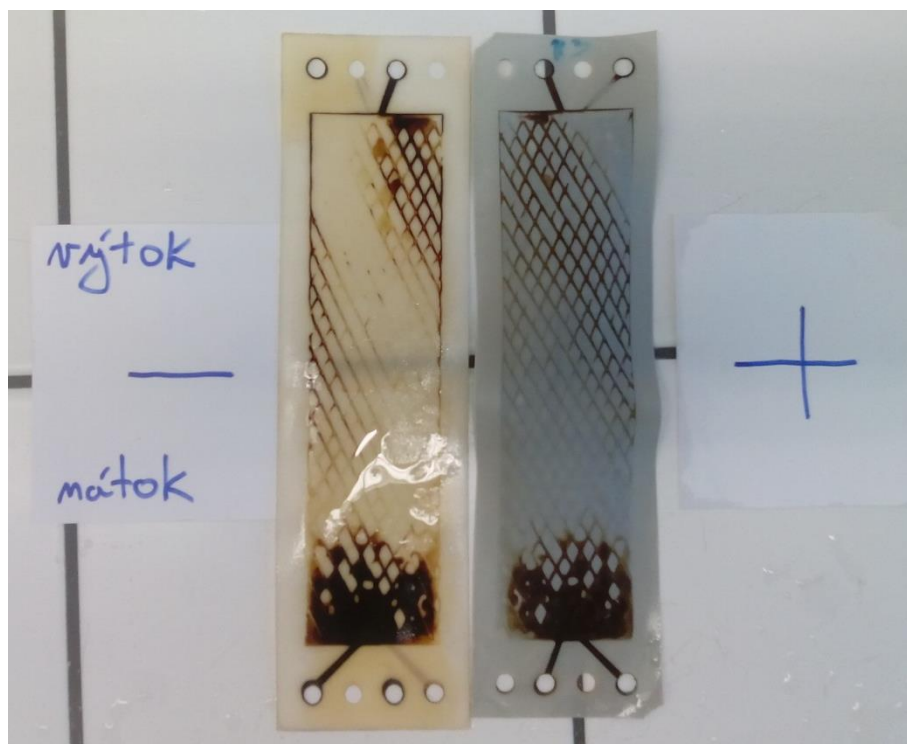
Z popsaných výsledků vyplývá, že opakované experimenty jsou nepravidelně ovlivňovány některými jevy, které jednorázově snižují celkovou selektivitu a účinnost procesu. Jejich příčinou může být jak porušení vnitřní struktury vlastních membrán, tak i problémy s jejich utěsněním ve svazku.

3.1.1 Přetoky a netěsnosti svazku

Získané výsledky naznačují, že jeden z problémů pravděpodobně tkví v mechanických vlastnostech použité bipolární membrány. Bylo ověřeno, že stabilita a těsnost svazku jsou závislé na způsobu utažení svazku. V žádném případě není vhodné utahovat šrouby na hodnoty výrazně vyšší než 10 Nm, i když v původním návodu SOP T004 je doporučována hodnota až 30 Nm. Tato hodnota se do SOP dostala nejspíše chybou, neboť se jedná o hodnotu, kterou jsou utahovány větší pilotní zařízení.

Ve snaze identifikovat přesněji místo netěsností byl proveden experiment, při němž byl v modulu vykazujícím nežádoucí transport hmoty z alkalického do kyselinového okruhu (33. měření) cirkulován v bazickém okruhu po dobu 10 minut nasycený roztok KMnO_4 . Ostatní cirkulační okruhy byly nejprve vyprázdněny a poté otevřeny do atmosféry. Toto silně oxidační činidlo proniklo netěsnostmi nebo porušenou strukturou vlastní membrány do prostoru kyselinového okruhu a hnědě zabarvilo membrány v místech svého průniku do tohoto okruhu. Výsledné zbarvení je patrné z obrázku 18, z něhož je zřejmé, že došlo k průniku KMnO_4 do kyselinového okruhu zejména v místě utěsnění nátokového kanálku.

Jedním z možných vysvětlení tohoto jevu je to, že daná heterogenní bipolární membrána nemá vnitřní stabilizační síťku, což ve srovnání s klasickými armovanými elektrodialyzačními monopolárními membránami může při botnání způsobovat změny v délce i šířce membrány a následně může komplikovat jejich dlouhodobé utěsnění v membránovém svazku. I když, na druhé straně, celková tloušťka bipolární membrány je větší než tloušťka jednotlivých monopolárních membrán, což by zase mohlo částečně přispívat k jejich lepšímu utěsnění.



Obrázek 18: Fotografie membrán (vlevo AEM a vpravo BPM), které společně tvoří kyselinovou komoru (C1). Testovací roztok KMnO_4 byl cirkulován z odvrácené strany bipolární membrány (na pravé straně obrázku), tedy v komoře C2. Tmavé zbarvení indikuje přítomnost oxidačního činidla.

Experimentálně bylo ověřeno, že jednou z cest řešení problému netěsností je vložení tenkých krycích PET folií z obou stran těsnících ploch bipolární membrány (mezi rozdělovač a BPM), které slouží ke snížení ohybů membrány a následných přetoků. Výsledkem bylo odstranění výše popsaných negativních jevů. Toto uspořádání bylo použito ve všech následných experimentech.

