

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO – TECHNOLOGICKÁ

DISERTAČNÍ PRÁCE

2019

Jan Kroupa

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko – technologická

Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Studium elektrodialýzy s bipolárními membránami

Jan Kroupa

Disertační práce

2019

University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology
Institute of Environmental and Chemical Engineering

Study of Electrodialysis with Bipolar Membranes

Jan Kroupa

Dissertation Thesis

2019

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.

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

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne

Jan Kroupa

Poděkování

ANOTACE

Elektrodialýza s bipolárními membránami umožňuje vyrábět z odpadních roztoků soli odpovídající zředěnou kyselinu a hydroxid. Tyto produkty je následně možné začlenit zpět do zdrojové technologie a alespoň částečně snížit provozní náklady a ekologickou zátěž řady realizovaných procesů. Předkládaná disertační práce se zabývá experimentálním studiem tohoto procesu zaměřeným na využití heterogenních bipolárních a monopolárních membrán při zpracování solí silných elektrolytů. V rámci experimentální části práce bylo proměřeno a porovnáno pět různých konfigurací svazku elektrodialyzační jednotky s bipolární membránou. Na základě provedených měření byly poté popsány vnitřní migrační děje. Pro tříkomorovou konfiguraci svazku byl detailně studován vliv koncentrace produktů a proudové hustoty na množství a čistotu produkované kyseliny a hydroxidu. S využitím experimentálních dat byl navržen statistický regresní model procesu, který umožňuje predikci předpokládaného množství a čistoty vyráběných produktů pro kombinace jak koncentrací kyseliny a hydroxidu, tak i proudové hustoty. Dále byly proměřeny voltampérové charakteristiky bipolárních membrán a hledány jejich vazby na procesní charakteristiky elektrodialýzy s bipolární membránou. Bylo prokázáno, že poloha prvního inflexního bodu na U-I křivce v symetrickém i asymetrickém uspořádání je mírou průniku koiontů vrstvami BPM a lze ji využít pro prvotní kvalitativní odhad znečištění produktů EDBPM při provozu reálného membránového svazku.

KLÍČOVÁ SLOVA

bipolární membrána, elektrodialýza, síran sodný, kyselina sírová, hydroxid sodný, voltampérové charakteristiky.

ANNOTATION

Electrodialysis with the bipolar membrane is a process that allows recovery acid and base from corresponding salt. Produced acid and base can be used back in the waste salt source technology. Due to this fact, it is possible to decline the OPEX and to decrease the environmental impact of many chemical technologies. The present thesis focuses on the recovery of acid and base from the solution of strong electrolyte salt using heterogeneous bipolar membranes. During the experimental part, five different stack configurations were tested. Based on the data obtained, the basic migration effects in the membrane stack were described. The effects of current density and product concentration on both the purity and quantity of acid and base produced were studied in the three compartment configuration. Obtained experimental data were analyzed and used to generate a statistical prediction model of the process. Furthermore, the volt-ampere characteristics of the bipolar membrane were determined and correlated with the co-ion migration through the bipolar membrane and the coordinate value of the first plateau of U-I curve. The results show that the value of the first plateau can preliminary predict the quality of the product of electrodialysis with the bipolar membrane.

KEYWORDS

Bipolar Membrane, Electrodialysis, Sodium Sulfate, Sulfuric Acid, Sodium Hydroxide, Volt-ampere Characteristics

Seznam použitých zkratk

AEL	aniontově selektivní vrstva
AEM	aniontově selektivní membrána
ANOVA		analýza rozptylu
BACA	uspořádání svazku BPM+AEM+CEM+AEM
BC	uspořádání svazku BPM+CEM
BCA	uspořádání svazku BPM+CEM+AEM
BCAA	uspořádání svazku BPM+CEM+AEM+AEM
BCAC	uspořádání svazku BPM+CEM+AEM+CEM
BCCA	uspořádání svazku BPM+CEM+CEM+AEM
BPM	bipolární membrána
CAPEX		investiční náklady
CEL	kationtově selektivní vrstva
CEM	kationtově selektivní membrána
ED	elektrodialýza
EDBPM	elektrodialýza s bipolární membránou
IEL	iontově selektivní vrstva
IEM	iontově selektivní membrána
OPEX		provozní náklady
U-I		voltampérová závislost

Seznam použitých symbolů

a	aktivitní koeficient
A	plocha
b_i	koeficient rovnice
c_i	koncentrace látky i
D_i	difúzní koeficient složky i
d_f	stupeň volnosti
E	potenciál elektrického pole
F	Faradayova konstanta
F	Hodnota Fischerova F-testu
J_i	intenzita toku látky i
k_D	rychlostní konstanta disociace
k_R	rychlostní konstanta rekombinace
K_W	rovnovážná disociační konstanta
m	hmotnost
MS	rozptyl
R	univerzální plynová konstanta
SS	suma čtverců
t	čas
T	absolutní teplota
V_{MM}	objem membránové mezivrstvy
ε_M	relativní permsektivita
λ	tloušťka membránové mezivrstvy
ρ	hustota
ρ_I	proudová hustota
z_i	nábojové číslo látky i
v	vektor lokální rychlosti
μ	elektrochemický potenciál

Seznam tabulek

Tabulka 1	Přehled publikací	41
Tabulka 2	Hodnoty koeficientů závislosti koncentrace na vodivosti.....	51
Tabulka 3	Hodnoty faktorů centrálně kompozitního modulu.....	56
Tabulka 4	Hodnoty faktorů centrálně kompozitního modulu.....	56
Tabulka 5	Přehled produkovaného množství kyseliny a hydroxidu.....	62
Tabulka 6	Regresní analýza produkce kyseliny a hydroxidu.....	78
Tabulka 7	ANOVA produkce 100% kyselina.....	79
Tabulka 8	ANOVA produkce 100% hydroxidu.....	80
Tabulka 9	Regresní analýza znečištění kyseliny a hydroxidu.....	86
Tabulka 10	ANOVA čistota 100% kyselina.....	87
Tabulka 11	ANOVA čistota 100% hydroxidu.....	88
Tabulka 12	Směrnice křivek nad inflexním bodem	91
Tabulka 13	Napětí vs proud v limitním bodě.....	97
Tabulka 14	Souřadnice inflexního bodu.....	100

Seznam obrázků

Obrázek 1	Obecná struktura iontově selektivní membrány.....	16
Obrázek 2	Struktura bipolární membrány.....	19
Obrázek 3	Standardní U-I křivka.....	30
Obrázek 4	Uspořádání měření U-I křivek.....	31
Obrázek 5	Princip elektrodialýzy.....	33
Obrázek 6	Princip elektrodialýzy s bipolární membránou.....	34
Obrázek 7	Dvoukomorové uspořádání s CEM.....	35
Obrázek 8	Dvoukomorové uspořádání s AEM.....	36
Obrázek 9	Tříkomorové uspořádání.....	37
Obrázek 10	Čtyřkomorové uspořádání.....	44
Obrázek 11	Laboratorní jednotka P EDR-Z.....	47
Obrázek 12	Svazek EDR-Z.....	48
Obrázek 13	Schéma testovací cely.....	50
Obrázek 14	Uspořádání zařízení pro systém vnitřní recykl.....	52
Obrázek 15	Rozložení bodu centrálně kompozitního návrhu.....	55
Obrázek 16	Maximálně dosažitelná koncentrace hydroxidu.....	57
Obrázek 17	Transport iontů v BCCA zapojení.....	58
Obrázek 18	Koncentrace složek při BCCA zapojení.....	60
Obrázek 19	Hmotnostní bilance jednotlivých proudů.....	61
Obrázek 20	Časová kumulace iontů v BCCA zapojení.....	63
Obrázek 21	Procentuální zastoupení zneutralizovaných iontů.....	64
Obrázek 22	Porovnání proudových hustot (teoretická vs. reálná).....	65
Obrázek 23	Maximálně dosažitelná koncentrace hydroxidu v BCA.....	66
Obrázek 24	Maximálně dosažitelná koncentrace kyseliny.....	67
Obrázek 25	Koncentrace síranů v závislosti na čase.....	68
Obrázek 26	Výsledky difúzních testů.....	71
Obrázek 27	Spotřeba elektrické energie.....	72
Obrázek 28	Vliv koncentrace na produkované množství.....	74
Obrázek 29	Vliv proudové hustoty na produkované množství.....	76
Obrázek 30	Časová závislost ustalování znečištění produktů EDBPM.....	82
Obrázek 31	Čistota hydroxidu v závislosti a koncentraci produktů.....	83

Obrázek 32	Čistota kyseliny v závislosti a koncentraci produktů.....	85
Obrázek 33	Vliv koncentrace solného okruhu	89
Obrázek 34	Porovnání U-I křivek homogenní a heterogenní membrány.....	91
Obrázek 35	Vliv místa odběru vzorku na průběh U-I křivky.....	94
Obrázek 36	Vliv relaxačního času na průběh U-I křivky.....	95
Obrázek 37	Změna proudu v čase při konstantním napětí.....	96
Obrázek 38	Vliv koncentrace v asymetrickém uspořádání na U-I křivku.....	98
Obrázek 39	Ukázka derivovaných U-I křivek.....	99
Obrázek 40	Vyhodnocení U-I křivek v inflexním bodě.....	100

OBSAH

Seznam použitých zkratk	7
Seznam použitých symbolů	8
Seznam tabulek	9
Seznam obrázků	10
ÚVOD	14
1 TEORETICKÁ ČÁST	16
1.1 Iontově selektivní membrány a děje	16
1.1.1 Kationtově a aniontově selektivní membrány	17
1.2 Bipolární membrány	18
1.2.1 Struktura a funkce bipolární membrány	18
1.2.2 Disociace vody v bipolární membráně	21
1.2.2.1 Druhý Wienův efekt	23
1.2.2.2 Protonově transferová reakce	24
1.2.3 Transport hmoty bipolární membránou	25
1.2.4 Membránový potenciál	26
1.3 Fyzikálně-chemické metody charakterizace bipolární membrány	28
1.3.1 Voltampérová charakteristika bipolární membrány	29
1.3.1.1 Stanovení voltampérové charakteristiky	30
1.4 Elektrodialýza s monopolárními membránami	32
1.5 Elektrodialýza s bipolárními membránami	33
1.5.1 Uspořádání svazku EDBPM	34
1.5.1.1 Dvoukomorová uspořádání	35
1.5.1.2 Tříkomorové uspořádání	36
1.5.1.3 Čtyřkomorová uspořádání	37
1.5.2 Čistota produktů	38
1.5.3 Vliv dalších provozních parametrů na EDBPM	38
2 FORMULACE PROBLÉMU	41
2.1 Shrnutí literární rešerše a stanovení cílů práce	41
2.2 Navržená uspořádání	43
2.3 Statistické plánování a vyhodnocení experimentů	45
3 EXPERIMENTÁLNÍ ZAŘÍZENÍ A METODIKA MĚŘENÍ	47
3.1 Experimentální zařízení	47
3.1.1 Elektrodialyzační jednotka	47
3.1.2 Testovací membránová cela s potenciostatem	49
3.2 Použité membrány	50
3.3 Použité chemikálie	50
3.4 Analytická stanovení	51
3.5 Metodika měření a vyhodnocování dat	51
3.5.1 Systém s vnitřním recyklem – feed and bleed	51
3.5.2 Studium vlivu uspořádání svazku EDBPM	53
3.5.3 Vliv provozních parametrů na proces EDBPM v tříkomorové konfiguraci	53
3.5.4 Charakterizace BPM pomocí U-I křivek	54

3.5.4.1	Numerické vyhlazení dat	54
3.5.5	Rozsah experimentů a jejich plánování	55
4	VÝSLEDKY A JEJICH DISKUZE	57
4.1	Vliv uspořádání svazku na proces EDBPM	57
4.1.1	Maximálně dosažitelná koncentrace hydroxidu	57
4.1.1.1	Čtyřkomorové zapojení s ochranným hydroxidovým okruhem	59
4.1.1.1.1	Bilance neutralizace v ochranném okruhu	61
4.1.1.2	Čtyřkomorové uspořádání s vnitřní elektrodialýzou	65
4.1.2	Maximálně dosažitelná koncentrace kyseliny	66
4.1.3	Znečištění produktů	67
4.1.4	Spotřeba energie	72
4.2	Charakteristiky tříkomorového EDBPM procesu	73
4.2.1	Produkované množství kyseliny a hydroxidu	73
4.2.1.1	Vliv koncentrace	73
4.2.1.2	Vliv proudové hustoty	75
4.2.1.3	Statistická analýza dat a regresní model	77
4.2.1.3.1	Produkce kyseliny sírové	78
4.2.1.3.2	Produkce hydroxidu sodného	80
4.2.2	Čistota produkované kyseliny a hydroxidu	81
4.2.2.1	Doba ustalování	81
4.2.2.2	Vliv koncentrace a proudové hustoty na čistotu produktů EDBPM	82
4.2.2.3	Statistická analýza dat a regresní model	85
4.2.2.3.1	Produkce hydroxidu sodného	86
4.2.2.3.2	Produkce kyseliny sírové	87
4.2.3	Vliv koncentrace v solném okruhu	88
4.3	Elektroanalytická charakterizace BPM	89
4.3.1	Vliv základní struktury membrány na průběh U-I křivek	89
4.3.2	Reprodukovatelnost měření U-I křivek	93
4.3.2.1	Vliv místa odběru vzorku membrány	93
4.3.2.2	Vliv časové prodlevy mezi měřeními	94
4.3.3	Druhý limitní proud – přítomnost vody v membránovém prostoru	95
4.3.4	Vliv druhu a koncentrace elektrolytu	97
5	ZÁVĚR A SHRUTÍ VÝSLEDKŮ	102
6	Literatura	104
	Příloha 1 – Matlab kód	Chyba! Záložka není definována.

ÚVOD

Statistická ročenka životního prostředí vydávaná Ministerstvem životního prostředí ČR uvádí, že každoročně se v naší republice vypustí do povrchových vod s odpadními vodami 700 až 900t tis. tun anorganických solí. Různá legislativní opatření jsou směřována ke snižování tohoto množství. Především se hledají cesty, jak produkci těchto odpadů omezit. Pokud to není možné, přichází na řadu snaha o jejich případnou úpravu a recyklaci, tedy opětovné využití. Z tohoto pohledu je důležité zpracování odpadu přímo v místě jeho vzniku. Ukazuje se, že v některých případech by k řešení tohoto problému mohly napomoci moderní separační postupy, mezi které patří i elektromembránové procesy využívající pro separaci iontově selektivní membrány.

Iontově selektivní membrány se za posledních 50 let přeměnily z testovacích materiálů pro laboratorní zařízení v separační membrány vhodné pro průmyslová zařízení, která jsou součástí různých technologií s významným dopadem v mnoha oblastech denního života. Nejčastěji se využívají monopolární kationtové nebo aniontové selektivní membrány v procesu označovaném jako elektrodialýza. Při specifickém uspořádání těchto membrán mezi elektrodami, na nichž je vloženo elektrické napětí lze z nástríku, který obsahuje elektrolyt získat elektrodialýzou koncentrát a odsolený roztok (tzv. diluát). Uplatnění tohoto procesu je významné zejména při demineralizaci různých produktů a procesních vod.

Mezi iontově selektivní membrány patří také bipolární membrány, které umožňují při elektrodialýze vyrábět kyselinu a hydroxid z příslušné odpadní anorganické nebo organické soli, případně mohou tyto membrány umožnit změnu hodnoty pH zpracovávaného roztoku bez přímého přídavku kyseliny nebo hydroxidu do systému. To je dáno zejména vlastnostmi bipolárních membrán, které při cíleném umístění do membránového svazku násobně zvyšují disociaci vody na rozhraní mezi kationtově a aniontově selektivní vrstvou bipolární membrány a zároveň umožňují transport vznikajících H^+ a OH^- iontů do sousedních komor membránového svazku. Vhodnou synergií je uplatnění získané kyseliny a hydroxidu přímo u producenta odpadní soli (například těžba rud, spalování odpadů, vodárenství, skládkství, papírenský průmysl, tepelné elektrárny apod.), čímž se sníží jak produkce odpadu (zátěž na životní prostředí), tak spotřeba chemikálií (náklady na nákup).