3.1.2 Coulter porometrie nových a použitých membrán

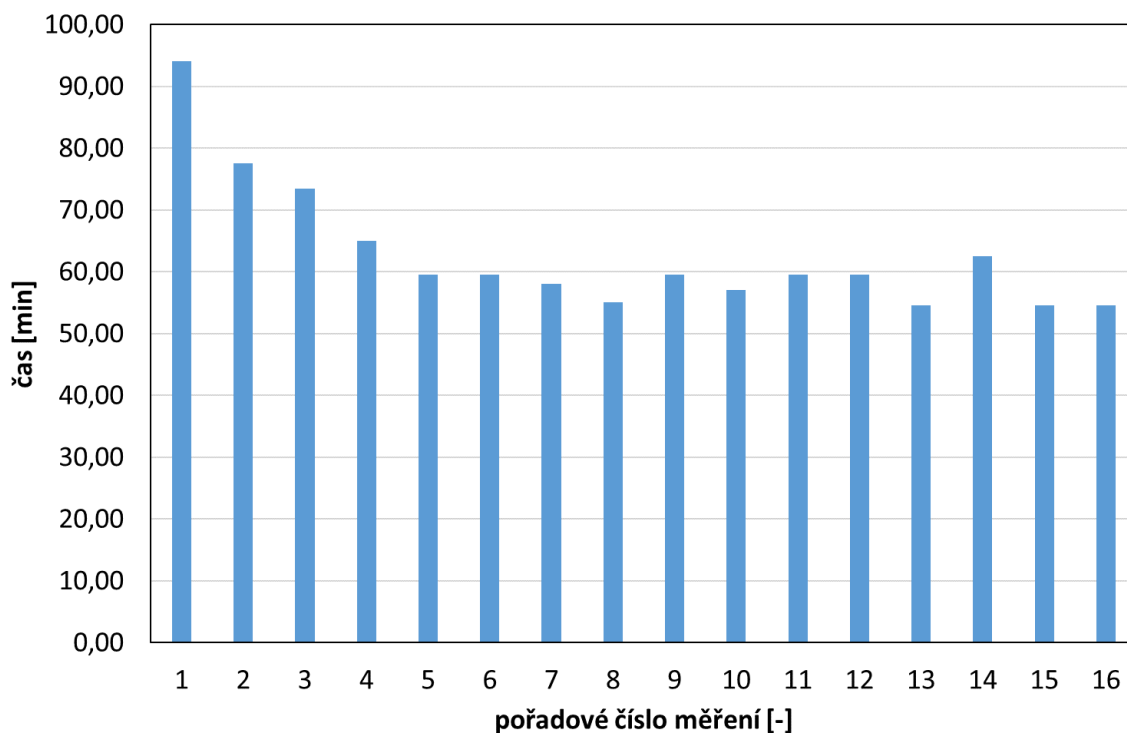
Jelikož je na obrázku 18 zřetelně zbarvená membrána i v místech umístění mřížky rozdělovače, pokusili jsme se ověřit, zda nejsou v těchto místech použité membrány poškozeny. K tomu byly použity testy Coulter porometrie, které umožňují získat některé charakteristiky porézních materiálů, tedy i membrán. K měření byly použity kruhové vzorky nových membrán a membrán použitých ve výše popsaném experimentu č. 33. Vzorky o průměrech 25 mm byly připraveny pomocí raznice. Měření bylo provedeno s využitím zařízení Coulter Porometer II., výrobce Coulter Electronics Limited (UK) v módu PERM – permeability test suchého vzorku. Pro stanovení největšího, středního a nejmenšího póru membrány bylo zařízení provozováno v módu PSA (pore size analysis), což je metoda modifikovaného bublinkového testu, založená

na základě postupného vytěsňování smáčivé kapaliny z pórů membrány. K tomu byla jako smáčivá kapalina použita voda a výrobcem doporučená smáčivá kapalina POROFIL s výrazně nižším povrchovým napětím (15,9 mN/m). Nejvyšší tlakový rozdíl použitý při měřeních byl 7,5 bar.

Výsledky měření všech vzorků ukazují, že v nových ani použitých membránách se nevyskytují žádné póry, které jsou větší než 84 nm (vypočteno z Laplace-Youngovy rovnice pro smáčivou kapalinu POROFIL). Lze tedy předpokládat, že příčinou přetoků nebylo porušení vnitřní struktury membrán. Výrazné zbarvení membrány v místech umístění mřížky rozdělovače je pravděpodobně dáno delší dobou kontaktu odváděné testovací látky a membrány v místech dotyku membrány a distanční mřížky.

3.1.3 Opakovatelnost měření

Ilustrativní výsledky prvních 16 experimentálních cyklů v uspořádání s přidavnými těsněními jsou pro systém s heterogenní membránou BM3.1 zobrazeny na obrázku 19 jako doba potřebná pro požadované odsolení síranového nástřiku (diluátu) dle SOP T004.

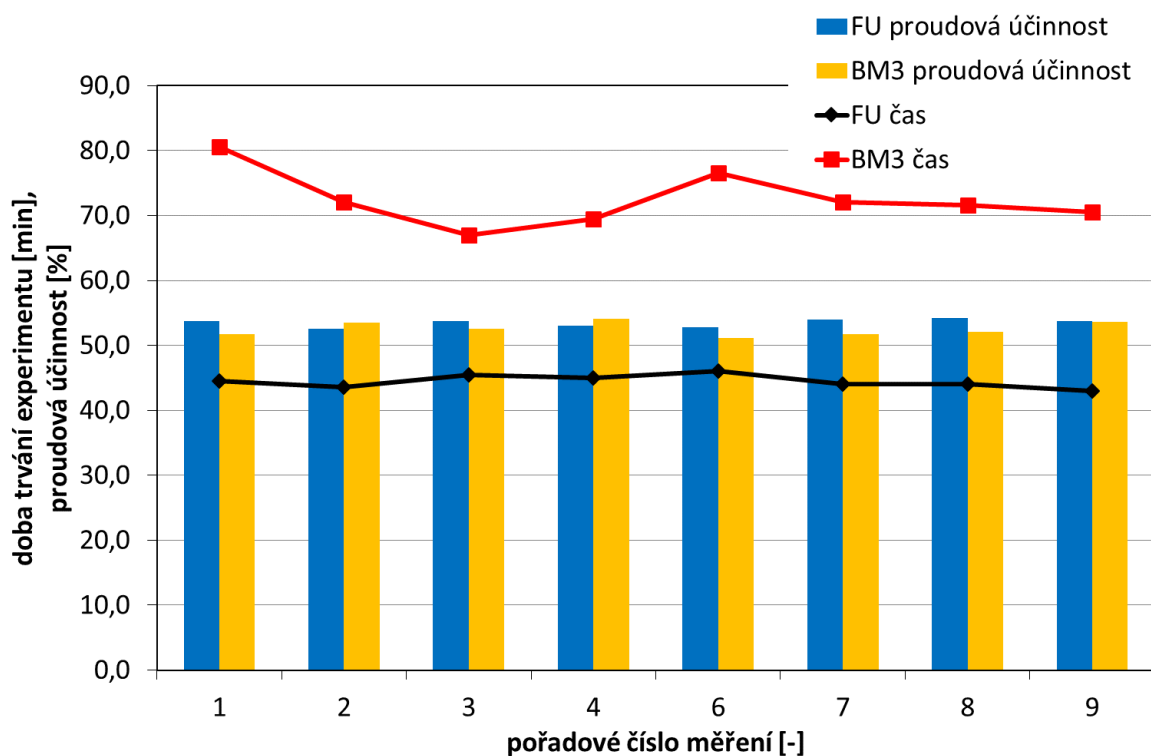


Obrázek 19: Doba trvání experimentu při opakovaných experimentech. Elektrický test dle SOP T004, vsádkový systém, heterogenní membrána RALEX® BM3.1.

Z obrázku je patrné, že k relativnímu ustálení doby trvání experimentu došlo cca po 5 provedených elektrických testech. Je zřejmé, že došlo ke stabilizaci membrán a opakovatelnost dalších měření je velmi dobrá. Obdobné závislosti byly získány i pro produkci báze, produkci kyseliny a základní výkonové parametry procesu.

3.2 Výkon a selektivita homogenní a heterogenní membrány při vsádkových testech

Vsádkovému testování podle SOP T004 byly podrobeny jak heterogenní bipolární membrány, tak i homogenní membrány. Membrány byly dotěsněny pomocí PET krycích folií. Naměřené a vypočítané parametry jsou pro obě membrány uvedeny v následujících obrázcích 20, 21, 22, 23.

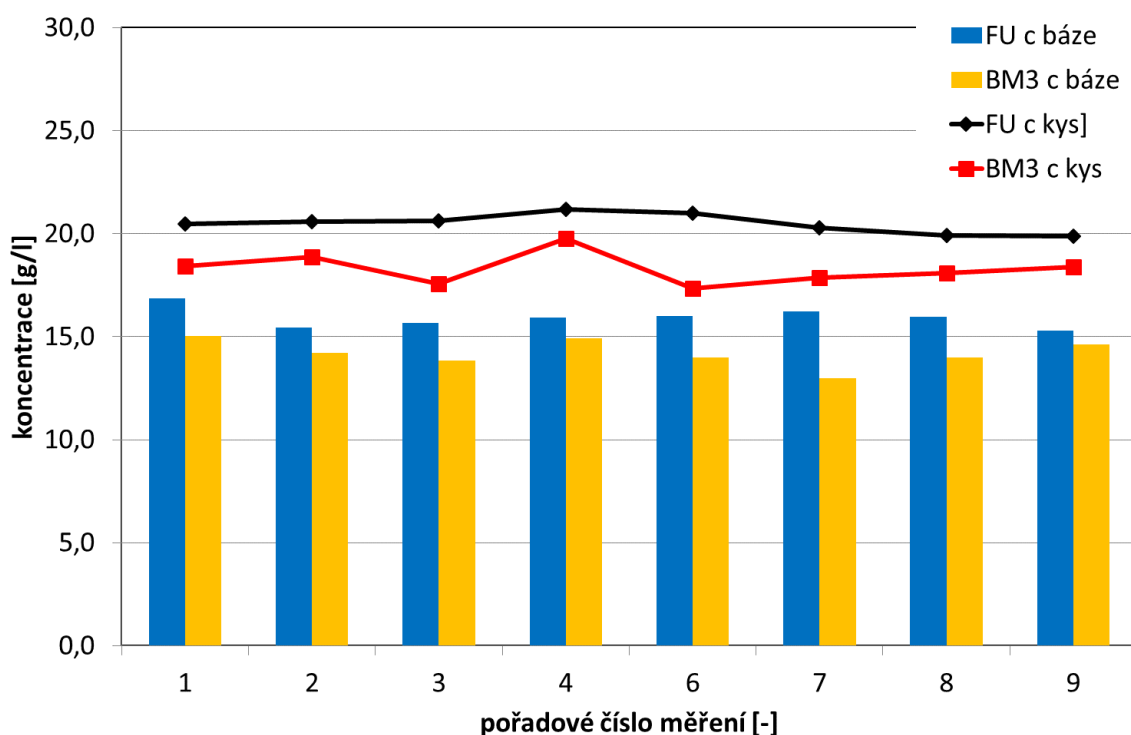


Obrázek 20: Doba trvání a proudová účinnost procesu pro homogenní a heterogenní membránu dle SOP T004 (FU je homogenní BPM FUMASEP® FBM, BM3 je vývojová heterogenní BPM RALEX® BM3.1.)

Důležitou charakteristikou procesu je proudová (coulombická) účinnost, tj. procento využití vloženého elektrického proudu na transport iontů soli z D1 do C1 a C2. Její hodnota se pohybuje intervalu od 0 do 100%, přičemž hodnota 100% odpovídá teoretickému stavu ideální účinnosti.

Z obrázku 20 je patrné, že proudová účinnost procesu je pro obě membrány prakticky stejná a nabývá hodnot mírně převyšujících 50%. Kdežto čas potřebný pro zpracování vloženého množství Na_2SO_4 je rapidně nižší při použití homogenní membrány. Z obrázku je taktéž patrné, že doba potřebná na požadované odsolení síranového roztoku po uskladnění heterogenní membrány (přes noc či delší časový úsek), je delší než při bezprostředně následujících experimentech (viz experimenty číslo 1 a 6). U homogenní membrány tento jev pozorován nebyl.

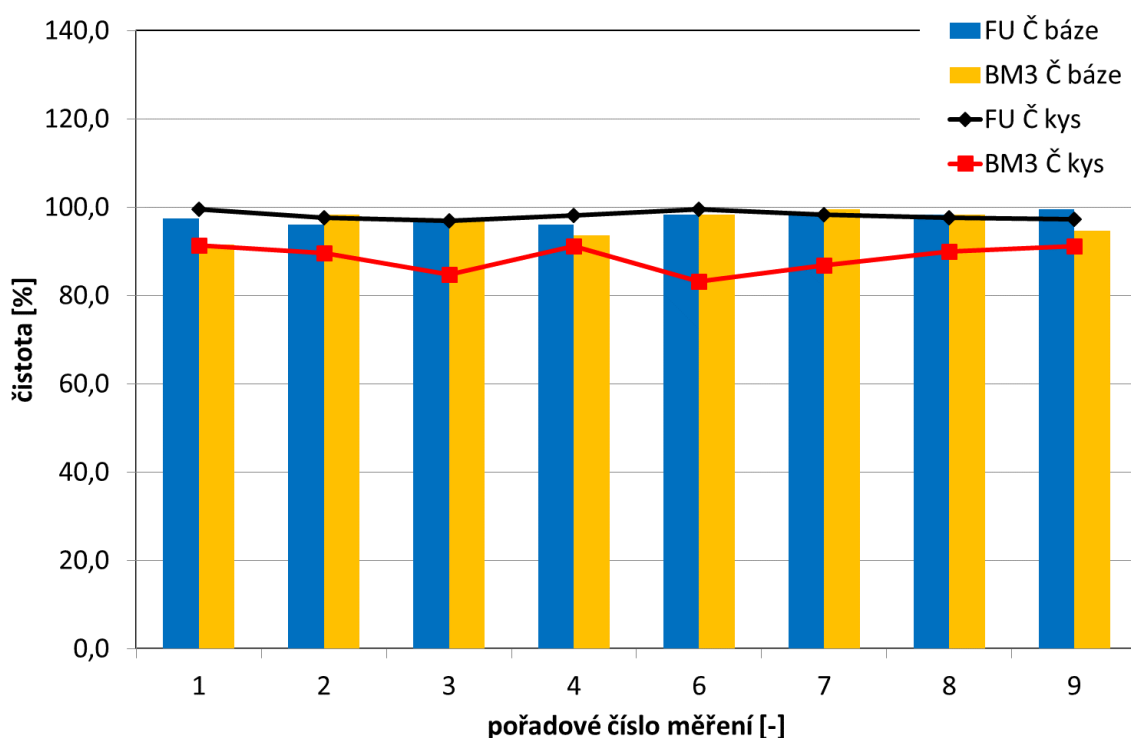
Na obrázku 21 jsou znázorněny dosažené koncentrace produktů, tj. kyseliny a báze na konci každého testu.



Obrázek 21: Koncentrace produktů na konci testu pro homogenní a heterogenní membránu dle SOP T004 (FU je homogenní BPM FUMASEP® FBM, BM3 je vývojová heterogenní BPM RALEX® BM3.1.)