Velké množství zasolených odpadních vod vznikalo v České republice například v rámci technologie alkalického loužení uranové rudy provozované do konce roku 2017 v o.z. GEAM DIAMO s.p. v Dolní Rožince. Důl Rožná byl posledním dolem, kde se komerčně těžil uran v České republice. Odpadní vody obsahovaly především síran sodný a jsou dlouhodobě

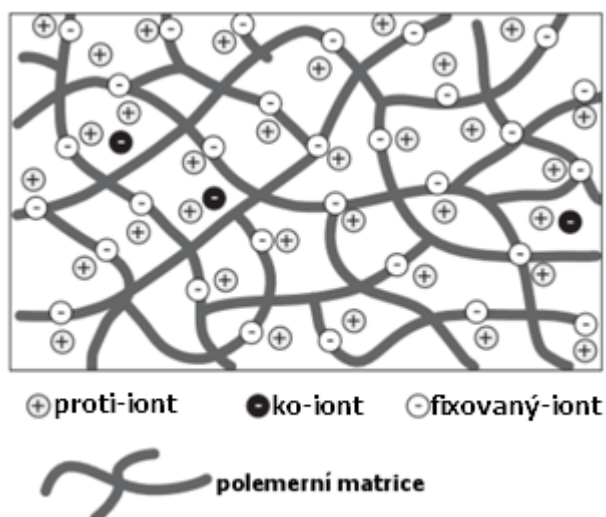
shromažďovány ve dvou odkalištních nádržích, jejichž celkový objem je cca 12 mil. m³. Již v průběhu těžby bylo každoročně nezbytné v rámci odkaliště zpracovat téměř 430 000 m³ nadbilančních vod, které obsahovaly přibližně 6 300 t síranu sodného. Přitom byly využívány různé technologie: počínaje srážecími postupy, iontovou výměnou a reverzní osmózou a konče elektrodialýzou a odparkou s následnou krystalizací vyčištěného síranu sodného. Získaný síran sodný byl prodejný a částečně vylepšoval ekonomickou bilanci celé technologie. I po skončení těžby se předpokládá nutnost dalšího zpracovávání (po dobu několika desítek let) zbytkových odkalištních vod. Zajímavým doplňkem pro stávající úpravárenskou technologii je 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 úpravárenské technologie a alespoň částečně snížit provozní náklady a ekologickou zátěž řady realizovaných procesů. Aplikovaný výzkum, včetně pilotního a provozního ověřování této technologie získávání kyselin a louhů z odpadních odkalištních vod byl řešen v rámci projektu TAČR TH01031077 „Výroba $NaOH$ a H_2SO_4 z odpadního Na_2SO_4 pomocí elektrodialýzy s bipolární membránou“. Předkladatel této disertační práce byl členem řešitelského kolektivu projektu.

Tato práce je v návaznosti na autorovu diplomovou práci a výše zmíněný projekt zaměřena na základní výzkum procesu elektrodialýzy s heterogenní bipolární membránou. Je studován zejména vliv uspořádání zařízení a procesních parametrů na výkon a selektivitu membrán vůči H^+ a OH^- iontům, ko-iontům a znečišťujícím iontům. Práce se též zabývá možnostmi využití jednoduchých elektroanalytických charakterizačních metod membrán, tzv. volt-ampérových charakteristik, k odhadu znečištění produkované kyseliny a hydroxidu a dalších provozních charakteristik procesu.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Iontově selektivní membrány a děje

Iontově selektivní membrány (IEM) se dnes používají především při elektrodialýze, difúzní dialýze, v palivových článcích, při elektroforéze a při regeneraci kyselin a louhů. IEM jsou nejčastěji polymerní materiály, které mají ve své struktuře zabudovanou funkční skupinu (viz obrázek 1), která je ve vodném prostředí schopná disociace a nese kladný nebo záporný náboj. Tyto funkční skupiny ovlivňují to, jaké látky mohou procházet samotnou membránou. Obecně lze říci, že membránou mohou procházet tzv. proti-ionty, nebo ko-ionty. Proti-ionty představují ionty s opačným nábojem, než je náboj funkční skupiny fixované v membráně, přechod těchto iontů membránou je žádaný a dominantní. V případě, že membránou procházejí ko-ionty, tedy ionty stejného náboje jako je náboj fixované funkční skupiny, se jedná o nežádoucí transport.



Obrázek 1 Obecná struktura iontově selektivní membrány [1]

Nakolik je membrána propustná pro proti-ionty a naopak nepropustná pro ko-ionty udává permselectivita membrány. Permselectivita je definována jako poměr elektrického náboje přeneseného proti-ionty k celkově přenesenému náboji [1, 2]. Kvalitní IEM mají permselectivitu blízkou jedné.

Na základě fixované iontově výměnné funkční skupiny se iontově selektivní membrány nejčastěji rozdělují na kationtově selektivní membrány, aniontově selektivní membrány, bipolární membrány a mozaikové membrány. [1]

Dalším důležitým parametrem IEM, který významně ovlivňuje jak separační, tak i mechanické a chemické vlastnosti membrány, je základní struktura membrány. Z tohoto pohledu se IEM

dělí na homogenní nebo heterogenní membrány. [1, 2] Homogenní membrány se skládají pouze z jednoho polymeru nebo statického kopolymeru a příslušný náboj je tvořen některými funkčními skupinami vázanými ve struktuře polymeru. Nejčastěji jsou homogenní membrány vyráběny z polymerů obsahujících aromatické jádro, které lze snadno substituovat různými funkčními skupinami. Připravují se obvykle odlitím polymeru s iontově výměnnou skupinou na inertní podložku (sklo, pás z korozivzdorné oceli apod.) ve formě tenkého filmu, následným odpařením rozpouštědla a odstraněním vzniklé membrány z podložky. Druhý způsob výroby je založen na zavedení (chemickou reakcí) iontově výměnné skupiny do předem připraveného polymerního filmu. Výhodou homogenních membrán je obvykle nízký elektrický odpor, velmi dobrá vodivost pro ionty a vysoká selektivita. Nevýhodou jsou zejména vysoké pořizovací náklady a často nižší mechanická odolnost, citlivost k „membránovým jedům“ a vyšší tendence k zanášení. [2]

Heterogenní membrány jsou naopak tvořeny z mikročástic standardních ionexových pryskyřic (o velikosti několik desítek mikrometru), které jsou dispergovány v inertním pojivu (např. polyethylenu) za teploty vyšší, než je teplota tání pojiva, ale nižší, než je teplota degradace iontově výměnných částic. Následně se směs zpracuje pomocí extruze a lisování (válcování) do tvaru tenké plošné nebo trubkové membrány. Často je v membráně umístěna (zalisována) stabilizační síťka, která napomáhá rozměrové stabilitě membrány zejména při jejím bobtnání. Druhý způsob přípravy heterogenních membrán je založen na principu dispergace jemných iontově výměnných částic v roztoku inertního polymeru, ze kterého se po vytvoření tenkého filmu odpaří rozpouštědlo. Výhodou heterogenních membrán je jejich velká mechanická pevnost, tvarová stálost, chemická odolnost a nízká cena. Základní nevýhodou je ve srovnání s homogenními membránami především jejich větší tloušťka, vyšší elektrický odpor, nižší iontová vodivost a nižší selektivita. [1, 2]

1.1.1 Kationtově a aniontově selektivní membrány

Iontově selektivní membrány můžeme dělit podle typu přítomných iontově výměnných funkčních skupin, a to na membrány aniontově selektivní (AEM) a kationtově selektivní (CEM). CEM a AEM jsou často souhrnně označovány jako monopolární membrány. Rozdělení je dáno typem funkční skupiny zabudované v membránové matici. Aniontově selektivní membrány mají základní vzorec $R_p - X^+$, kde R_p je základní polymerní skelet membrány, a $-X^+$ může být $-NH_3^+$, $-NRH_2^+$, $-NR_2H^+$, $-NR_3^+$, apod. (R je alkylová skupina). Membrána umožňuje průchod záporně nabitých částic a brání průchodu kationtů. [1–3] Kationtově

výměnné membrány mají obecný vzorec $R_p - X^-$, kde R_p je opět základní skelet membrány, na kterou jsou navázány funkční skupiny $-X^-$. Mezi ně řadíme zejména $-SO_3^-$, $-COO^-$, $-PO_3^{2-}$, $-PO_3H^-$, $-AsO_3^{2-}$, $-C_6H_4O^-$. Tyto skupiny umožňují průchod kationtů a brání přechodu aniontů.

Jednotlivé funkční skupiny mají vliv na základní vlastnosti membrán, tj. zejména na jejich selektivitu a elektrický odpor. Například sulfo-skupina je v kationtově selektivní membráně plně disociovaná v téměř celé oblasti pH. Naopak karboxylová skupina v oblasti pod hodnotou $pH = 3$ nedisociuje, čímž dochází ke snížení transportu iontů membránou. Kvartérní amoniiová skupina $-NH_3^+$ disociuje v široké oblasti pH a sekundární amoniiová skupina $-NH_2R^+$ je jen slabě disociovaná. Přitom kvartérní amoniiové skupiny mají za zvýšených teplot nižší stálost. V neutrálním prostředí se začínají rozkládat při teplotě $150\text{ }^\circ\text{C}$ a v silně alkalickém prostředí již při $50\text{ }^\circ\text{C}$. To může ovlivňovat využitelnost aniontově výměnných membrán v řadě procesů. [1–3]

Kromě základních kationtově a aniontově výměnných membrán byly připraveny i membrány obsahující zároveň kationtově a aniontově výměnné skupiny. Jedná se například o mozaikové iontově selektivní membrány a o bipolární membrány. Mozaikové membrány jsou membrány se specifickou strukturou, v níž se vyskytují kationtové a aniontové funkční skupiny a vytvářejí tak v membráně kladně a záporně nabitě domény (kanálky). Tento typ membrán je potenciálně možné využít při dělení neutrálních nízkomolekulárních látek (bez náboje) od nízkomolekulárních látek tvořících ionty. Příprava tohoto typu membrán však není zatím průmyslově zvládnutá. Dalším typem IEM, které mají oproti monopolárním membránám nestandardní složení, jsou bipolární membrány (BPM). [1–3] Na tyto membrány je zaměřena stěžejní část této práce, proto jsou podrobněji charakterizovány v následující kapitole.

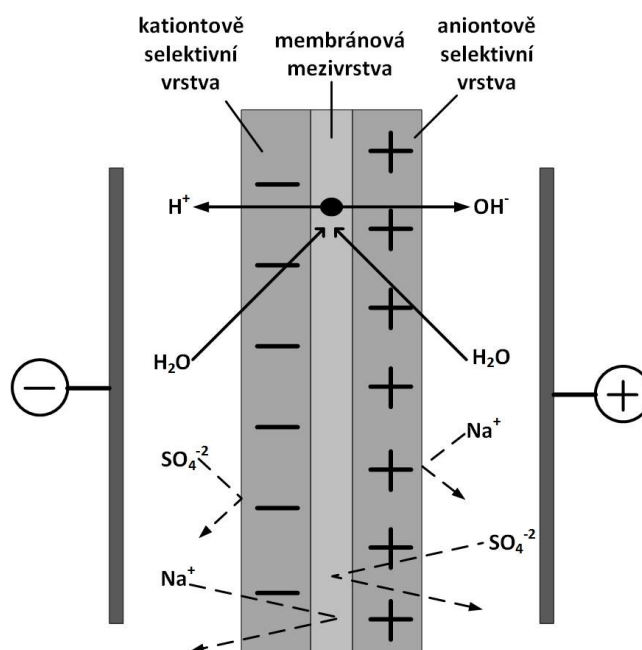
1.2 Bipolární membrány

Tato část obsahuje informace o struktuře a funkci BPM, základních principech disociace vody v membráně a v neposlední řadě také o transportu hmoty membránou.

1.2.1 Struktura a funkce bipolární membrány

Bipolární membrány mají strukturu vytvořenou jak z kationtově, tak z aniontově výměnných skupin. Na rozdíl od struktury mozaikových membrán jsou tyto skupiny uspořádány odděleně

ve dvou sériově řazených vrstvách, které jsou prostřednictvím tzv. přechodové membránové mezivrstvy ve vzájemném kontaktu, jak znázorňuje obrázek 2.



Obrázek 2 Struktura bipolární membrány a její funkce při zpracování Na_2SO_4

Podle způsobu přípravy a z toho vyplývající vnitřní struktury mohou být bipolární membrány děleny do dvou základních kategorií, tj. na bipolární membrány ve formě jednoho filmu a laminované bipolární membrány. Laminované membrány se vyrábějí jednoduše laminováním (lisováním nebo lepením) dvou monopolárních membrán s opačnou polaritou. Zdrojové monopolární membrány mohou být jak heterogenní, tak i homogenní. V některých případech mohou být před laminováním monopolární membrány upraveny loužením horkými alkalickými roztoky, často obsahujícími ionty těžkých kovů. [4]

Bipolární membrány ve formě jednoho kompaktního filmu mohou být získány různými postupy. Byly například připraveny membrány z neutrálního polymerního filmu, do kterého byly na obou stranách zabudovány iontové skupiny pomocí plazmové úpravy povrchů [5] nebo chemickou úpravou specifickými činidly [6]. Odlišný je postup, při kterém je nejprve připravena jedna z monopolárních membrán a pak je na jejím povrchu vytvořena druhá vrstva natažením (litím) specifického roztoku. Příkladem je známá komerční bipolární membrána od firmy Tokuyama Soda Inc. [4]

S ohledem na výše popsané uspořádání membrán je zřejmé, že BPM nemohou přímo procházet anionty, ani kationty, neboť jsou vždy v jedné vrstvě BPM ko-iontem a v druhé proti-iontem.

Tato membrána tedy přímo nepřispívá k separaci kationtů a aniontů. Celou membránou může procházet (difundovat) pouze voda. Membrána však vykazuje specifickou vlastnost, a to že dochází vlivem vloženého elektrického napětí v membránové mezivrstvě ke zvýšené disociaci vody a vzniku značného množství H^+ a OH^- iontů, které jsou následně vlivem rozdílu v elektrickém potenciálu transportovány příslušnou iontově selektivní vrstvou (IEL) do sousedící komory. Tato schopnost vytváří pro BPM zajímavé potenciální využití, neboť vzniklé H^+ a OH^- ionty mohou být použity při procesu elektrodialýzy k produkci kyseliny a hydroxidu z příslušné anorganické či organické soli. Takto lze zpracovávat a recyklovat různé odpadní soli nebo získávat z mikrobiálních produktů potřebné organické kyseliny. Dále lze například pomocí BPM a vloženého napětí ovlivňovat pH v chemických reaktorech nebo různých potravinářských produktech. [2–4]

S ohledem na tuto funkci musí být materiál a struktura bipolární membrány takové, aby membrána splňovala zejména následující požadavky [7]:

- a) vysokou disociační kapacitu,
- b) nízký elektrický odpor při vysokých proudových hustotách,
- c) vysokou permselektivitu,
- d) dobrou mechanickou a chemickou odolnost
- e) nízkou tendenci k zanášení.

Ve struktuře membrány je s ohledem na výše uvedené požadavky důležitá tloušťka mezivrstvy mezi kationtově selektivní vrstvou (CEL) a aniontově selektivní vrstvou (AEL), která by měla být řádově jednotky až desítky nanometrů. Čím je mezivrstva tenčí, tím jsou při vlastním provozu v membránové mezivrstvě větší gradienty napětí a vyšší pravděpodobnost vynucené disociace vody, která přispívá k tvorbě H^+ a OH^- iontů. [7] Na druhou stranu je pro tvorbu těchto iontů nezbytné dostatečné množství vody v této mezivrstvě. Standardně se voda do tohoto prostoru dostává difúzí monopolárními vrstvami. Laboratorně však byly testovány i bipolární membrány upravené pro konvekční přísun vody s distributorem umístěným v mezivrstvě. Tato úprava však obvykle vedla k neúměrnému zvýšení elektrického odporu BPM. [8–10]

Monopolární vrstvy tvořící bipolární membránu by měly mít takové materiálové vlastnosti a tloušťku, aby byla zajištěna odpovídající selektivita procesu při co nejnižším elektrickém odporu membrány a dobrých mechanicko-fyzikálních vlastnostech. Vysoká selektivita bipolární membrány je charakterizována hlavně nízkým transportem ko-iontů jednotlivými

iontově selektivními vrstvami. V praxi to znamená, že je požadováno, aby neprocházely anionty z kyselinového okruhu do hydroxidového a kationty z hydroxidového do kyselinového okruhu. Zvýšení selektivity vůči vybraným iontům je možné také ovlivnit například použitím tzv. asymetrické bipolární membrány. Jako taková je označována BPM, která má jednu z monopolárních vrstev větší tloušťky. Například Balster a kol. díky této úpravě snížili nežádoucí transport ko-iontů kationtově selektivní vrstvou až o 47%. [11] Dále se touto problematikou zabýval Kovalchuk a kol. [12] a další autoři [13–15]

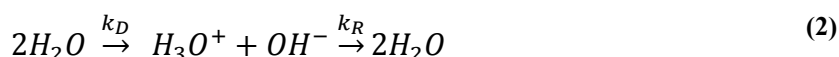
1.2.2 Disociace vody v bipolární membráně

Důležitým parametrem ovlivňujícím vlastní proces elektrodialýzy s bipolární membránou je produkce H^+ a OH^- iontů, která je dána disociací vody přítomné v mezi-membránové vrstvě. Voda je slabý elektrolyt, jehož disociace na H^+ a OH^- ionty probíhá standardně podle rovnice



Kde k_D je rychlostní konstanta disociace vody, k_R je rychlostní konstanta rekombinace vody. Jelikož se jedná o rovnovážnou reakci, dochází v systému jak ke vzniku H^+ a OH^- iontů, tak k jejich rekombinaci zpět na H_2O .