Z obrázku 21 je zřejmé, že konečné koncentrace produktů (kyseliny a báze) jsou při použití homogenní bipolární membrány vyšší než při použití heterogenní membrány. Tento fakt je zapříčiněn především vyšší čistotou vzniklé kyseliny a báze při použití homogenní membrány. To znamená, že v tomto případě více než 96% síranu sodného bylo přeměněno na odpovídající kyselinu a bázi. Čistota získaných produktů je znázorněna na následujícím obrázku 22, kdy při použití homogenní bipolární membrány můžeme pozorovat čistotu kyseliny a báze v rozmezí mezi 96 až 100 %. Naproti tomu u systému s heterogenní bipolární membránou se čistota báze pohybuje mezi 90 až 100%, zatímco čistota kyseliny je výrazně nižší, a to v rozmezí od 83 do

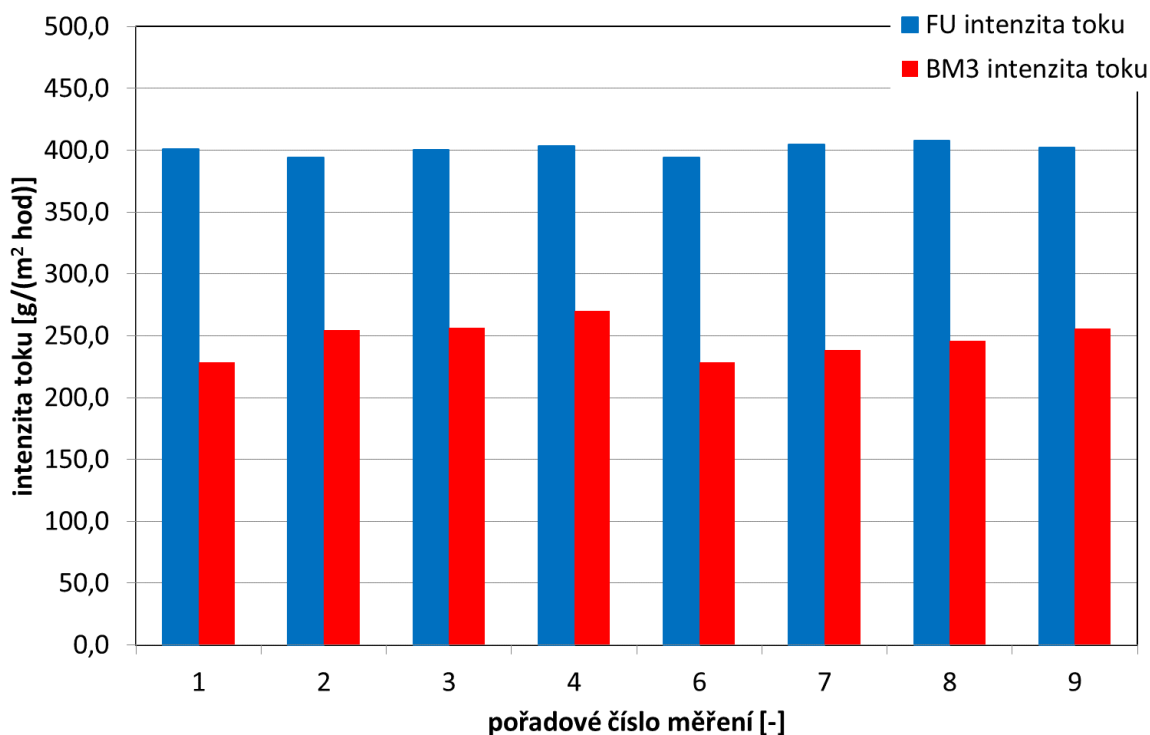
93 %. S ohledem na uspořádání svazku a možné nežádoucí děje uvnitř membránového svazku (viz obrázek 12, teoretická část) lze předpokládat, že je tato skutečnost způsobena zejména nižší selektivitou, kterou vykazuje aniontově selektivní vrstva heterogenní bipolární membrány. Ze získaných výsledků lze též vyvodit závěr, že čistota produktů při použití homogenní bipolární membrány dosahující téměř 100 % potvrzuje předpoklad, že v našem případě může být čistota produktů považována pouze za funkci vlastností bipolární membrány. Tudíž použité heterogenní monopolární membrány mají zanedbatelný vliv na celkovou čistotu produktů, a to i v případě použití heterogenní bipolární membrány.



Obrázek 22: Čistota kyseliny a báze pro homogenní a heterogenní membránu dle SOP T004

(FU je homogenní BPM FUMASEP® FBM, BM3 je vývojová heterogenní BPM RALEX® BM3.1., Č označuje zkratku pro čistotu)

Obrázek 23 zobrazuje pro obě membrány srovnání posledního vybraného parametru, a tím je intenzita toku zpracovávaného Na_2SO_4 , což je množství zpracovaného síranu sodného na jednotkové ploše membrány za jednotku času. Je patrné, že intenzita toku v systému tvořeném homogenní membránou dosahuje hodnot $400 \text{ g}/(\text{m}^2\text{hod})$, což jsou hodnoty cca o $150 \text{ g}/(\text{m}^2\text{hod})$ vyšší než při použití heterogenní membrány. Tento fakt úzce souvisí s kratší dobou potřebnou pro splnění podmínky pro odsolení nástřiku (viz obrázek 20).



Obrázek 23: Intenzita toků síranu sodného pro homogenní a heterogenní membránu dle SOP T004 (FU je homogenní BPM FUMASEP® FBM, BM3 je vývojová heterogenní BPM RALEX® BM3.1.)

Souhrnně lze konstatovat, že z provedených vsádkových testů vyplývá kvalitativní závěr, že za daných podmínek testování systému s homogenní bipolární membránou vytváří kyselinu a bázi z odpovídající soli rychleji a zároveň je dosahována vyšší čistota i koncentrace produktů, než v systému s heterogenní bipolární membránou

Je však třeba upozornit na to, že s ohledem na nastavení procesních parametrů SOP T004 jsou tyto testy realizovány za podmínek blízkých optimálním hodnotám pro heterogenní membrány (zejména proudová hustota). Homogenní membrány jsou obvykle provozovány při vyšších proudových hustotách, což má sice za následek další zvýšení intenzity toku zpracovávaného Na_2SO_4 , na druhé straně však dojde ke snížení čistoty produktů na úroveň srovnatelnou se systémy s heterogenní membránou.

Obecně lze říci, že neustálené vsádkové testy jsou vhodné pro orientační porovnávání membrán, nebo pro prvotní ověření realizovatelnosti nového technologického procesu. Získané parametry nelze spolehlivě využít při návrzích nových zařízení. K tomu by měly sloužit výsledky testování v ustáleném stavu.

3.3 Výkon a selektivita homogenní a heterogenní membrány při ustálených testech

Toto testování spočívá v udržování procesních parametrů, v našem případě proudu, napětí a koncentrace, respektive vodivosti, ve všech cirkulačních okruzích na konstantních hodnotách. Toho lze docílit současným dávkováním nástřiku a částečným odváděním produktů v tzv. feed and bleed provozním režimu.