Vodíkový kationt H^+ není schopen samostatné existence a okamžitě se sloučí s molekulou vody za vzniku kationtu H_3O^+ , takže se v literatuře též často setkáváme s rovnicí (2).



V této práci je dále při odvozeních využívána rovnice (1).

Rovnovážná konstanta K_w disociační reakce je definována poměrem rychlostní konstanty rekombinace k_R a rychlostní konstanty disociace k_D . [11], [16, 17]

$$K_w = \frac{k_D}{k_R} = \frac{[c_{H^+}] \cdot [c_{OH^-}]}{[c_{H_2O}]} \quad (3)$$

Například F. Stillinger uvádí hodnotu rychlostní konstanty disociace vody (bez vloženého napětí) $k_D = 2,5 \cdot 10^{-5} s^{-1}$, přičemž tato hodnota byla určena na základě měření kinetiky zpětné rekombinační reakce a znalosti iontového součinu vody, což je součin rovnovážné konstanty K_w a koncentrace vody c_{H_2O} . [16]

Naskýtá se tedy otázka, zda je množství H^+ a OH^- iontů vzniklé prostou disociací dostatečné pro vznik produktů elektrodialýzy s bipolární membránou (EDBPM), tedy kyseliny a hydroxidu v technicky zajímavém množství. Vycházejme ze základní bilanční představy, že intenzita toku H^+ a OH^- iontů bipolární membránou může být maximálně stejná jako je množství vzniklých H^+ a OH^- iontů pomocí disociace vody v membránové mezivrstvě a nemůže ji překročit.

Intenzita toku J_{H^+,OH^-} je zde brána jako množství molů prošlé jednotkovou plochou plochu membrány za jednotku času a je dána rovnicí (4).

$$J_{H^+,OH^-} = \frac{1}{A} \cdot \frac{dn_{H^+}}{dt} = \frac{1}{A} \cdot \frac{V_{MM} \cdot d[c_{H^+}]}{dt} \quad (4)$$

Kde A je plocha membrány a $\frac{d[c_{H^+}]}{dt}$ je rychlost disociace vody, tedy změna koncentrace H^+ iontu v čase v konstantním objemu V_{MM} membránového meziprostoru. Změnu koncentrace H^+ iontu v čase je možné dále vyjádřit pomocí rychlostní rovnice (5).

$$\frac{d[c_{H^+}]}{dt} = k_D \cdot [c_{H_2O}] \quad (5)$$

k_D je rychlostní konstanta disociace vody a $[c_{H_2O}]$ vyjadřuje koncentraci vody v membránové mezivrstvě.

Kombinací rovnic (4) a (5) se získá vztah (6), popisující intenzitu toku H^+ a OH^- iontů v závislosti na koncentraci vody a disociační konstantě

$$J_{H^+,OH^-} = \frac{1}{A} \cdot V_{MM} \cdot k_D \cdot c_{H_2O} \quad (6)$$

Podíl objemu membránové mezivrstvy V_{MM} a plochy membrány A je roven tloušťce λ membránové mezivrstvy. Po dosazení do rovnice (6) tak získáme vztah (7). [4]

$$J_{H^+,OH^-} = k_D \cdot c_{H_2O} \cdot \lambda \quad (7)$$

Z rovnice (7) lze odhadnout intenzitu toku H^+ a OH^- iontů membránou a následně i odpovídající maximální proudovou hustotu ρ_I , viz rovnice (8).

Jak bylo uvedeno dříve, hodnota rychlostní konstanty disociace vody má hodnotu $k_D = 2,5 \cdot 10^{-5} s^{-1}$. Pokud bude celá mezivrstva zaplněna pouze vodou, může molární koncentrace vody v mezivrstvě teoreticky nabývat maximální hodnoty $55,6 kmol \cdot m^{-3}$, nicméně v reálných systémech lze předpokládat nižší koncentraci. Autoři [4] například odhadují, že v membránové mezivrstvě je $c_{H_2O} = 10 kmol \cdot m^{-3}$, případně $6 kmol \cdot m^{-3}$. Na základě experimentálních měření elektronovým mikroskopem je dále pro homogenní membrány odhadována reprezentativní tloušťka membránové mezivrstvy v rozmezí od 1 nm do 10 nm. [4] Po dosazení vyšších z uvedených hodnot do rovnice (7) zjistíme se, že intenzita toku produktů disociace vody membránou dosahuje hodnoty $2,5 \cdot 10^{-9} mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$, což odpovídá proudové hustotě $\rho_I = 2,4 \cdot 10^{-4} A \cdot m^{-2}$. Tato proudová hustota byla vypočtena na základě znalosti množství přeneseného náboje jedním molem iontu ze vztahu (8) [4]

$$\rho_I = z \cdot F \cdot J_{H^+, OH^-} \quad (8)$$

kde z je nábojové číslo iontu (v tomto případě $z = 1$), F je Faradayova konstanta ($96\,500 C \cdot mol^{-1}$).

Takto získaná hodnota proudové hustoty je extrémně malá v porovnání s experimentálně ověřenými proudovými hustotami při provozování laboratorních i průmyslových elektrodialyzačních jednotek s bipolárními membránami. Běžně jsou používány proudové hustoty dosahující hodnot stovek $A \cdot m^{-2}$, tedy až o 6 řádů vyšších. Rychlost disociace vody v BPM, která je součástí svazku membránové elektrodialyzační jednotky s vloženým elektrickým napětím tedy musí být mnohem vyšší, než je tomu v systému bez vloženého napětí. Velký rozdíl je důvodem, proč se problematikou mechanismu disociace vody v membránové mezivrstvě BM zabývala řada prací a bylo navrženo několik teorií jeho zdůvodnění. Jedná se zejména o teorie vycházející z vlivu silného elektrického pole na slabé elektrolyty (druhý Wienův efekt) a z protonově transferové reakce. [4]

1.2.2.1 Druhý Wienův efekt

Druhý Wienův efekt se zabývá vlivem silného elektrického pole na slabé elektrolyty. Bylo zjištěno, že při aplikaci silného elektrického pole (o intenzitě vyšší než $10^6 V \cdot m^{-1}$) v slabém elektrolytu přestává platit Ohmův zákon a dochází k rapidnímu nárůstu vodivosti systému. Tato skutečnost je vysvětlována tím, že se v systému extrémně zvyšuje rychlost pohybu iontů, které kolidují s nedisociovanými molekulami a disociují je na jednotlivé ionty. To způsobí nárůst počtu iontů v systému, tedy zvýšení disociační konstanty. Druhý Wienův efekt je možné použít

i k popisu disociace vody v membránové mezivrstvě, neboť voda se řadí mezi slabé elektrolyty. Matematický popis tohoto jevu je uveden například v literatuře [18]. Vychází z Osangerovy analýzy Wienova efektu, která vede k závěru, že vliv elektrického pole lze vyjádřit jako zvýšení disociační konstanty vody $k_D(E)$ podle vztahů (9) a (10)

$$\frac{k_D(E)}{k_D} = 1 + b + \frac{b^2}{3} + \frac{b^3}{18} + \frac{b^4}{180} + \frac{b^5}{2700} + \dots \dots \dots \quad (9)$$

kde je b parametr, který lze vyjádřit vztahem (10)

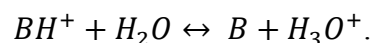
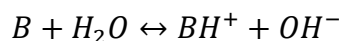
$$b = 0,09636 \cdot \left(\frac{E}{\epsilon_r \cdot T^2} \right) \quad (10)$$

kde E je potenciál elektrického pole, ϵ_r je relativní permitivita a T je absolutní teplota. [19]

Přestože je pomocí této teorie možné vysvětlit zvýšení disociační konstanty k_D a tím i vyšší intenzitu toku H^+ a OH^- iontů membránou, je případná hodnota intenzity toku H^+ iontů takto vypočtená z rovnice (8) stále přibližně o dva řády nižší než hodnoty běžně dosahované v reálných aplikacích. [4, 7]

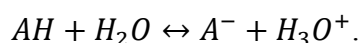
1.2.2.2 *Protonově transferová reakce*

Tato teorie vysvětlující zvýšenou disociaci vody v bipolární membráně vychází z experimentálních pozorování provedených na monopolárních membránách, při nichž bylo zjištěno, že v těsné blízkosti membrány umístěné v silném elektrickém poli dochází po dosažení limitního proudu ke zvýšené disociaci vody, která se projevuje změnou hodnoty pH. Přitom se ukazuje, že tento jev je snáze dosažitelný u AEM, než u CEM. Předpokládá se, že ve vzniklé koncentračně polarizační vrstvě jsou další H^+ a OH^- ionty generovány pomocí protonačně – deprotonační (proton transferové) reakce mezi nabitými funkčními skupinami membrány a vodou. Dle literatury [20] lze základní mechanismus pro AEM lze popsat jako:



I když je pro CEM příspěvek tohoto mechanismu k celkové disociaci vody ve srovnání s AEM nižší, lze ho popsat pomocí obdobných rovnic:





Odpovídající matematické modely popisující disociaci vody v BPM tímto mechanismem jsou shrnuty a popsány například v literatuře. [7, 21, 22) Nicméně, experimenty s reálnými systémy ukazují, že ani tato teorie plně nekvantifikuje zvýšenou míru intenzity toků H^+ a OH^- iontů při elektrodialýze s bipolární membránou. Model proton transferové reakce je též základem pro popis případů, kdy se membránová mezivrstva obohatí o katalyzátor, který snižuje elektrický potenciál membrány a zvyšuje disociační konstantu vody v BPM. [7]

Obecně lze konstatovat, že v membránové mezivrstvě bipolární membrány probíhá při velkých gradientech elektrického napětí řada velmi komplikovaných procesů a míra příspěvků jednotlivých mechanismů je závislá na materiálu a struktuře membrány. Výsledky experimentů ukazují, že studovaný jev zvýšené disociace vody je mnohem výraznější u homogenních než heterogenních membrán. [7] Vztahy uvedené v této kapitole sice naznačují možné mechanismy zvýšené míry disociace, pro praktickou kvantifikaci produkce H^+ a OH^- iontů jsou však nedostatečné, a pro účely této práce navíc příliš komplikované.

1.2.3 Transport hmoty bipolární membránou

V běžném elektro dialyzačním svazku bipolární membrána odděluje dva roztoky obsahující kyselinu a louh o složení odpovídajícím zpracovávané soli. Jak již bylo uvedeno, BPM nemohou přímo procházet anionty ani kationty, neboť jsou vždy v jedné vrstvě membrány ko-iontem a v druhé proti-iontem. Membrána tedy přímo nepřispívá k separaci kationtů ani aniontů. Sledovat lze však transport vznikajících H^+ a OH^- iontů dílčími vrstvami membrány, popřípadě nechtěný transport některých iontů, které jsou pak příčinou znečištění produktů procesu. I přesto, že struktura bipolární membrány je komplikovanější než u standardní monopolární membrány, je princip transportu hmoty dílčími vrstvami membrány obdobný jako u monopolárních membrán. Lze ho proto popsat Nernst – Planckovou rovnicí jako součet příspěvků difúzního toku ($J_{i,dif}$), konvekčního toku ($J_{i,kon}$) a migračního toku $J_{i,migr}$ sledované složky i , viz vztah (11).

$$J_i = J_{i,dif} + J_{i,kon} + J_{i,migr} \quad (11)$$

$$J_{i,dif} = -D_i \nabla c_i$$

$$J_{i,kon} = c_i \mathbf{v}$$

$$J_{i,migr} = -z_i c_i u_i F \nabla \varphi$$

Kde D_i je difúzní koeficient složky i , c_i je její koncentrace, \mathbf{v} označuje vektor lokální rychlosti elektrolytu, z_i je náboj složky i , F je Faradayova konstanta a u_i je pohyblivost částice i , φ je vložený elektrický potenciál. [3, 12, 23, 24] Na základě dosud provedeného rozboru a literární rešerše lze konstatovat, že konvektivní člen v rovnici (11) lze při transportu iontů bipolární membránou zanedbat. Merkel a kol. [23] uvádí, že hlavním transportem ko-iontů BPM je migrační mechanismus. Nicméně velmi důležitá může být také difúzní část rovnice, neboť případná difúze jednotlivých iontů vrstvami BPM může způsobit narušení elektroneutality. V takovém případě dochází k potlačení vlivu migrační složky. Lze tedy říci, že celý systém není možné popsat jednou jednoduchou rovnicí, ale je nezbytné popsat kombinaci několika na sobě závislých dějů. Z tohoto důvodu byla navržena řada teoretických modelů popisujících při různých zjednodušeních transport ko-iontů BPM. Například Wilhelm a kol. [13] navrhli model kombinující difúzní a migrační tok. Kovalchuk a kol. [12] studovali transport iontů přes BPM nejen z hlediska samotné membrány, ale také vzali v úvahu vliv mezních vrstev vytvářených v těsné blízkosti povrchu membrány. Navržený transportní model bere v potaz také skutečnost, zda se daný proces nachází v pod/nad limitní proudové oblasti. Použitelnost navržených modelů pro komplexní popis procesu je velmi omezená. Řešení modelů (obvykle numerická) jsou využitelná zejména při studiu různých dílčích jevů a umožňují potvrzení nebo vyvrácení některých hypotéz a kvalitativních závěrů.