Výhodou tohoto uspořádání je zejména práce v ustáleném stavu, přičemž si vystačíme pouze s jedním malým laboratorním zařízením. Získané hodnoty čistot jednotlivých proudů jsou pak přímo přiřaditelné k selektivitě dané membrány.

Hodnoty limitních napětí a proudů (nastavená maxima) pro dané zařízení a jednotlivá měření a také střední hodnoty napětí a proudů (proudových hustot) při samotném procesu jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5: Nastavené a naměřené hodnoty napětí, proudů a odpovídajících proudových hustot

membrána	nastavení max. (mezi Pt drátky) U_{\max} [V]	nastavení max. I_{\max} [A]	procesní hodnota U [V]	procesní hodnota I [A]	proudová hustota i [A/m ²]
RALEX [®] BM3.1.	13,3	3	13,3	1,4	218,75
FUMASEP [®] FBM	13,3	3	12,2	3	468,75
FUMASEP [®] FBM	13,3	1,92	9,30	1,92	300
FUMASEP [®] FBM	13,3	1,4	9,51	1,4	218,75

První 2 měření byla nastavena tak, že omezujícím faktorem mělo být vkládané napětí na membránový svazek ($U = 13,3$ V). Sledovaným parametrem zde byl protékající proud, resp. proudová hustota. Při použití heterogenních bipolárních membrán odpovídala danému nastavení proudová hustota $i = 218,75$ A/m². Avšak při použití homogenní bipolární membrány dosáhla proudová hustota hodnotu $i = 468,75$ A/m², která odpovídá maximálnímu limitnímu

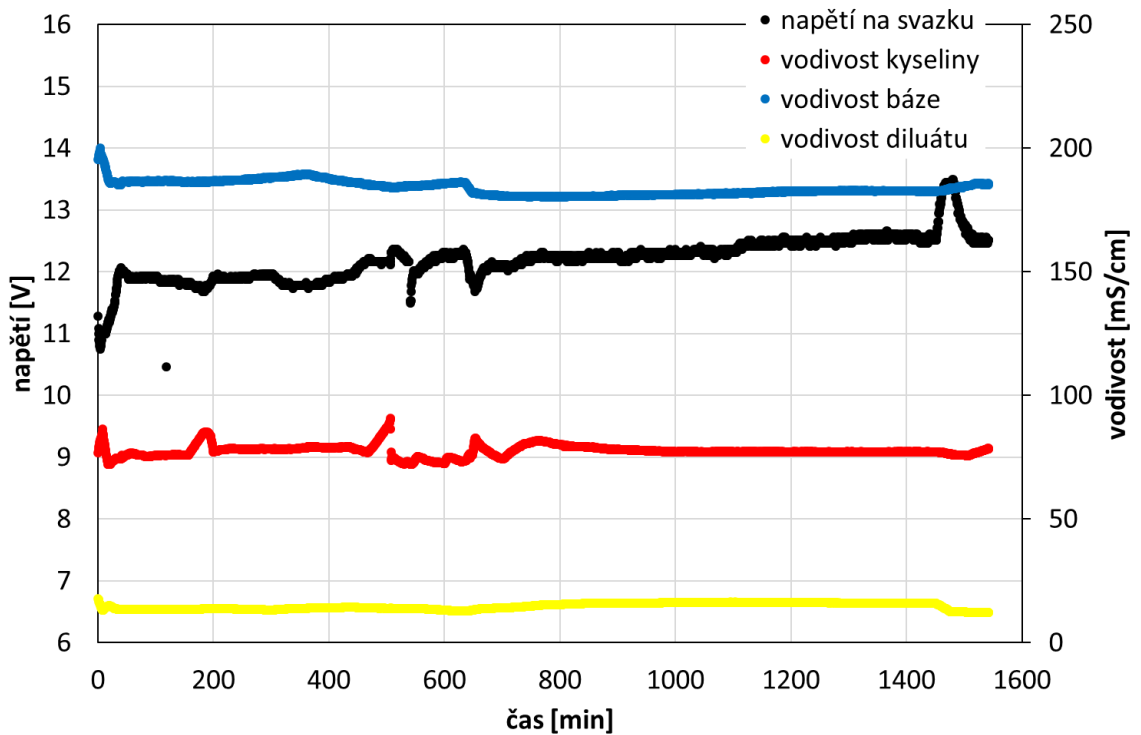
proudu $I = 3\text{ A}$ (viz tabulka 5). Za těchto podmínek však nebylo dosaženo předpokládané napětí $U = 13,3\text{ V}$ použité na membránovém svazku s heterogenní membránou. Při experimentu bylo dosaženo pouze napětí $U = 12,2\text{ V}$.

Z tohoto důvodu byla provedena další měření (pouze s homogenními BPM), kdy jako konstantní parametr procesu byl nastaven proud $I = 1,92\text{ A}$, tj. proudová hustota $i = 300\text{ A/m}^2$ a proud $I = 1,4\text{ A}$, který odpovídá proudové hustotě $i = 218,75\text{ A/m}^2$. Za těchto podmínek bylo možné porovnání průběhu experimentu s oběma typy bipolárních membrán při stejné proudové hustotě.

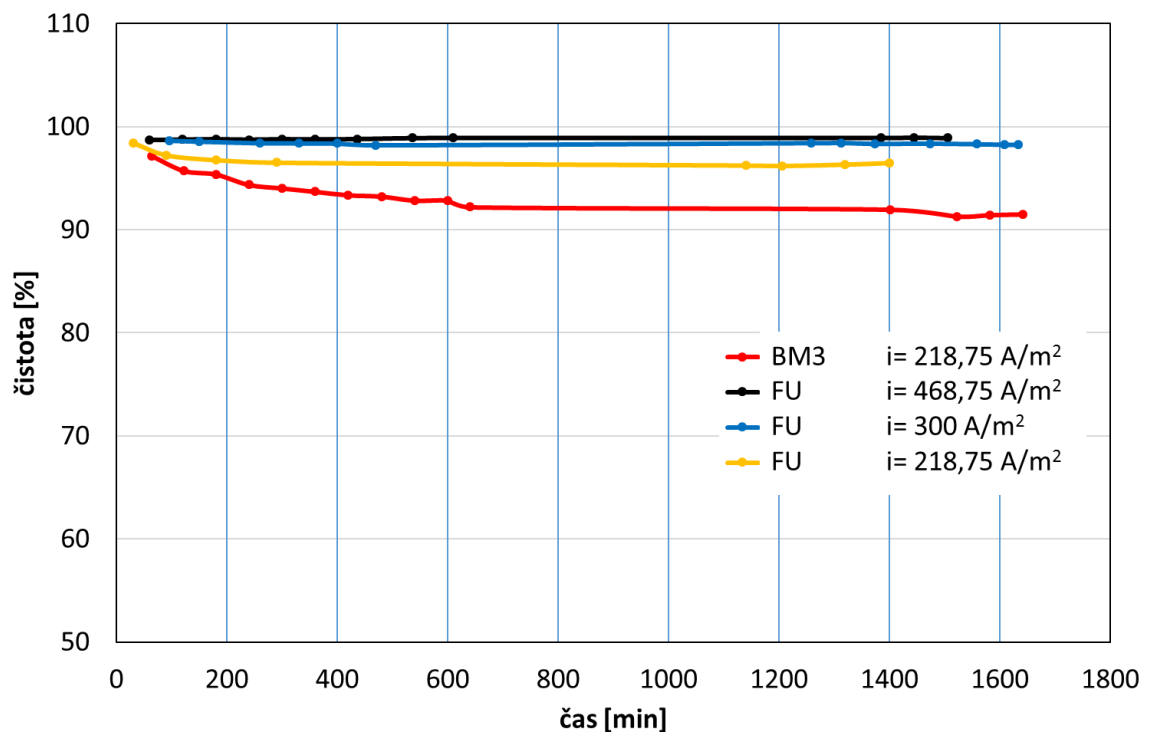
Vlastní měření v ustáleném stavu jsou experimentálně náročnější než vsádkové testy. Také doba trvání experimentu potřebná k docílení ustáleného stavu je výrazně delší. V některých případech se jedná až o téměř 30-ti hodinové experimenty. Ukazuje se, že ustálené hodnoty proudu, napětí a základních koncentrací produktů jsou dosaženy během několika hodin (viz obrázek 24). Výrazně delší dobu však trvá ustalování koncentrací znečišťujících látek, a to zejména při vyšších koncentracích produktů a při použití heterogenních BPM, které vykazovaly horší selektivitu.