1.2.4 Membránový potenciál

Pokud je selektivní membrána vložena do systému složeného ze dvou rozdílných fází, například fáze A a B a membrána je nepropustná pro některé přítomné ionty. To znamená, že jí projdou například pouze i -té ionty. Jedná o nejjednodušší případ membránové rovnováhy, který byl popsán již roku 1888 Nerstem. [25]

Vzniklá rovnováha je popsána vztahem (12)

$$\widetilde{\mu}_i^A = \widetilde{\mu}_i^B \quad (12)$$

Kde $\widetilde{\mu}_i^A$ je elektrochemický potenciál složky i ve fázi A a $\widetilde{\mu}_i^B$ je elektrochemický potenciál složky i ve fázi B. Na základě definice elektrochemického potenciálu pro jeden mol i -té složky ve sledované fázi můžeme vztah (12) upravit na vztah (13)

$$\mu_i^A + z_i F \varphi^A = \mu_i^B + z_i F \varphi^B \quad (13)$$

Kde z_i je počet nábojů (včetně znaménka) nesených ionty i -té složky, F je Faradayova konstanta a φ^A je potenciál ve fázi A, případně φ^B ve fázi B. Vztah (13) je možné upravit pomocí definičního vztahu chemického potenciálu (14) na vztah (15). [25]

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) \quad (14)$$

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{z_i F} \ln\left(\frac{a_i^A}{a_i^B}\right) \quad (15)$$

Kde a_i^A je aktivita složky i ve fázi A a a_i^B je aktivita složky i ve fázi B, R je univerzální plynová konstanta, T je absolutní teplota. V případě zředěných roztoků je možné aktivitu složky i nahradit její koncentrací pro fázi A $[c_i^A]$, případně $[c_i^B]$ pro fázi B. Finální vztah (16) poté definuje elektrický potenciál, který je zapotřebí k tomu, aby se zabránilo vyrovnávání koncentrací i -té složky jejím průchodem membránou z fáze A do fáze B, případně opačně. [25]

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{z_i F} \ln\left(\frac{[c_i^A]}{[c_i^B]}\right) \quad (16)$$

Důležitou podmínkou použití vztahu (16) je, že membránou prochází pouze jeden druh iontů, případně, že propustnost membrány vůči vybranému iontu i je mnohem vyšší než pro zbylé ionty systému. Také je potřeba předpokládat, že membránou neprochází rozpouštědlo, jinak by nebylo možné zanedbat jevy související s osmotickým tlakem. [25]

Pokud BPM odděluje kyselinu a hydroxid, lze za určitých podmínek využít výše popsanou teorii k určení membránového potenciálu v ustáleném stavu (bez vloženého vnějšího napětí a systémem neprochází žádný proud). Za předpokladu, že rozhraním a jednotlivými vrstvami BPM (jako ko-iont i proti-iont) prochází H^+ iont, je možné vztah (16) upravit dosazením koncentrace $[c_{H^+}]$ na straně kyseliny a hydroxidu a získat tak vztah (17), v němž lze využít definici pH. Rovnovážné napětí vzniklé na rozhraní BPM se poté může určit z rozdílu hodnot pH jako

$$\Delta\varphi_{BPM} = \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{[c_{H^+}]_{katod}}{[c_{H^+}]_{anod}}\right) \approx 0,059 \cdot \Delta pH \quad (17)$$

Například pokud je rozdíl pH na jednotlivých stranách membrány roven hodnotě 14, lze dosazením do vztahu (17) zjistit, že potenciál napříč membránou má hodnotu 0,826 V. Protože se v našem případě jedná o relativně koncentrované silné kyseliny a louhy, lze použít

v literatuře často užívaný název minimální rozkladné napětí, což je hodnota vloženého napětí na obou stranách membrány potřebná k tomu, aby dosaženo v EDBPM svazku transportu H^+ a OH^- iontů požadovaným směrem (tj. směrem k produktům). Často je předpokládáno, že při tomto napětí je již zároveň nastartována zvýšená disociace vody v membránové mezivrstvě. [26]

1.3 Fyzikálně-chemické metody charakterizace bipolární membrány

Základní poznatky o metodách vhodných pro charakterizaci membrán využívaných v elektromembránových procesech jsou uvedeny například v literatuře [2, 3, 27], [28, 29]. Jedná se především o jejich životnost, iontově výměnnou kapacitu, mechanické vlastnosti, deformaci, rozměrovou stálost a bobtnavost. Důležité jsou i elektrochemické vlastnosti membrán, jako je jejich elektrický odpor, iontová permselectivita a transport neionogenních složek, tj. vody nebo jiných neutrálních molekul. Pro posouzení iontově selektivních membrán se nově využívají i tzv. elektroanalytické metody charakterizace. Jedná se o stanovení a vyhodnocení průběhu U-I křivek, chronopotenciometrii a impedanční spektroskopii. Při chronopotenciometrii se měří elektrický potenciál jako časová odezva systému s testovanou membránou v závislosti na řízené hodnotě vloženého proudu (napětí). Tato metoda umožňuje spojit (korelovat) významné přechodné stavy systému s měřeným elektrickým potenciálem, neboť změny v elektrickém potenciálu indikují změny v transportních podmínkách systému. Při impedanční spektroskopii je sledována odezva systému na vkládané střídavé napětí. Oproti chronopotenciometrii umožňuje tato metoda také stanovit některé další charakteristiky vnitřní struktury BPM, neboť odezva je v tomto případě mnohem citlivější na změny vnitřní struktury membrány. Tato skutečnost však na druhou stranu částečně limituje použití metody, neboť i nepatrná změna v parametrech membrány může být příčinou obtížné reprodukovatelnosti jednotlivých měření. [28, 29]

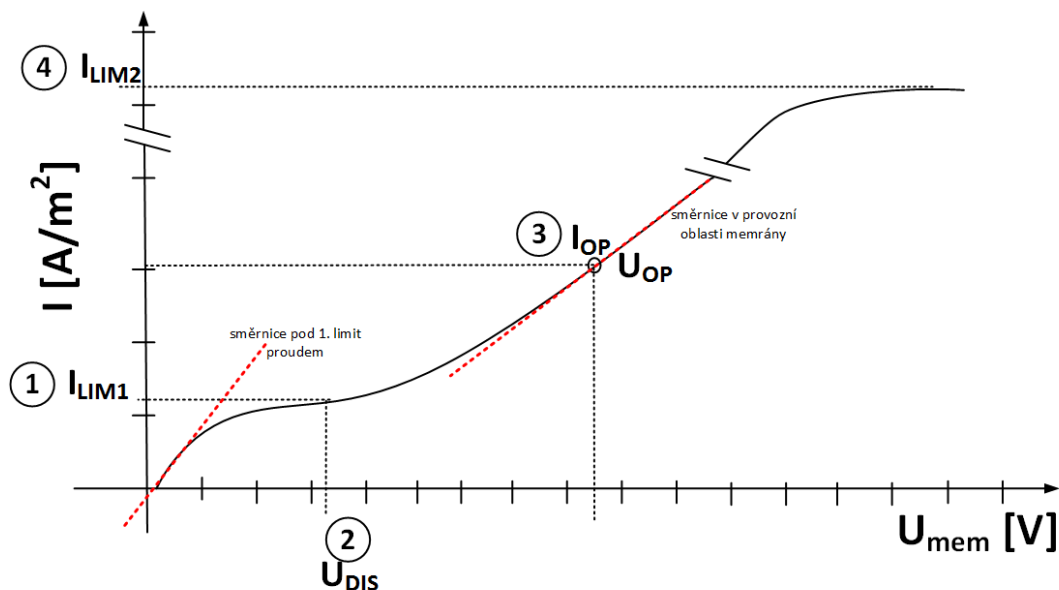
Publikované práce zabývající se elektrochemickými metodami charakterizace membrán jsou zaměřeny dominantně na metodiku měření a postupy vyhodnocení standardizovaných testů, které slouží k porovnání samotných (nejčastěji nově vyvinutých) membrán mezi sebou. Minimum prací se zabývá možností využití těchto metod k predikci průběhu celého procesu EDBPM.

Nejpropracovanější elektroanalytickou metodou jsou stanovení tzv. volt-ampérové charakteristiky membrány. Proto je v dalším textu tato metoda popsána podrobněji s cílem hledat možnosti jejího využití například z pohledu čistoty získaných produktů.

1.3.1 Voltampérová charakteristika bipolární membrány

Stanovení U-I křivky neboli tzv. volt-ampérové charakteristiky je poměrně jednoduchou testovací metodou s relativně vysokou vypovídací schopností o struktuře a vlastnostech BPM. Princip měření je založen na sledování změn napětí při měnící se hodnotě procházejícího proudu (proudové hustoty). [30] Typický průběh křivky znázorňuje obrázek 3, na němž je možné pozorovat pět charakteristických oblastí:

- (1) první zkoumanou oblastí je směrnice pod prvním limitním proudem; z hodnot této směrnice se určuje specifický odpor membrány pro průchod iontů solí, které jsou až do bodu 1 dominantním nositelem přenášeného náboje, protože H^+ a OH^- zatím nevzniká,
- (2) v další části křivky se určuje tzv. první limitní proud (oblast), což je hodnota, která popisuje selektivitu membrány, bod 1 na obrázku 3. Čím je tato hodnota vyšší, tím je selektivita membrány nižší a tudíž ko-ionty prochází membránou,
- (3) třetí oblast, tj. bod 2, který se z křivek odečítá, je hodnota tzv. rozkladného napětí. Při tomto napětí začíná docházet ke zvýšenému štěpení vody na H^+ a OH^- ionty, a tudíž i k nárůstu proudu v systému,
- (4) čtvrtá hodnota je opět směrnice naměřené křivky, která se využívá pro výpočet specifického odporu membrány (systému) v provozní oblasti tvorby H^+ a OH^- iontů (nadlimitní oblasti).
- (5) poslední, tj. pátou hodnotou, je druhý limitní proud (bod 4), který představuje hodnotu, při které je disociace vody již limitována rychlostí transportu vody do membránového meziprostoru a má tedy vypovídající hodnotu pro určení proudové hustoty, při které by mohlo dojít k poničení membrány vlivem nedostatku vody ve struktuře membrány. [31]



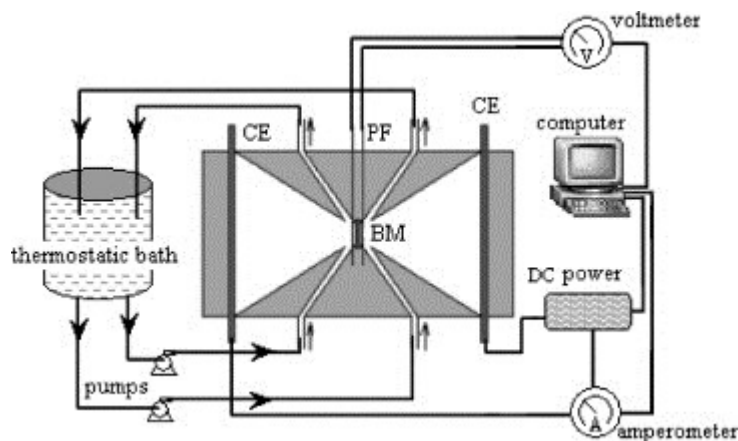
Obrázek 3 Typická U-I křivka BPM (I_{LIM1} - první limitní proud, I_{LIM2} -druhý limitní proud, I_{OP} – proud v inflexním bodě, U_{OP} – napětí v inflexním bodě, U_{DIS} – disociační napětí, U_{mem} – vložené napětí na membráně)

1.3.1.1 Stanovení voltampérové charakteristiky

Sestava využitelná pro automatizované měření U-I křivek bipolárních membrán se skládá z potenciostatu a měřící cely osazené proměřovanou membránou, elektrodami a elektrolytem. Zařízení udržuje na pracovní elektrodě požadovaný elektrický potenciál, který se měří vůči referenční elektrodě. Při dvouelektrodevém uspořádání je do vzorku ponořena pouze pracovní (WE) a referenční elektroda (RE). Veškerý proud procházející pracovní elektrodou tedy prochází i referenční elektrodou, což může mít za následek změnu vlastností referenční elektrody a může tak vést k méně přesným výsledkům měření. Z tohoto důvodu se při testování IEM používá i čtyřelektrodevé uspořádání, v němž proud protéká mezi platinovou pracovní a pomocnou elektrodou, a potenciál se měří mezi pracovními a referenčními elektrodami umístěnými před a za proměřovanou membránou. Jako referenční elektrody se nejčastěji využívají Ag/AgCl elektrody případně saturované kalomelové elektrody. Některé práce využívají i šestikomorové uspořádání.

Nejčastějším zdrojem informací o detailním zapojení měřící aparatury a specifikách vyhodnocení experimentálních dat jsou práce zabývající se přípravou a testováním nových BPM. Například Tongwen a Weihua [32] ve své práci zaměřené na syntézu nových BPM využil dvoukomorové zapojení, tak jak znázorňuje obrázek 4. Elektrody byly umístěny přibližně 1 mm od membrány. Celý systém byl v tzv. průtočném módu, což znamená, že 0,5 M roztok

Na_2SO_4 byl pumpován do spodní části cely a odváděn horním otvorem. Před samotným měřením U-I závislosti, byly testované membrány provozovány v klasické EDBPM po dobu 50 min za proudové hustoty $240 A \cdot m^{-2}$. [32, 33]



Obrázek 4 Uspořádání při měření U-I závislosti použité autory [32]

Dvoukomorové zapojení použil ve své práci také Zabolotski a kol. [30]. Z obdobného uspořádání vycházel při svých experimentech též Hwang, který zkoumal vliv teploty a doby ponoření BPM do kyselého roztoku. Cely byly před vlastním měřením naplněny na hodinu $0,5 M NaCl$, aby bylo zajištěno vytvoření rovnováhy mezi membránou a vnějším roztokem. Elektrody určené k měření byly umístěny ve vzdálenosti přibližně 2 mm od BPM, přičemž měřený rozsah byl nastavený na oblast $0 - 1,5 V$ se skenovací rychlostí $1 mV/s$. [27] Jedna z nejnovějších prací využívající U-I křivky pro charakterizaci nově vyvinuté BPM je z roku 2016 od autorů Zhou a kol. Tato skupina využila dvoukomorové zapojení, přičemž měření probíhalo v $1 M Na_2SO_4$. [34] Stejně podmínky jsou také uvedeny dalších následujících pracích. [33, 35]

Kromě dvoukomorového uspořádání lze U-I křivky měřit také ve čtyř nebo šestikomorovém uspořádání, jak uvádí například práce od Hurwitz a Dibina. [36] Elektrodové komory byly při tomto uspořádání naplněny $0,5 M Na_2SO_4$, „tlumicí“ komory (ty, které jsou vzdálenější od membrány) byly naplněny $2 M NaCl$ a kolem samotné membrány cirkulovaly dva druhy roztoků. Pro symetrické solné testy to byl na obou stranách membrány $2 M NaCl$, v případě tzv. asymetrických testů byla cirkulována na jedné straně membrány kyselina a na druhé straně louh. V daném případě se jednalo o $2 M HCl$ a $2 M NaOH$. Tato práce je zajímavá tím, že jako jediná popisuje možnost měření U-I křivek v systému, který je svým uspořádáním blízký reálnému svazku elektrodialyzační jednotky s BPM, tj. s kyselinou a louhem v kontaktu s příslušnou stranou BPM. Jedním z problémů měření U-I křivek, ale i jiných

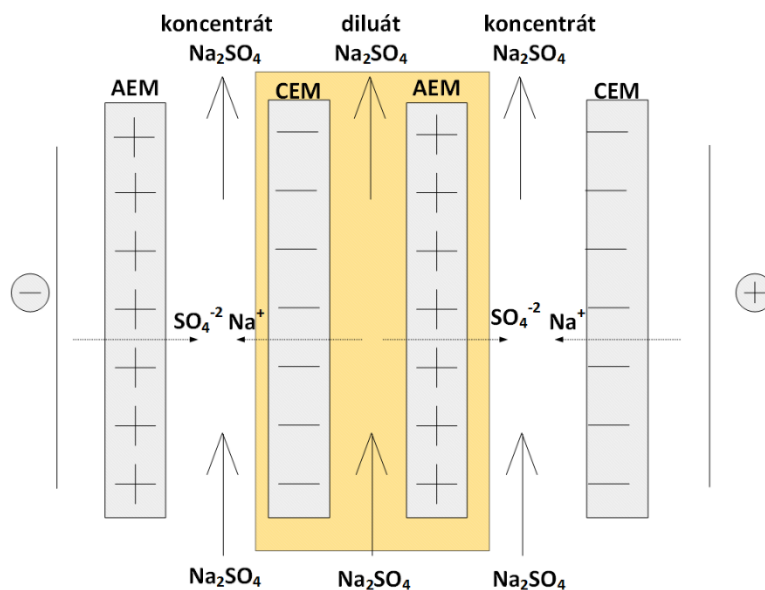
elektrochemických vlastností membrány v rozdílných roztocích je totiž fakt, že se za nulového proudu ustanovuje napříč membránou elektrochemický potenciál (viz kapitola 1.2.4). Velikost tohoto potenciálu je možné odhadnout ještě před samotným měřením například na základě vztahu (17). [36]

Šestikomorové uspořádání využil při svých experimentech také Krol a kol. [4] Jako elektrodotový roztok použili opět Na_2SO_4 , do vnějších cel umístili 1 M NaCl a do prostředních cel (nejblíže BPM) byl vložen 0,5 M NaCl. Všechny roztoky byly systémem cirkulovány. Cella byla uspořádána tak, aby docházelo k produkci nové kyseliny a hydroxidu v příslušné centrální cele. Další šestikomorové uspořádání je zmíněno v práci Jeevananda a kol. Autoři se původně zaměřili na vylepšení BPM pomocí přísad pyridinu do membránové mezivrstvy. K porovnání výsledků posloužily U-I křivky, které byly měřeny v cele naplněné 0,25 M NaCl. Jako IEM v aparatuře byly použity pouze CEM. Disociační flux na jednotlivých stranách BPM, který byl měřen titračně. [37] Za zmínku stojí také práce Krol a kol., kteří ve své práci nezkoumali přímo U-I křivky měřené pro BPM, ale pro monopolární membrány. Nicméně díky určité podobnosti, lze očekávat jistou analogii s výsledky s BPM. [38]

1.4 Elektrodialýza s monopolárními membránami

Elektrodialýza s monopolárními membránami (ED) je standardní elektro membránový proces, při němž jsou do membránového svazku vloženy pouze monopolární membrány. Dvě opakující se membrány (kationtově a aniontově selektivní) oddělené distanční síťkou tvoří základní stavební jednotku svazku, tzv. buňku, jak znázorňuje obrázek 5. Těchto buněk může být v membránovém svazku od několika jednotek až po stovky, či tisíce, v závislosti na velikosti elektrodialyzační jednotky. [39]

Samotný princip ED je založen na rozdílných polaritách látek a na migraci iontů membránami umístěnými v elektrickém poli. Graficky je proces znázorněn na obrázku 5.