Typické průběhy ustalování napětí a případných kolísání vodivosti u procesu řízeného proudem o konstantní hodnotě jsou znázorněny na obrázku 24 pro homogenní bipolární membránu při $i = 468,75\text{ A/m}^2$.

Průběh ustalování koncentrací nečistot v produktech je znázorněn na obrázcích 25 pro kyselinu a 26 pro bázi. Čistota je zde vyjádřena v hmotnostních procentech. Kyselina je znečištěna sodíkovými kationty, zatímco báze je znečištěna síranovými anionty. Základní koncentrace produktů při těchto experimentech byly 20 g/l pro kyselinu a 40 g/l pro bázi. Z obrázku 25 je patrné, že čistota kyseliny při použití heterogenní membrány postupně klesá a ustaluje se na hodnotě blízké 90 %. Doba potřebná k ustálení je v tomto případě cca 600 minut. Zakolísání ustálené hodnoty v závěru experimentu (v čase 1400 min) je způsobeno výše popsanou experimentální procedurou (dorovnávání hodnoty po nočním měření). Homogenní membrána vykazuje při těchto experimentech výrazně lepší selektivitu. Čistota kyseliny v tomto případě neklesne pod hodnotu 96 %. Závislost na proudové hustotě není jednoznačná. Pro objasnění nejvyššího znečištění při nejnižší proudové hustotě jsou nezbytné další experimenty.

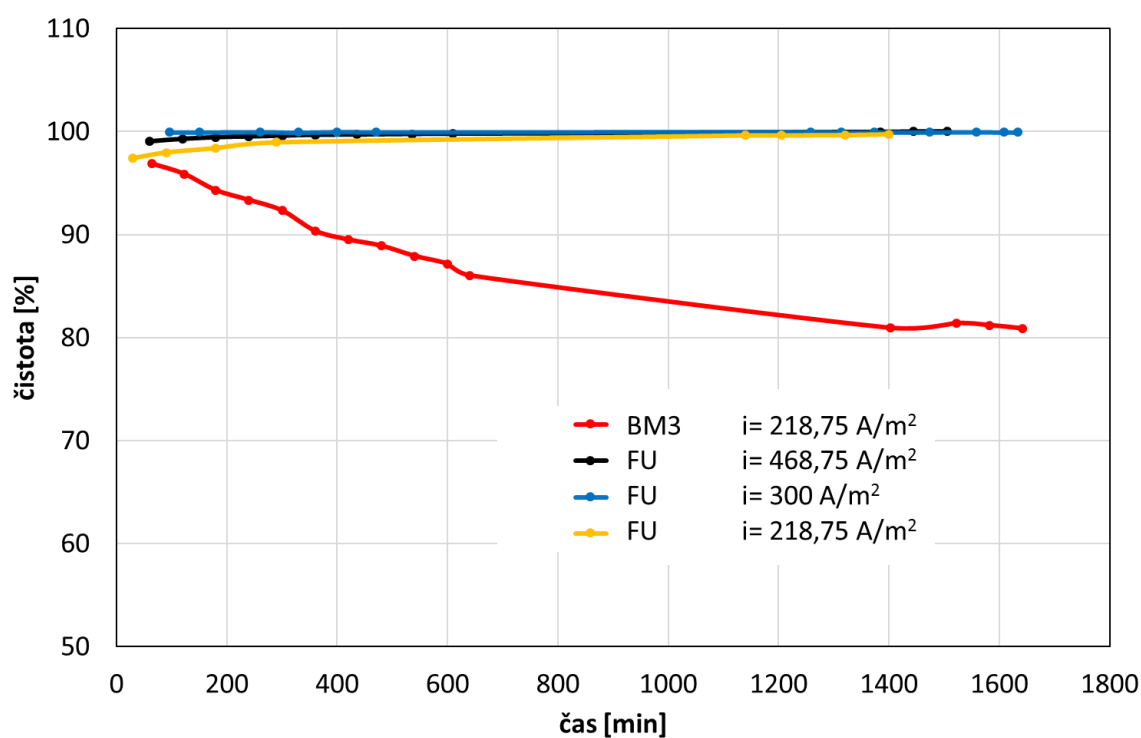


Obrázek 24: Průběh ustalování napětí a vodivosti během procesu (membrána FUMASEP® FBM, proudová hustota $i = 468,75 \text{ A/m}^2$, přibližné koncentrace produktů: kyselina = 20 g/l, báze = 40 g/l, diluát = 11 g/l,)



Obrázek 25: Ustalování čistoty kyseliny (% hmot.) při dlouhodobém testování EDBPM (BM3 je heterogenní BPM RALEX® BM3.1., FU je homogenní BPM FUMASEP® FBM)

Jak je z obrázku 25 patrné, hodnoty nastavené proudové hustoty při použití homogenních membrán výrazně neovlivňují v proměřovaném rozsahu čistotu získaného produktu. Je však třeba uvést, že použitá homogenní membrána je obvykle provozována při proudových hustotách cca 1000 A/m², které dvojnásobně až pětinašobně překračují hodnoty použité při zde popisovaných experimentech. Použité experimentální zařízení však neumožňovalo provádět měření při takto vysokých proudových hustotách. Výsledky měření publikované některými autory^{24,25} ukazují, že při vyšších proudových hustotách je čistota produktů získaných při použití homogenních membrán srovnatelná se zde prezentovanými hodnotami pro heterogenní membrány.

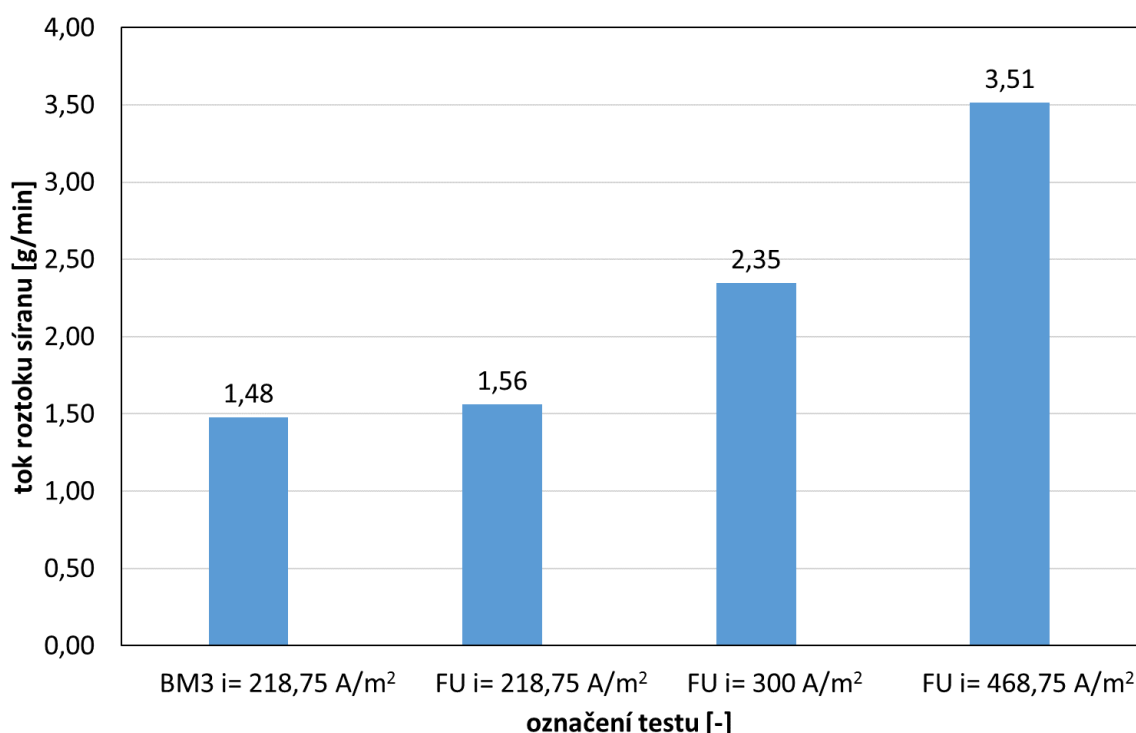


Obrázek 26: Ustabilování čistoty báze (% hmot.) při dlouhodobém testování EDBPM (BM3 je heterogenní BPM RALEX® BM3.1., FU je homogenní BPM FUMASEP® FBM)

Z obrázku 26 je patrné, že čistota vzniklé báze se u homogenní bipolární membrány blíží 100 %, kdežto při použití vývojové heterogenní membrány je čistota báze jen o málo vyšší než 80 %. Tyto výsledky jsou v rozporu s výsledky získanými v kapitole 3.2. (obrázek 22). Jedním z možných vysvětlení této skutečnosti je fakt, že změřené čistoty u vsádkového systému nebyly hodnotami ustálenými. Je možné předpokládat, že se báze znečišťuje rychleji, než-li kyselina. Nicméně v ustálením stavu je vyšší znečištění kyseliny. Tato skutečnost následně ukazuje na horší selektivitu kationtově selektivní vrstvy BPM (viz. obrázek 26). Vyšší znečištění báze při

použití heterogenní BPM oproti kyselině je nejspíše způsobeno horší selektivitou kationtově selektivní vrstvy BPM oproti vrstvě aniontově selektivní (viz obrázek 26).

Na obrázku 27 je znázorněn průměrný hmotnostní tok soli během membránového procesu jako tok (v g/min) zpracovaného roztoku Na_2SO_4 (o původní koncentraci $c = 100 \text{ g/l}$). Převážně díky nízkému elektrickému odporu dokáže membránový svazek s homogenními membránami pracovat při vyšších proudových hustotách při současně nižší spotřebě elektrické energie. Tomu taktéž odpovídá kratší doba potřebná pro převedení jednotkového množství zpracovávaného roztoku soli, resp. větší množství zpracovaného roztoku soli za jednotku času.



Obrázek 27: Tok zpracovaných síranů v závislosti na typu membrány a proudové hustotě při dlouhodobém testování EDBPM (BM3 je heterogenní BPM RALEX® BM3.1., FU je homogenní BPM FUMASEP® FBM)

Lze tedy konstatovat, že ustálení hodnot čistoty produktů při použití homogenní membrány je při daných podmínkách otázkou několika hodin, kdežto k relativnímu ustálení čistot při použití heterogenní bipolární membrány dochází až po uplynutí zhruba 23 hodin. Zjištěné vysoké čistoty produktů při použití homogenních bipolárních membrán potvrzují tvrzení z předešlé kapitoly, že použité monopolární membrány mají minimální dopad na čistotu vzniklého produktu, resp. na sledovanou selektivitu procesu.

Při elektromembránových procesech s bipolární membránou je závislost selektivity na proudové hustotě nejednoznačná. Proto je nutné určovat selektivitu membrány při dané proudové hustotě a podmínkách, během kterých má být provozována.

Ovšem je nutné poznamenat, že v této práci byl zpracováván modelový systém bez jakéhokoli druhotného znečištění. Při aplikaci na reálný systém (odpadní vodu) se můžeme například setkat s výsledky více či méně odchylenými od této práce. Může nastat také případ, kdy danou membránu není možné pro reálný systém využít vůbec, například kvůli jejímu zanášení, neboť homogenní bipolární membrány (např. FUMASEP® FBM) mohou vykazovat větší tendenci k zanášení sloučeninami vícemocných iontů, zejména Ca^{2+} a Mg^{2+} , než použité vývojové heterogenní bipolární membrány RALEX® BM3.1. Důležitou roli může sehrát i ekonomické zhodnocení procesu z pohledu odpovídajících investičních a provozních nákladů.

Tyto skutečnosti pouze utvrzují pravidlo, že před každým využitím elektromembránového procesu je nezbytné jeho důkladné studium, laboratorní odzkoušení, počítačové modelování a obvykle se nevyhneme potřebě proces vyzkoušet v čtvrtprovozních popřípadě poloprovozních podmínkách.

S tímto zhodnocením je spojeno také doporučení, pokusit se o implementaci automatizované regulace procesu, která by zamezila chybám spojeným s lidským faktorem při samotném měření. Jedná se zejména o udržování konstantních hodnot vodivosti procesních proudů. Tímto krokem by bylo dosaženo lepší vypovídací hodnoty výsledků z měření na přístroji UNIT EDR-Z_FULL_v3 pro následný „scale up“. Tyto výsledky pravděpodobně plně nenahradí další poloprovozní testování, ale v některých případech mohou usnadnit odhad chování systému.