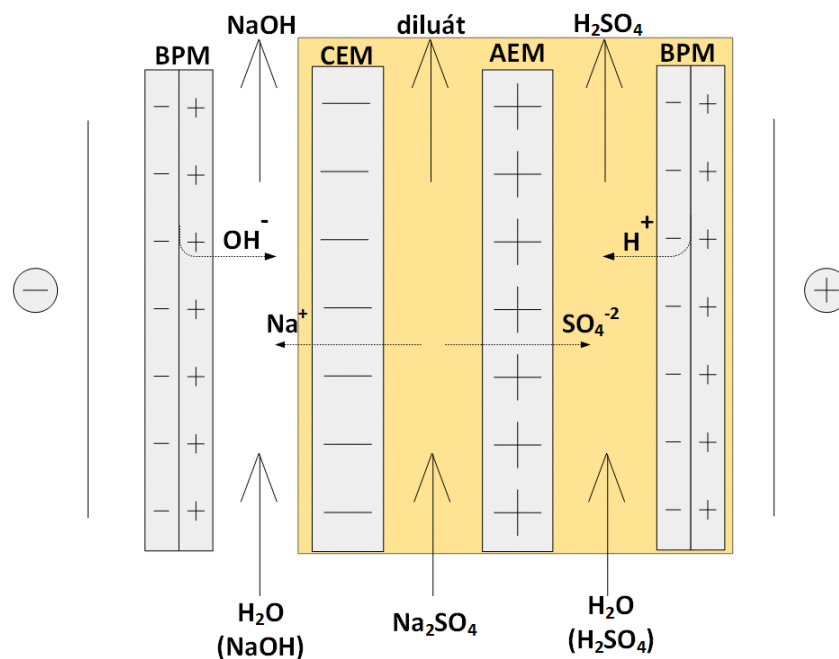
Obrázek 5 Princip elektrodialýzy

Zpracovávaný roztok vstupuje jako nástríkový proud do prostoru mezi CEM a AEM. Zde vlivem vloženého stejnosměrného elektrického pole dojde k migraci iontů k příslušné opačně nabitě elektrodě. Kationty putují k záporně nabitě elektrodě (katodě), v prvním stupni projdou opačně nabitou CEM, čímž se dostanou do koncentrátového okruhu. V dalším pohybu směrem ke katodě již kationtům brání AEM, která má stejnou polaritu jako migrující kationt a kationty tak zůstávají v koncentrátovém okruhu. Obdobný děj probíhá i v opačném směru. Aniont nejprve projde AEM a následně je zastaven CEM. Z nástríkového okruhu se na výstupu stane tzv. diluátový proud, ve kterém je koncentrace zpracovávané soli nižší než na vstupu. [2, 3]

ED je průmyslově využívána například ke zvýšení koncentrace soli v roztoku (např. průmyslových vod před jejich vstupem do odparky), k odsolení mořské a brakické vody atd. V potravinářském průmyslu je hlavní využití ED při odsolování syrovátky, uplatnění nachází však také při produkci vína, apod. [3]

1.5 Elektrodialýza s bipolárními membránami

Elektrodialýza s bipolárními membránami (EDBPM) je relativně nový membránový proces. Základem celého procesu je BPM a její schopnost štěpit vodu na H^+ a OH^- ionty v prostředí elektrického pole. Díky tomu je možné vyrábět kyselinu a hydroxid z příslušné soli. Princip procesu je znázorněn na obrázku 6.



Obrázek 6 Princip elektrodialýzy s bipolární membránou

Do diluátového okruhu je přiváděn zpracovávaný roztok soli, vlivem vloženého elektrického napětí dochází k migraci přítomných iontů, které projdou monopolární iontově selektivní membránou do vedlejšího okruhu, kde jim v dalším pohybu brání stejně nabitá iontově selektivní vrstva BPM. V bipolární membráně dojde vlivem vloženého napětí ke štěpení vody na H^+ a OH^- ionty, které jsou okamžitě transportovány příslušnou monopolární vrstvou z BPM do sousedního okruhu, ve kterém společně s odpovídajícím kationtem nebo aniontem vytvoří hydroxid, respektive kyselinu.

EDBPM je možné využít k výrobě kyseliny a hydroxidu z anorganických solí jako je například síran sodný [40], chlorid sodný [41], ale také ke zpracování organických solí a produkci organických kyselin jako je kyselina citronová [42], kyselina jantarová [43] nebo kyselina mravenčí [44]. Další zajímavé využití EDBPM je v možné najít při okyselení reakční směsi při výrobě papíru nebo lepenky (kartonu) procesem Kraft. [45]

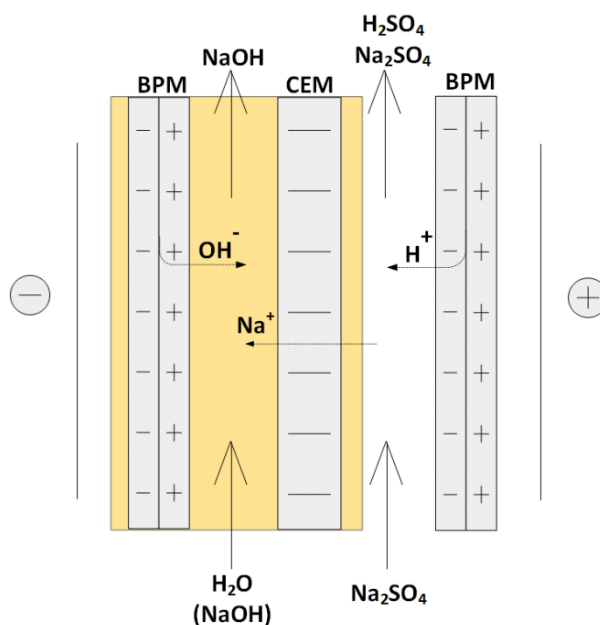
1.5.1 Uspořádání svazku EDBPM

Základní částí elektrodialyzační jednotky je membránový svazek, který se skládá z periodicky se opakujících strukturních jednotek (buněk) s různým uspořádáním monopolárních a bipolárních membrán. Konfigurace svazku a typ použitých membrán mohou mít významný vliv na kvalitu i množství produktů EDBPM.

Základním uspořádáním svazku pro EDBPM je tzv. tříkomorové uspořádání. [46] Ve specifických případech je využíváno dvoukomorové upořádání, a to zejména při nižších požadavcích na čistotu produktu nebo při nízkých rozdílech pH v roztocích (např. při výrobě organických kyselin nebo úpravách kyselosti nápojů). Okrajově byla studována i vícekomorová (např. čtyřkomorová) uspořádání. [47–49]

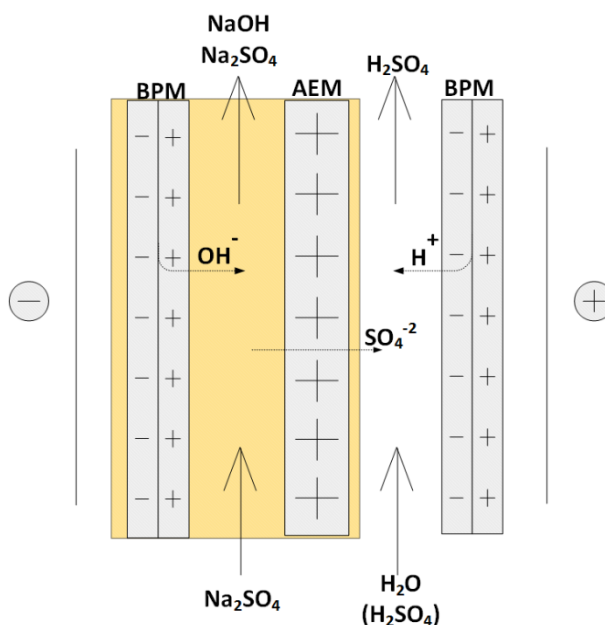
1.5.1.1 Dvoukomorová uspořádání

Dvoukomorové uspořádání má ve svazku pouze dvě cyklicky se opakující komory. Mohou existovat dva případy. Pokud se opakuje BPM s CEM, jak zobrazuje obrázek 6 (žlutě podbarvené), dochází přes monopolární membránu pouze k transportu kationtů z nástříkové komory. Potom jsou produktem hydroxid a směs vstupní soli a kyseliny. [48] Toto zapojení je využíváno hlavně pro acidifikace různých roztoků. Například Balster a kol. popisují acidifikaci mléčné syrovátky právě pomocí uvedeného zapojení. [50] Další využití tohoto zapojení může být při získávání kyseliny citronové z fermentačního roztoku, jak popisuje ve své práci Xiaohan a kol. [51] Výhodou tohoto procesu je získání kyseliny citronové a hydroxidového roztoku, který může být využit zpět při regulaci pH. Dalším příkladem využití dvoukomorového zapojení s CEM je výroba kyseliny mravenčí. [52]



Obrázek 7 Dvoukomorové uspořádání svazku s CEM

Druhou alternativou dvoukomorového zapojení je kombinace BPM a AEM, viz obrázek 8.



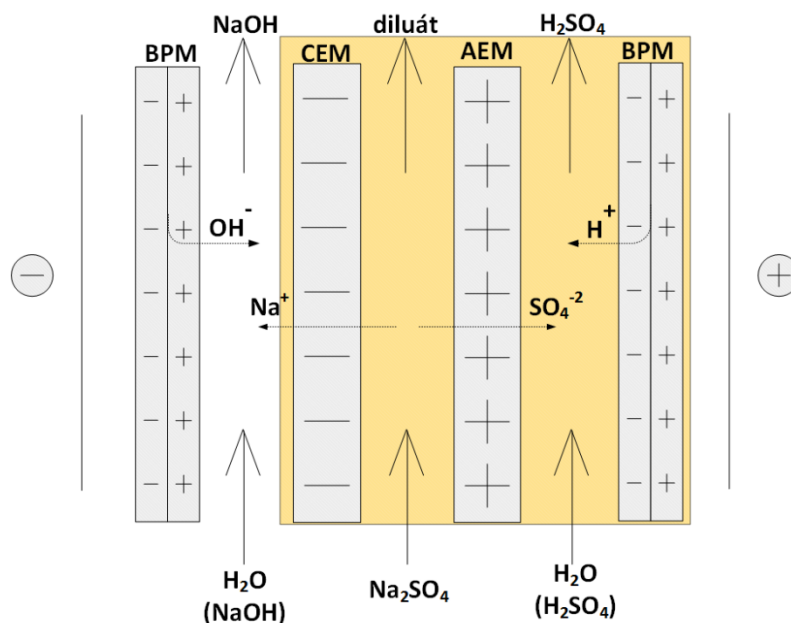
Obrázek 8 Dvoukomorové uspořádání svazku s AEM

Tato konfigurace umožňuje transport aniontů ze solného okruhu a produkci kyseliny a směsi hydroxidu a vstupní soli. [53] Toto zapojení je v odborné literatuře zmiňováno častěji. Uplatňuje se například při deacidifikaci různých nápojů, jako je například brusinková šťáva [54], marakujový džus [55] nebo jablečný džus [56]. Nemusí se však jednat jenom o nápoje; konfigurace BPM a AEM byla také zkoumaná například při alkalizaci ethanolaminových solí. [57]

1.5.1.2 *Tříkomorové uspořádání*

Tříkomorové uspořádání je považováno za základní uspořádání svazku EDBPM. Základní buňka se skládá z BPM, CEM a AEM. Tyto buňky se ve svazku pravidelně opakují. V dalším textu je to uspořádání označováno jako BCA uspořádání (obrázek 9). Nástřik je přiváděn do komory ohraničené AEM a CEM; proti-ionty procházejí přes odpovídající membrány do kyselinové a hydroxidové komory, do kterých jsou zároveň transportovány H^+ a OH^- ionty z BM ohraničující příslušnou komoru. Při procesu je tedy možné produkovat zároveň relativně čistou kyselinu i hydroxid. [56]. V porovnání s produkty z dvoukomorového zapojení lze vyrábět koncentrovanější roztoky kyseliny i hydroxidu, neboť míra zpětné rekombinace H^+ a OH^- iontů je výrazně nižší. Je to dáno hlavně skutečností, že umístění monopolárních membrán vytváří bariéru pro transport vznikajících H^+ a OH^- iontů do sousedních komor. Literatura [53] [57] uvádí maximálně dosažitelnou koncentraci v tříkomorovém uspořádání u stejných

produktů až o polovinu vyšší než ve dvoukomorovém uspořádání. Díky těmto skutečnostem je i proudová účinnost u tříkomorového zapojení vyšší než u dvoukomorového. [27] [53] Tříkomorové zapojení je využíváno velmi často, a to jak při zpracování anorganických solí, například chloridu amonného [41], tak i organických solí, například mravenčanu sodného [58], nebo při zpracování různých potravinářských produktů [23].



Obrázek 9 Tříkomorové uspořádání svazku

V případě tříkomorového zapojení je čistota produktů závislá na selektivitě membrán, zejména pak bipolárních membrán. Nízká selektivita jednotlivých monopolárních vrstev může způsobit průnik ko-iontů bipolární membránou a tím snížit celkovou čistotu produktů. [59] Tento fakt je společný pro všechny typy zapojení diskutované v kapitole 4.1.; jen se u každého zapojení může projevit jinou měrou.

1.5.1.3 Čtyřkomorová uspořádání

Čtyřkomorová uspořádání vycházejí ze standardního tříkomorového uspořádání, které je rozšířeno o jednu monopolární membránu, která spoluvytváří další pracovní komoru svazku. Díky tomu je možné vytvářet různé kombinace uspořádání membrán, které mohou nalézt uplatnění při ovlivňování maximální koncentrace a čistoty vyráběné kyseliny a hydroxidu. Nicméně doposud bylo publikováno pouze několik prací zaměřených na problematiku čtyřkomorových uspořádání. Jedná se například o článek zabývající se výrobou superčistého N,N,N-trimethyl-1-adamantylammonium hydroxidu. [60] Uvedený článek zkoumal pouze zapojení BCAC. Stejně zapojení bylo použito také autory Shen a kol. [61] při produkci

tetrapropyl amonium hydroxidu. Z uvedených prací je patrné, že čtyřkomorové uspořádání je studováno hlavně pro zpracování komplikovanějších a zejména dražších organických látek. Pro běžné anorganické soli toto zapojení nebylo dosud předmětem studia.

1.5.2 Čistota produktů

Vlivem nedokonalosti membrán dochází k transportu nejen proti-iontů, ale také ko-iontů příslušnou IEM nebo IEL. Díky těmto transportům dochází následně k tomu, že se v produktech mohou vyskytovat i ionty, které nejsou žádané. V případě EDPM se jedná hlavně o přítomnost soli v produktech (kyselině a hydroxidu). Znečištění získaných produktů je možné vyjádřit například pomocí molárního zlomku. V takovém případě se porovnává počet molů znečišťujícího iontu ku všem molům v daném produktu. Tento způsob výpočtu byl použit například v pracích [62, 63]. Dále lze vyjádřit znečištění produktů pomocí hmotnostního zlomku. V takovém případě se bere hmotnost znečišťující látky (iontu) ku hmotnosti produktu. U obou těchto veličin je však nutné zmínit skutečnost, že v případě nízko koncentrovaných produktů (například max. desítky gramů kyseliny, nebo hydroxidu na kilogram roztoku) je celková hmotnost produktu tvořena hlavně rozpouštědlem (vodou). Hodnoty takto vypočteného znečištění jsou řádově nižší, nežli je hodnota znečištění získaná jako poměr hmotností (molů) znečišťující látky vs hmotnost (moly) čistého (100%) produktu.

Wilhelm a kol. [13] uvádějí, že pro komerční homogenní BPM je celkový transport iontů soli vyšší než $0,1 \frac{mol_{soli}}{mol_{H^+ \text{ nebo } OH^-}}$. Přitom tento poměr roste se zvyšující se koncentrací kyseliny i hydroxidu. Výsledkem je, že koncentrované kyseliny a hydroxidy nelze získat o čistotě vyšší než 99 mol%. Výsledky dalších autorů např. [12, 23, 30] ukazují, že pro heterogenní bipolární membrány jsou čistoty produktů za jinak srovnatelných podmínek ještě nižší. To znamená, že transport ko-iontů jednotlivými IEL může být výraznější. Pravděpodobně to souvisí s větší neuspořádaností rozhraní mezi oběma vrstvami heterogenní BPM.

1.5.3 Vliv dalších provozních parametrů na EDBPM

Vlastní proces EDBPM je ovlivňován řadou procesních parametrů a změna jednoho z nich nebo jejich kombinace může hrát významnou roli v celém procesu EDBPM, a to jak z hlediska kvality tak i kvantity produktů. Nejčastěji se jako proměnné provozní parametry označují: teplota, rychlost proudění procesních roztoků, koncentrace roztoků vstupujících do svazku a proudová hustota, nebo s ní provázané napětí na svazku.

Vliv proudové hustoty na proces EDBPM je v publikovaných pracích nejčastěji zmiňovaným parametrem. [64–67] Například Szczygielca a kol. popisují ve své práci vliv proudové hustoty na proces produkce alfa-ketoglutarové kyseliny. V uvedené práci byla použita homogenní bipolární membrána PC200bi od společnosti PCCel GmbH, Germany, přičemž testy byly provedeny při relativně nízkých proudových hustotách v rozpětí 65 – 125 A/m². Autoři se ve své práci mimo jiné zmiňují o zvýšení disociace vody při zvýšené proudové hustotě. To i přes snížení odporu BPM vede k navýšení napětí, které připadá na základní buňku. [67, 68] Podobný trend byl popsán také v dalších pracích. [55, 84] Dalším zjištěním je, že zvyšující se proudová hustota nemá při konstantních hodnotách ostatních parametrů významný vliv na proudovou účinnost. [68] Nicméně jak uvádí práce [71, 72] proudová účinnost závisí hlavně na koncentraci okolních roztoků. Pokud se mění koncentrace, může mít zprostředkovaně vliv na průběh procesu i proudová hustota. Naopak spotřeba elektrické energie roste v provozní oblasti membrány téměř lineárně se vzrůstající proudovou hustotou. To úzce souvisí s výše zmíněnou závislostí napětí na proudové hustotě. Důležité je také zmínit, že rozpětí proudové hustoty, v kterém je EDBPM provozována je široké. Někteří autoři realizují EDBPM při nízkých proudových hustotách, cca 100 A/m² [65, 67]. Jindy jsou provozně použita proudová zatížení přesahující i 500 A/m² [49, 68]. V těchto dvou uvedených pracích byly použity membrány od společnosti Neosepta. Při laboratorních experimentálních pracích byly testovány i proudové hustoty přesahující 1000 A/m². Ukazuje se však, že při překročení proudové hustoty odpovídající inflexnímu bodu I_{OP} (viz. obrázek 3) dochází obvykle k nevratné destrukci membrány [71].

Další často studovaný parametr je vstupní koncentrace procesních proudů. Převážná část publikovaných prací se zabývá vlivem koncentrace vstupní soli. Hodnota vstupní koncentrace ovlivňuje zejména hodnotu napětí připadajícího na svazek; přičemž platí, že se vzrůstající koncentrací vstupní soli se snižuje napětí na svazku. Tento jev je spojen hlavně s celkovým odporem svazku. Při velmi nízkých koncentracích roztoku může nastat situace, že vlivem elektromigrace iontů dojde lokálně k vyčerpání přítomných iontů, což způsobí okamžitý nárůst odporu v daném míst [72]. Kromě napětí na svazek může mít koncentrace vstupní suroviny vliv také na výtěžnost procesu. Například Sun a kol. popisují závislost výtěžku kyseliny citronové na vstupní koncentraci citrátu sodného [51]. Vlivem hodnoty vstupní koncentrace zpracovávané soli na proces EDBPM se zabývaly i další práce například [73–76]. Limitace procesu při extrémně nízkých koncentracích je vždy spojována se zvyšováním odporu v nástřikovém

okruhu. To se projevuje zejména ve vsádkovém režimu, při kterém se průběžně mění koncentrace vstupních surovin i vyráběných produktů.

Vliv teploty na proces EDBPM je popsán například v práci Ramírez a kol. [77]. Jednoznačný závěr v této problematice je, že se vzrůstající teplotou roste i výkonnost EDBPM. Především pak rychlost štěpení vody v BPM se zvyšuje s rostoucí teplotou. [77]

2 FORMULACE PROBLÉMU

2.1 Shrnutí literární rešerše a stanovení cílů práce

V rámci teoretického rozboru studované problematiky byla provedena literární rešerše, za účelem zjištění současného stupně poznání a využívání procesu EDBPM. Základním rešeršním nástrojem pro zpracování přehledu publikovaných prací byl discovery systém PRIMO s jednotným rozhraním pro vyhledávání v informačních zdrojích zakoupených a předplácených Univerzitou Pardubice. Jedná se o soubor relevantních odkazů z následujících elektronických informačních zdrojů (Web of Science, Scopus, Science Direct, Springer Link, Wiley Online Library, American Chemical Society, Royal Society of Chemistry, JSTOR, IEEE Xplore Digital Library, Emerald a Institute of Physics) a zároveň z vlastních zdrojů, tj. z knih a časopisů univerzitní knihovny a závěrečných prací a publikací z digitální knihovny univerzity. Pro patentovou rešerši byla využita databáze ESPACENET.

Počáteční výběr byl založen na klíčových slovech: electro dialysis AND bipolar membrane. Prostřednictvím vyhledávače PRIMO bylo získáno celkem 1 129 odkazů na odborné články a prostřednictvím databáze ESPACENET 135 odkazů na relevantní patenty. Jejich rozložení v letech publikování je patrné z tabulky 1. Poprvé byla BPM připravena v roce 1956, nejstarší publikace zabývající se uceleným procesem elektrodialýzy s bipolárními membránami pocházejí z konce sedmdesátých let a první velká průmyslová aplikace EDBPM je z roku 1988. Jedná se tedy o velmi pozvolný vývoj. Je zřejmé, že studium tohoto procesu se výrazně zvýšilo až po roce 1990 a je stále ve fázi růstu.

Tabulka 1 Přehled publikací a patentů pro klíčová slova "bipolar membrane" AND "electrodialysis" pro všechny kombinace

období	počet položek	
	odborné články (PRIMO)	patenty (ESPACENET)
před rokem 1981	10	5
1981 až 1989	15	14
1990 až 1997	146	40
1998 až 2006	380	65
2006 až 2018	526	120
celkem	1077	244

Publikované práce lze rozdělit do několika základních skupin. Největší skupinu tvoří práce, technologické studie a články, které řeší možnost využití EDBPM při zpracování nejrůznějších anorganických, případně organických solí. Také sem lze zařadit práce zabývající se speciálním využitím BPM, například pro úpravu pH. Obecným cílem těchto prací je zjistit, zda EDBPM vůbec při zpracování daného elektrolytu probíhá a případně stanovit základní podmínky provozování EDBPM v daném systému. Druhou velmi početnou skupinu tvoří práce zabývající se přípravou a charakterizací BPM. V rámci těchto prací autoři nejčastěji zkouší různé materiály, vazby, polymerační reakce k přípravě nové BPM, která bude mít určité předem definované specifické vlastnosti. Často jsou tyto membrány následně testovány pro speciální aplikace diskutované v rámci první skupiny prací. V uvedených člancích se také často objevují zmínky o charakterizaci a porovnání vyrobených membrán. Další skupinu tvoří menší soubor článků zabývajících se teoretickým popisem dílčích dějů, jako je disociace vody v membránové mezivrstvě, transport iontů jednotlivými vrstvami membrány, transport vody apod. Poslední, nejmenší část lze definovat jako práce zabývající se experimentálním studiem jednotlivých modulů a inženýrských procesních charakteristik se snahou o jejich zobecnění a hledání možností pro jejich „scale up“.

Z literární rešerše dále vyplývá, že účinnost membránového procesu je výrazně závislá na typu a vlastnostech bipolární membrány, na kombinaci bipolární membrány s monopolárními membránami v membránovém svazku a na provozních parametrech, jako například proudová hustota, vložené napětí, teplota, koncentrační poměry v procesních prouděch a charakter proudění v jednotlivých okruzích. Dalšími faktory omezujícími využívání EDBPM v technologiích výroby kyselin a hydroxidů jsou pak především některé charakteristické vlastnosti jak bipolárních, tak i monopolárních membrán. Jedná se především o nedokonalou permsektivitu, vysoký elektroosmotický převod vody a chemickou stabilitu membrán v silně kyselých a zásaditých roztocích, zejména při zvýšené teplotě.

V návaznosti na to se tato disertační práce zabývá experimentálním studiem procesu EDBPM zaměřeným na využití heterogenních bipolárních a monopolárních membrán při zpracování solí silných elektrolytů. Experimenty jsou zaměřeny především na detailní studium následujících jevů:

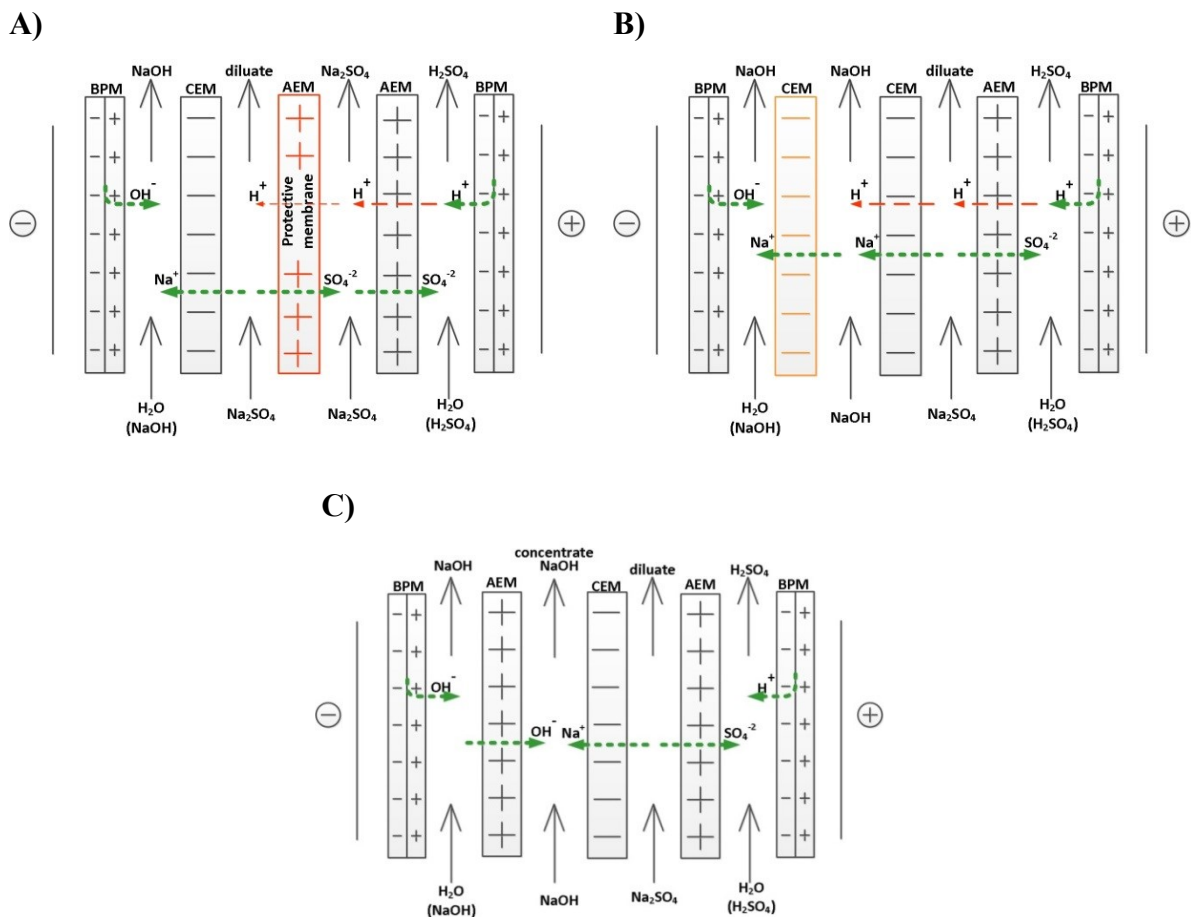
- 1) vliv uspořádání svazku EDBPM (2,3,4 komorové) na kvalitu a množství produktů EDBPM; definování vnitřních migračních dějů procesu a odhad míry jejich vlivu na EDBPM jako celek na základě provedených měření,

- 2) podrobné studium vlivu koncentrace produktů, proudové hustoty na čistotu produktů pro tříkomorovou konfiguraci svazku EDBPM,
- 3) nalezení vztahu mezi voltampérovými charakteristikami BPM a procesními charakteristikami EDBPM.

2.2 Navržená uspořádání

V rámci experimentů budou studována různá uspořádání EDBPM, tj. standardní dvoukomorová a tříkomorová uspořádání a různá vícekomorová uspořádání. Obrázek 10 zobrazuje tři příklady čtyřkomorového uspořádání, které jsou navrženy a budou studovány v rámci této práce. Jejich návrh vychází ze snahy získat jak vyšší koncentraci produkované kyseliny a hydroxidu, tak i dosáhnout na jejich vyšší čistotu.

Obrázek 10 A) znázorňuje první možnou čtyřkomorovou konfiguraci svazku, kdy je oproti tříkomorové konfiguraci navíc použita AEM. Cílem je omezit nechtěný transport H^+ iontů membránovým svazkem. Jak je na uvedeném obrázku znázorněno červenou šipkou, H^+ ionty mohou s ohledem na svou velikost a vysokou mobilitu částečně procházet AEM a tím snižovat koncentraci vznikajícího hydroxidu, neboť se zneutralizují s OH^- ionty, které přecházejí do hydroxidu (zelená šipka). Druhá AEM tedy v systému slouží jako sekundární bariéra pro přítomné H^+ ionty a má zabraňovat, nebo alespoň snižovat množství procházejících H^+ iontů do hydroxidového okruhu. Díky této bariéře by mělo být možné dosáhnout vyšší koncentrace hydroxidu, než je tomu u tříkomorového uspořádání. Základní buňka tohoto svazku se tedy skládá z BPM – CEM – AEM – AEM a je označována jako BCAA uspořádání.



Obrázek 10 Čtyřkomorové uspořádání svazku A) BCAA, tj. AEM jako ochranná bariéra B) BCCA, tj. CEM pro ochranný okruh C) BACA, tj. AEM pro vytvoření vnitřního koncentračního okruhu ED

Obrázek 10 B) zobrazuje další navržený typ čtyřkomorové konfigurace, kdy se základní buňka skládá ze dvou CEM vedle sebe. V tomto případě CEM navíc neslouží jako bariéra pro migrující H^+ ionty, neboť H^+ ionty naopak touto membránou prochází velice dobře, jak znázorňuje zelená šipka. Konfigurací dvou CEM membrán vedle sebe je možné vytvořit ochranný okruh s roztokem $NaOH$, který zachycuje H^+ ionty nechtěně procházející přes AEM a následně i první CEM, která odděluje ochranný okruh $NaOH$ od okruhu se zpracovávanou solí. V tomto ochranném okruhu se H^+ ionty zneutralizují s přítomným $NaOH$ za vzniku H_2O a Na^+ , který následně projde přes druhou CEM (zelená šipka), kde je znovu využit na tvorbu $NaOH$. Základní buňka tohoto svazku se tedy skládá z BPM – CEM – CEM – AEM a je v dalším textu označována BCCA.