4 ZÁVĚR

Z provedených experimentů a jejich diskuze vyplývá, že neustálené vsádkové laboratorní testy elektrodialýzy s bipolární membránou jsou vhodné pro orientační porovnávání membrán, nebo pro prvotní ověření realizovatelnosti nového technologického procesu. Získané parametry nelze spolehlivě využít při návrzích nových zařízení. K tomu by měly sloužit výsledky testování v ustáleném stavu.

Experimentálně bylo ověřeno, že membránový svazek obsahující bipolární membrány je náchylný k vytváření netěsností. Aby bylo docíleno požadované těsnosti membránového modulu, je vhodné vložit do svazku po obou stranách bipolární membrány těsnicí PET fólie. Z testů vyplývá, že při použití těsnících folií je opakovatelnost měření pro studované systémy velmi dobrá.

Byla navržena a odladěna metodika ustáleného testování procesu. Bylo ověřeno, že provedení dlouhodobého laboratorního testu v tzv. feed and bleed módu je nezbytné zejména při potřebě stanovit znečištění produktů procesu, tj. vznikající kyseliny a báze. Potřebná doba experimentů se pohybuje v závislosti na proměřovaném systému v rozmezí od 6 do 30 hodin.

Navržený postup byl použit při stanovení selektivity heterogenní a homogenní bipolární membrány prostřednictvím měření čistoty produktů procesu. Z naměřených a vypočtených hodnot je patrné, že homogenní bipolární membrány vykazují za daných podmínek vyšší selektivitu a stabilnější provoz než heterogenní bipolární membrány.

Prezentované výsledky jsou limitovány modelovým systémem, který je tvořen vodným roztokem čistého síranu sodného. Při použití reálného systému mohou být výsledky odlišné. Je nutné důkladně prozkoumat a zhodnotit vliv řady dalších parametrů a vlastností, jako je například náchylnost membrán k zanášení, jejich chemická odolnost, vliv membránových jedů, poměr ceny a životnosti membrány, provozní a investiční náklady a mnoho dalších.

5 POUŽITÁ LITERATURA

1. KROUPA, J. *Využití elektrodialyzačních bipolárních membrán při separaci vybraných systémů*. Pardubice, 2013. 97 s. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce doc. Ing. Jiří Cakl, CSc.
2. CHARAMZA, J. *Bipolární membrány a jejich využití při realizaci elektromembránových separačních procesů*. Pardubice, 2014. 46 s. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce doc. Ing. Jiří Cakl, CSc.
3. PALATÝ, Z. a kolektiv. *Membránové procesy*, 1.vyd. VŠCHT Praha, 2012, 282 s. ISBN 978-80-7080-808-5.
4. NOVÁK, L. a kolektiv. *Elektromembránové procesy*, 1.vyd. VŠCHT Praha, 2014, 312 s. ISBN 978-80-7080-865-8.
5. VOHLÍDAL J., ŠTULÍK K., JULÁK A. *Chemické a analytické tabulky*. 1. vyd. Praha: Grada Publishing, 1999 ISBN 80-7169-855-5.
6. Standardní operační postup SOP č. T004, *Laboratorní a pilotní test EDBM*, 1. vyd. MemBrain s.r.o., Pod Vinicí 87, Stráž pod Ralskem; datum vydání 30.6.2015.
7. GARCIA-VASQUEZ, W.; et al *Structure and properties of heterogeneous and homogeneous ion-exchange membranes subjected to ageing in sodium hypochloride*, Journal of Membrane Science, 452 (2014) 104–116
8. STRATHMANN H. *Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications*, Desalination, 264, 3 (2010) 268-288
9. WANG Q.; et al *Improving the water dissociation efficiency in a bipolar membrane with amino-functionalized MIL-101*, Journal of Membrane Science, 524 (2017) 370–376

10. MULDER M. *Basic principles of membrane technology*, 2. vyd. Boston: Kluwer Academic, 1996, 564s . ISBN 07-923-4248-8.
11. HOSSEINI S. M.; et al *Fabrication of mixed matrix heterogeneous ion exchange membrane by multiwalled carbon nanotubes: Electrochemical characterization and transport properties of mono and bivalent cations*, *Desalination*, 329 (2013) 62–67
12. HOSSEINI S. M.; et al *Preparation and characterization of ion-selective polyvinyl chloride based heterogeneous cation exchange membrane modified by magnetic iron–nickel oxide nanoparticles*, *Desalination*, 284 (2012) 191–199
13. WILHELM F. G. *Bipolar Membrane Electrodialysis*, Enschede, 2001. Ph.D. thesis University of Twente; ISBN 9036515270
14. MOUSSAOUI R. E.; HURWITZ H. *Single-film membrane, process for obtaining it and use thereof*, Université Libre de Bruxelles, US 5840192 (1998)
15. STRATHMANN H.; et al *Limiting current density and water dissociation in bipolar Membranes*, *Journal of Membrane Science*, 125 (1997) 123–142
16. HOSSEINI S. M.; et al *Preparation and characterization of PVC based heterogeneous ion exchange membrane coated with Ag nanoparticles by (thermal-plasma) treatment assisted surface modification*, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, 3 (2013) 854–862
17. KHODABAKHSHI A. R.; et al *Preparation and characterization of monovalent ion-selective poly(vinyl chloride)-blend-poly(styrene-co-butadiene) heterogeneous anion-exchange membranes*, *Polymer International*, 60 (2010) 466–474
18. HOSSEINI S. M.; et al *Preparation and Characterization of ABS/HIPS Heterogeneous Anion Exchange Membrane Filled with Activated Carbon*, *Journal of Applied Polymer Science*, 118 (2010) 3371–3383

19. KROUPA J.; KINČL J.; ČAKL J. *Increasing the concentration of products from electro dialysis with heterogeneous bipolar membrane*, Innovative Remediation Technologies - Research and Experience, 8 (2015) 1-6
20. KOTER S.; WARSZAWSKI A. *A new model for characterization of bipolar membrane electro dialysis of brine*, Desalination, 198 (2006) 111–123
21. BALSTER J.; et al. *Asymmetric bipolar membrane: A tool to improve product purity*, Journal of Membrane Science, 287 (2007) 246–256
22. WILHELM F.G.; et al *Comparison of bipolar membranes by means of chronopotentiometry*, Journal of Membrane Science, 199 (2002) 177–190
23. ALCARAZ A.; et al *Ion selectivity and water dissociation in polymer bipolar membranes studied by membrane potential and current–voltage measurements*, Polymer, 41 (2000) 6627–6634
24. KOVALCHUK V.I.; et al *Ionic transport across bipolar membrane and adjacent Nernst layers*, Journal of Membrane Science, 284 (2006) 255–266
25. WILHELM F.G.; et al *Optimisation strategies for the preparation of bipolar membranes with reduced salt ion leakage in acid–base electro dialysis*, Journal of Membrane Science, 182 (2001) 13–28