Obrázek 10 C) zobrazuje čtyřkomorové uspořádání svazku, kdy jsou opět využity dvě AEM. Vložená membrána zde nevytváří žádný ochranný okruh, ani neslouží jako bariéra pro H^+ ionty v systému, jako tomu bylo v prvním případě. Použitá AEM je vložena na hydroxidovou stranu BPM, tedy konfigurace celého svazku je BPM – AEM – CEM – AEM (označení BACA). Tato konfigurace umožňuje ve svazku vytvořit pomocný okruh, u něhož je předpokládána stejná

funkce, jakou má koncentrační okruh při klasické ED. Tento okruh umožňuje zakoncentrovat vyráběný hydroxid sodný, stejně jako by tomu bylo při samostatné ED vyrobeného hydroxidu. Toto uspořádání bylo tedy vytvořeno s cílem porovnání zakoncentrování *NaOH* přímo ve svazku EDBPM s variantou tříkomorového EDBPM následovaného klasickou ED.

2.3 Statistické plánování a vyhodnocení experimentů

V rámci práce bude ověřena možnost využití statistického plánování experimentů a možnosti využití takto získaných dat pro vytvoření jednoduchého statistického predikčního modelu daného procesu. Pro účely plánování a vyhodnocení experimentů byla zvolena jako hlavní metoda „centrálně kompozitního návrhu“. Jedná se o metodu tzv. odezvových ploch. Tato metoda umožňuje studovat vztah mezi odezvou vybraného parametru a kvantitativním faktorem. Pomocí tohoto postupu je možné vytvořit kvadratický model responzní (odezvové) plochy bez nutnosti využití kompletního tříúrovňového faktoriálního experimentu. Princip této metody je založen na kombinaci faktorového a hvězdicového plánu. [41] Získané modely jsou vždy ve tvaru polynomu druhé řádu s kombinací efektů jednotlivých faktorů X_i . Rozlišujeme mezi hlavními efekty a efekty, které jsou způsobeny vzájemnými interakcemi mezi faktory. Hlavní efekt je přímý efekt faktoru na závisle proměnnou. Interakční efekt představuje spojený efekt kombinace dvou nebo více faktorů na závisle proměnnou. Obecný tvar statistického modelu je pak dán rovnicí (18).

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \sum_{1 \leq i < j} b_{ij} X_i X_j, \quad (18)$$

kde b_i , b_{ii} a b_{ij} představují získané koeficienty statistického modelu pro lineární člen (b_i), pro kvadratický člen (b_{ii}) a pro lineární kombinace jednotlivých faktorů (b_{ij}). Pro ověření, zda na hodnotu sledované náhodné veličiny (závisle proměnná) má statisticky významný vliv hodnota některého faktoru je použita vícefaktorová statistická metoda analýzy rozptylu, obvykle označovaná jako ANOVA. Metoda je založena na porovnávání dvojic modelů. Jeden model je složitější a předpokládá, že statisticky významný vliv má víc faktorů, druhý model je jednodušší a předpokládá, že statisticky významný vliv má méně faktorů. Pro každý model se rozdělí experimenty do skupin, v nichž sledujeme vliv určitého faktoru, který plánovitě měníme, zatímco další faktory považujeme za rušivý vliv, který se snažíme při analýze oddělit od vlivu hlavního faktoru. V každé skupině se pak stanoví střední hodnota sledované veličiny a potom se sečtou druhé mocniny odchylek náhodných veličin od střední hodnoty. Čím méně parametrů, tím méně

skupin a tím větší odchylky od středních hodnot. Pomocí Fischerova F-testu se pak zjistí, zda se součty odchylek pro různé modely od sebe liší natolik, že není možné oba modely prohlásit za rovnocenné. V takovém případě se zamítne model s větším součtem odchylek, také lze říci, že se zamítá tzv. hypotéza H_0 . Pokud se součty odchylek významně neliší, je možné přijmout jednodušší model, přijmout hypotézu H_0 , tedy lze akceptovat předpoklad, že závisle proměnná na určitém faktoru nezávisí.[78–81]

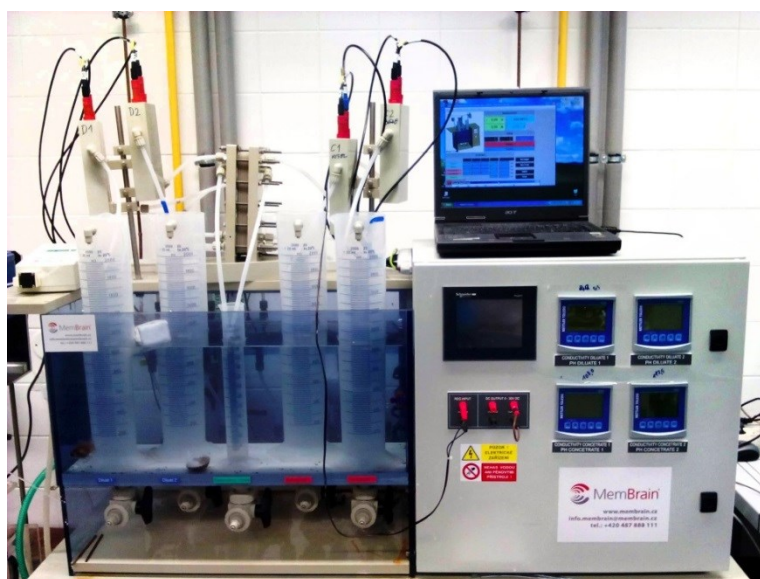
3 EXPERIMENTÁLNÍ ZAŘÍZENÍ A METODIKA MĚŘENÍ

3.1 Experimentální zařízení

3.1.1 Elektrodialyzační jednotka

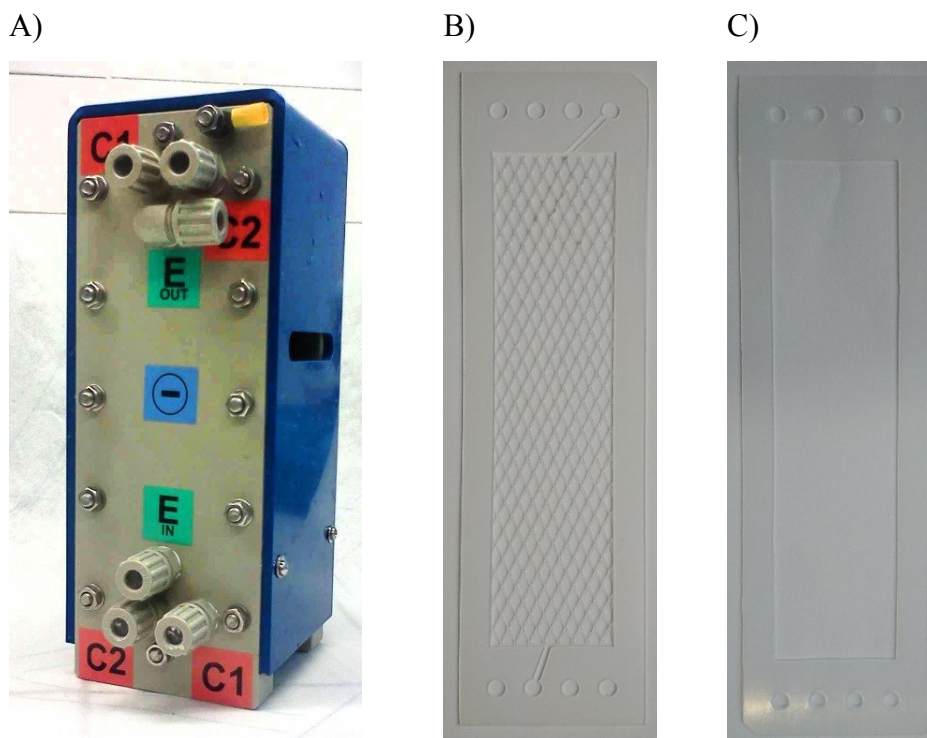
Elektrodialyzační měření byla prováděna na laboratorní jednotce P EDR-Z/4x dodané firmou MemBrain s.r.o. (ČR); viz obrázek 11. Jedná se o multifunkční zařízení, které slouží pro studium a testování různých typů elektrodialýzy, včetně elektrodialýzy s bipolárními membránami. Celá jednotka se skládá z několika základních částí:

- membránový svazek typu EDBM-Z/10-0.8, který lze osadit anexovými, katexovými a bipolárními membránami. Mezi specificky uspořádanými membránami jsou pomocí rozdělovačů (spacerů) vytvořeny pracovní (průtočné) komory,
- zásobníky nástřiku, produktů a elektrodového roztoku (materiál PP),
- bezucpávková odstředivá čerpadla řady NH50-PX-Z-D (Pan World) o regulovatelném výkonu od 0 do 100 l/h, materiál PP
- spojovací potrubí a hadičky, PP, PE,
- 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),
- elektrorozvaděč s ovládacím panelem a zdrojem stejnosměrného napětí (maximálně 30 V a proud 3 A).



Obrázek 11 Laboratorní jednotka P EDR-Z/4x

Základ jednotky tvoří membránový svazek znázorněný na obrázku 12 A), ve kterém probíhá působením elektrického proudu vlastní separační (popřípadě rozkladný) proces. Svazek se skládá z titan-platinové elektrody a dále pak tzv. membránových stavebních buněk, které jsou dle typu elektrodialýzy tvořeny rozdělovači o tloušťce 0,8mm (obrázek 12 B) a distanční separátory (obrázek 12 C), které snižují přetoky mezi jednotlivými membránami a jednotlivými typy IEM (dle typu elektrodialýzy a konfigurace). Aktivní plocha jedné membránové buňky je 0,0064 m² (rozměry aktivní části membrány jsou 4 x 16 cm).



Obrázek 12 A) Svazek EDR-Z, B) rozdělovač, C) distanční separátory

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 na připojeném počítači. 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 elektrodový roztok. Každý okruh se skládá ze zásobníku, třicestného ventilu, čerpadla a průtokoměru. Součástí okruhů nástřiků a produktů jsou navíc jímky pro umístění vodivostních sond (InPro 7100, MettlerToledo) a pH sond (InPro 3100, MettlerToledo). Zásobníky jsou umístěny v plastové nádrži, kterou protéká temperační medium z termostatu. Pro potřeby této práce jsou alternativně pro temperaci pracovních roztoků používány spirálové výměníky (chladičí hady) ponořené v zásobnících jednotlivých cirkulujících roztoků. 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.

3.1.2 Testovací membránová cela s potenciostatem

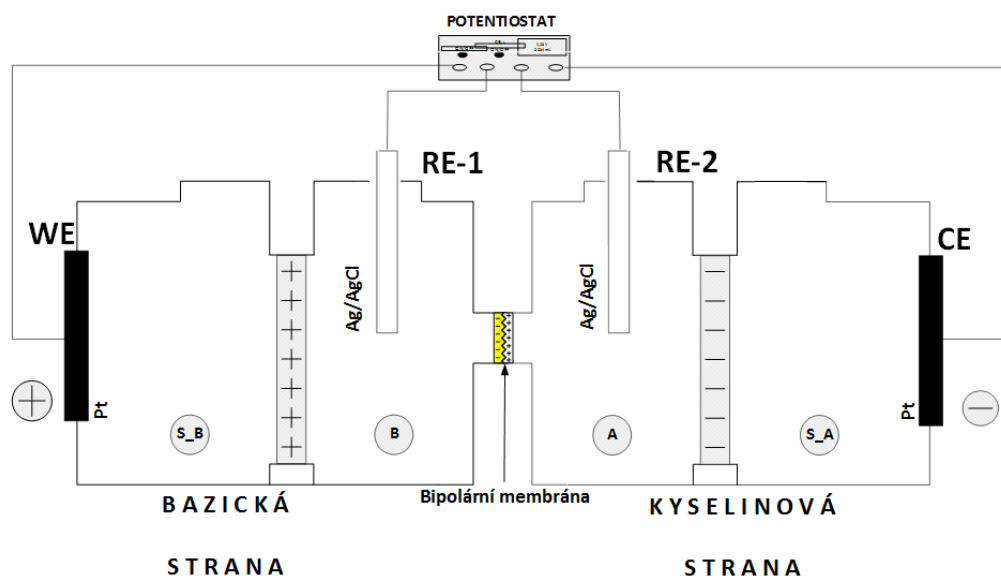
Tato sestava zařízení umožňovala studium volt-ampérových charakteristik membrán a chrono-potenciometrická měření. Testovací cela byla vyrobena firmou PlastServis s.r.o. (ČR) na základě základních podkladů poskytnutých firmou MemBrain. s.r.o (ČR). Jedná se v podstatě o modelový elektrodialyzační svazek osazený testovanou membránou, na který je definovaně vkládáno konstantní napětí a sleduje se okamžitá proudová odezva studované membrány. Alternativně lze vkládat konstantní proud a sledovat napěťovou odezvu. Schéma zařízení je zobrazeno na obrázek 13. Jedná se o čtyřokruhovou celu, což znamená, že je možné od sebe oddělit membránou kyselinu, hydroxid a zpracovávanou sůl (síran sodný). V celách označených na obrázku jako S_A a S_B vždy cirkuluje připravený roztok soli (Na_2SO_4). V okruzích A a B cirkuluje dle způsobu měření a orientaci BPM buď kyselina (H_2SO_4) nebo hydroxidu ($NaOH$), nebo opět roztok soli (Na_2SO_4). V případě, že je v komorách A a B stejný roztok soli, jedná se o tzv. symetrickou kombinaci roztoků. O asymetrickou kombinaci roztoků se jedná, pokud se v komorách A a B nachází kyselina a hydroxid, případně rozdílné sole.

Jednotlivé pracovní komory jsou odděleny membránou. Studovaná membrána se nachází vždy mezi komorami A a B. Vnitřní tvar komor A a B je konický, což umožňuje zajistit větší povrch zdrojové elektrody vzhledem k povrchu proměřované membrány. To minimalizuje tzv. „hraniční“ efekty a zajišťuje co nejvyšší homogenitu proudu v celém povrchu membrány. [7]

V měřicí cele jsou umístěny čtyři elektrody (obrázek 13). Jedná se o dvě platinové elektrody na stranách (tzv. pracovní a pomocná elektroda), na které je vkládáno napětí, a dvě argentochloridové (Ag/AgCl) referenční elektrody. Další částí sestavy je potenciostat Autolab PGSTAT 128N, (Methrom, Švýcarsko) ovládaný přes počítač pomocí firemního softwaru NOVA9. Veškerá data je možné exportovat ve formátu CSV a dále zpracovávat, např. pomocí MS Excel.

Cirkulace roztoků v jednotlivých celách je zajištěna membránovými čerpadly (LIQUIPORT 100, KNF-Verkon, ČR). Množství roztoku v zásobních nádržích bylo zvoleno (cca 1 litr) tak, aby v průběhu jednotlivých měření nedocházelo ke změně koncentrace látek, které jsou v kontaktu s membránou. Cirkulace roztoků (0,3 l/min) byly udržovány na hodnotách, při kterých byly potlačeny nežádoucích jevy v těsné blízkosti membrány (např.

tvorba mezní vrstvy). Odpovídající hodnoty průtoků byly stanoveny na základě předběžných experimentů v rámci testování funkčnosti zařízení.



Obrázek 13 Schéma testovací elektrodialyzační cely s potenciostatem (WE-pracovní elektroda, RE-1 (2) referenční elektroda 1 (2), CE-pomocná elektroda)

3.2 Použité membrány

Při experimentech byly použity následující membrány: heterogenní kationtově výměnná RALEX CM(H)-PP, heterogenní aniontově výměnná RALEX AM(H)-PP (MEGA, ČR) a vývojová heterogenní bipolární membrána BM (MemBrain, ČR). Pro srovnání byla při některých experimentech použita homogenní bipolární membrána Fumatech, typ FBM (Fumatech GmbH, Německo).

3.3 Použité chemikálie

Veškerá měření byla prováděna s využitím modelových roztoků solí, kyselin a hydroxidů. K přípravě a ředění roztoků byla využívána demi-voda vyrobená pomocí reverzně osmotické jednotky (Univerzita Pardubice, centrální rozvod, vodivost 10mS). Všechny používané chemikálie byly p.a. kvality. Bezvodý síran sodný, pecičkový hydroxid sodný a 96%-ní kyselina sírová byly dodány společností Ing. Petr Švec – PENTA s.r.o. ČR. Normanaly používané pro přípravu titračních roztoků (tj. 0,1M kyselina chlorovodíková a 0,1M hydroxid sodný) byly od společnosti Lach-Ner s.r.o., ČR

3.4 Analytická stanovení

Součástí všech experimentů bylo stanovení složení procesních proudů, tj. koncentrace jednotlivých komponent. Koncentrace vznikající kyseliny sírové a hydroxidu sodného v procesních proudech byly stanoveny klasickou acidobazickou titrací pomocí odměrných roztoků 0,1M *NaOH*, respektive 0,1M *HCl*. K tomu byly využity automatické titrátory TitroLine Alpha a TitroLine Alpha Plus (Schott, Německo). Znečištění vznikajícího louhu síranovými ionty bylo stanovováno jako obsah celkové síry a sodíkových iontů pomocí ICP spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem laboratoř ÚEnChI, FChT, Univerzita Pardubice). Okamžité koncentrace v jednotlivých procesních proudech byly nepřímo kontrolovány měřením jejich elektrické vodivosti pomocí konduktometrů přímo zabudovaných v experimentální jednotce. Korelace mezi koncentrací a hodnotou pH nebylo možné využít vzhledem k nedostatečné citlivosti měření pH při extrémně nízkých a vysokých hodnotách pH, respektive vysokých koncentracích kyseliny a louhu. Přepočtení mezi vodivostí k a koncentrací jednotlivých roztoků c byl proveden pomocí regresního vztahu (19). Přičemž hodnoty jednotlivých koeficientů byly získané z databáze závislostí vodivosti na koncentraci poskytnuté společností MemBrain s.r.o. (ČR) a jsou pro vybrané sloučeniny uvedeny v tabulce 2.

$$c = b_0 \cdot k^{(b_1 + b_2 \cdot k + b_3 \cdot k^2 + b_4 \cdot k^3)} \quad (19)$$

Tabulka 2 Hodnoty koeficientů rovnice závislosti koncentrace [g/l] na vodivosti [mS/cm]

	<i>Na₂SO₄</i>	<i>NaOH</i>	<i>H₂SO₄</i>
b_0	0,008281428	0,001782546	0,00168222
b_1	1,133648039	1,017248198	1,074339362
b_2	0,012062088	-0,001206947	-0,000725847
b_3	0,000574655	0,000147416	0,0000228335
b_4	0,0000000893383	-0,000000401855	0

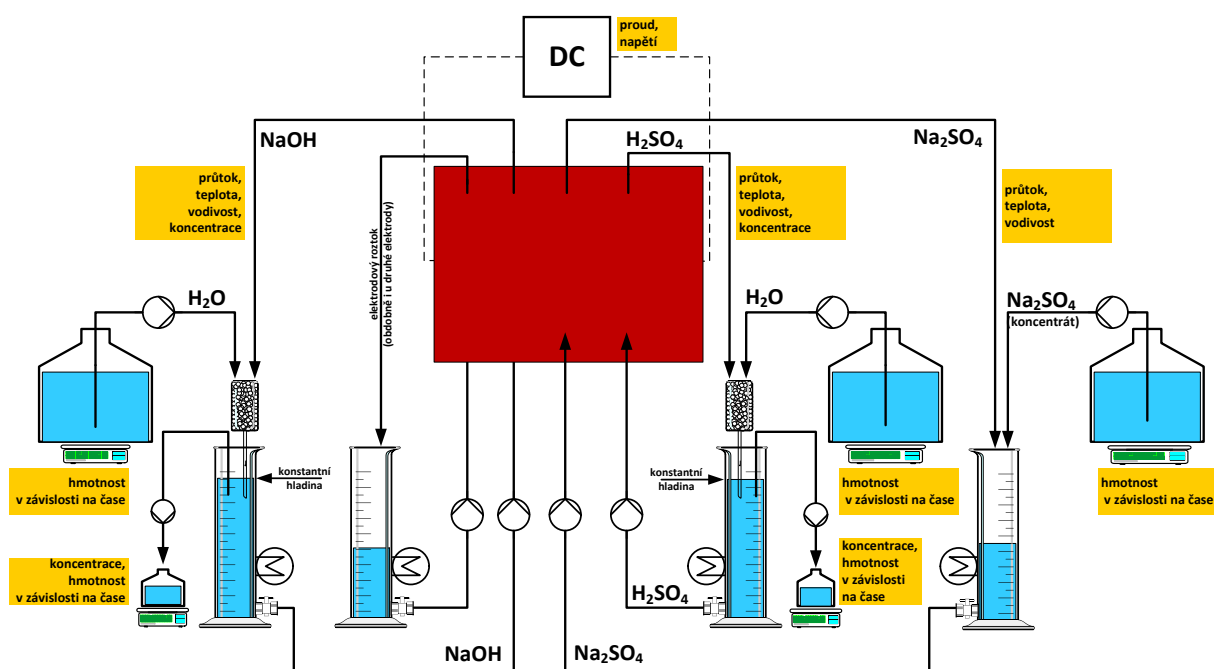
3.5 Metodika měření a vyhodnocování dat

3.5.1 Systém s vnitřním recyklem – feed and bleed

Elektrodialyzační měření byla prováděna ve dvou základních systémech: v tzv. vsádkovém neboli „batch“ módu, nebo v uspořádání s vnitřním recyklem, v literatuře označovaném též jako „feed and bleed“ mód. Vsádkové uspořádání je detailně popsáno například v literatuře

[82–84]. Většina v této práci diskutovaných elektro-dialyzačních experimentů byla realizována v uspořádání s vnitřním recyklem, proto je zde toto uspořádání popsáno podrobněji.

Cílem realizace procesu s vnitřním recyklem je udržování ustáleného stavu, tj. konstantní koncentrace zpracovávané soli a produktů po celou dobu experimentu za současného přívodu suroviny a odvodu produktů. V uspořádání použitém v této práci je konstantní koncentrace udržována pomocí kontinuálního přidávání koncentrovaného roztoku soli do nástřiku a demi vody do produktů. Schéma zapojení všech proudů EDBPM v tomto uspořádání je znázorněno na obrázku 14.



Obrázek 14 Uspořádání experimentálního zařízení při experimentech s vnitřním recyklem. Byl použit tříkomorový svazek (AEM-aniontově výměnná membrána, CEM-kationtově výměnná membrána, BM-bipolární membrána)

Jak je z uvedeného obrázku patrné, každý okruh má též „dočerpávací a odčerpávací“ část. To je z důvodu, aby bylo možné během měření udržovat konstantní objem a koncentraci (resp. vodivost) daného procesního proudu a sledovat produkci v čase. Z důvodu dosažení co nejlepšího promíchání produktů, popřípadě soli s přidávanými komponentami, jsou do každého okruhu zařazeny statické směšovače. Jedná se o válcovou nádobu, vyplněnou skleněnými kuličkami o průměru 3 mm. Hmotnost spotřebovaných roztoků a získaných produktů byla stanovována vážením na digitálních vahách (Kern 440N).

3.5.2 Studium vlivu uspořádání svazku EDBPM

Měření byla provedena s využitím elektrodialyzační jednotky UNIT EDR-Z_FULL_v3 (MemBrain, ČR) detailně popsané v kapitole 3.1.1. Při experimentech byl použit membránový svazek EDBM-Z/5x12-0.8 složený dle potřeb do dvoukomorového, tříkomorového a čtyřkomorového uspořádání, viz shrnutí v kapitole 2, kde jsou jednotlivá uspořádání popsána a graficky znázorněna.

Experimenty byly vedeny v kombinovaném režimu s udržováním konstantní hodnoty koncentrace nástřiku soli. Koncentrace produktů v průběhu experimentů postupně vzrůstala, až dosáhla své ustálené hodnoty. Do odsolovacího okruhu byl na počátku měření vložen síran sodný o koncentraci 20 g/l. V průběhu experimentu byla sledována vodivost tohoto okruhu a v případě, že začalo docházet k jejímu poklesu, byla vodivost nástřiku dorovnána dočerpáním ze zásobního roztoku Na_2SO_4 o koncentraci 100 g/l. Tím byla udržována konstantní koncentrace soli v nástřikovém okruhu po celou dobu experimentu. Do kyselinového a hydroxidového okruhu bylo na počátku experimentu vloženo odměřené množství demi vody. Následně bylo sledováno množství a koncentrace vyráběné kyseliny sírové a hydroxidu sodného. Koncentrace byla stanovena acidobazickou titrací s využitím automatického titrátoru Titroline Plus. Po ustálení koncentrací kyseliny a hydroxidu byl experiment ukončen.

Všechna měření byla prováděna při konstantní proudové hustotě 300 A/m², mimovrstvé rychlosti cirkulujících roztoků 5,2 cm/s (průtok 50 l/hod), teplotě 25 °C a v pěti buňkovém složení svazku o ploše 0,032 m². Nastavené hodnoty jsou výsledkem předcházejících experimentů provedených v rámci autorovy diplomové práce [85].

3.5.3 Vliv provozních parametrů na proces EDBPM v tříkomorové konfiguraci

Měření byla prováděna opět v elektrodialyzačním zařízení detailně popsáném v kapitole 3.1.1. Při experimentech byl použit membránový svazek EDBM-Z/5x12-0.8 v tříkomorové konfiguraci. Proces EDBPM se prováděl pouze v uspořádání systému s vnitřním recyklem, který byl popsán v kapitole 3.5.1. Měření byla prováděna v rozsahu koncentrací (kyseliny a hydroxidu) 5 – 40 g/l a proudové hustoty 150 – 450 A/m². Teplota při těchto testech byla udržována konstantní na hodnotě 25°C; mimovrstvá rychlost cirkulace pracovních roztoků byla 5,2 cm/s

Při návrhu rozsahu experimentů bylo využita metoda plánování experimentů – centrálně kompozitní model, který je popsán podrobněji v kapitolách 2.3 a 3.5.5. Na základě výsledků

orientačních experimentů byla stanovena minimální doba experimentů na 6 – 8 hodin, tj. doba nezbytná pro dosažení hodnot blízkých ustálené hodnotě.

3.5.4 Charakterizace BPM pomocí U-I křivek

Byla provedena měření za podmínky, kdy je na obou stranách BPM stejný elektrolyt (buď roztok Na_2SO_4 nebo NaCl). Tato měření jsou v této práci dále označována jako volt-ampérové charakteristiky se symetrickou kombinací elektrolytu. Dále byly experimenty zaměřeny na experimentální stanovení volt-ampérových charakteristik v systémech s asymetrickou kombinací elektrolytů neboli v systémech, kdy jsou na jednotlivých stranách BPM umístěny roztoky kyseliny a hydroxidů. BPM se tedy nachází v prostředí, v kterém je běžně provozována při EDBPM. Zvolený rozsah proměřovaných koncentrací kyseliny a hydroxidů odpovídal rozsahu koncentrací reálně dosažitelných na laboratorní jednotce EDR-Z. Jednalo se o koncentrace v rozmezí 5 – 40 g/l jak pro kyselinu, tak pro hydroxid. V případě symetrických měření byl použit roztok Na_2SO_4 o stejném rozsahu koncentrací.

Získaná experimentální data mohou obsahovat různá zašumění a průběh celé U-I křivky nemusí být vždy tak jednoznačný, jako je tomu u teoretického rozboru na obrázku 3. Proto bylo v některých případech nezbytné provedení numerického vyhlazení experimentálních dat a objektivizace stanovení inflexního bodu i směrnic přímkových úseků naměřené závislosti.

3.5.4.1 Numerické vyhlazení dat

Pro vyhlazení naměřených dat byla zvolena metoda tzv. lokálního polynomu [86, 87]. Jedná se o neparametrickou vyhlazovací metodu, jejíž základní princip vychází z aproximace polynomicke funkcí na zvoleném úseku. Na rozdíl od parametrické polynomicke regrese se tato metoda používá pouze lokálně.

Lokální polynomicke náhradní funkce má tvar

$$r(x) \approx \sum_{i=1}^n \left(Y_i - \sum_{j=0}^p \beta_j (X_i - x_0)^j \right)^2 K \left(\frac{X_i - x_0}{h} \right)$$

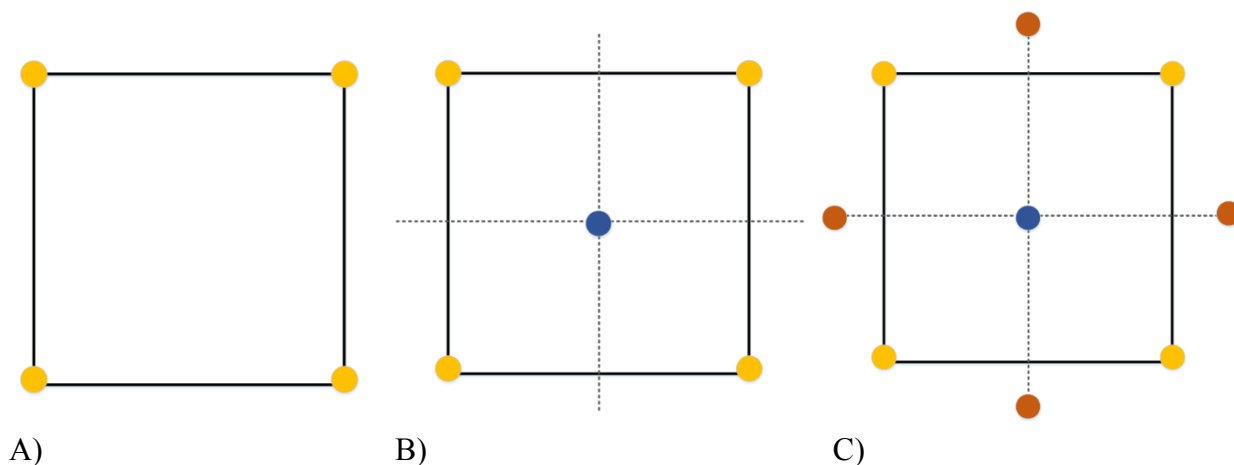
kde p je maximální stupeň polynomu, K označuje nezápornou váženou funkci (kernel) a h je šířka aproximované oblasti, která nezávisí na x_0 . Při výběru polynomickeho stupně se musí postupovat obezřetně. Vyšší stupeň sice lépe „kopíruje“ průběh, nicméně díky tomuto faktu poskytuje výsledek mnohem variabilnější odhad než polynom nižšího stupně. Stejně důležité je zvolit i správnou šířku aproximované oblasti h . [88, 89] V literatuře jsou popsány i další typy

vážených funkcí, jako například Gaussova, nebo Epanechnikova vážená funkce. [46] Výpočty byly provedeny s využitím softwaru MATLAB R2017b.

Veškerá měření byla prováděna minimálně třikrát na třech vzorcích BPM odebraných z různých částí BPM.

3.5.5 Rozsah experimentů a jejich plánování

V rámci disertační práce byla realizována řada měření různých veličin a závislostí (vliv koncentrací, proudové hustoty, apod). Z tohoto důvodu byly mnohé experimenty vedeny dle metodiky Statistického plánování experimentů, přičemž pro účely této práce byl využit centrálně kompozitní model plánování experimentů. Rozložení jednotlivých bodů je patrné z obrázku 15. Zatímco body určené pomocí faktorového návrhu (obrázek 15 A) slouží k odhadu lineárních efektů a interakcí v modelu, středové body (obrázek 15 B) slouží k určení, zda je zakřivení odezvové plochy statisticky významné a axiální body z hvězdicového plánování (obrázek 15 C) určují kvadratické členy modelu. [90, 91]



Obrázek 15 Rozložení bodů při centrálně kompozitním návrhu

Statistické plánování experimentů bylo využito hlavně pro experimenty diskutované v kapitolách 4.2 a 4.3. Kapitola 4.2 je zaměřena na studium vlivu tří rozdílných faktorů, a sice koncentrace kyseliny, koncentrace hydroxidu a proudové hustoty na množství a čistotu produktů EDBPM. Pro tří faktorové experimenty je nutné provést minimálně sedmnáct měření. Tento počet vychází ze skutečnosti, že část experimentů odpovídá tzv. faktorovému experimentu (tzn. $2^3 = 8$), dále je potřeba přičíst experimenty spojené s výše zmíněnou hvězdicí (6) a dále se připočtou dva nulové body (středové) pro faktoriální test a jeden nulový (středový)

bod pro hvězdicový test [92]. Návrh experimentu byl proveden pro hlavní okrajové podmínky, které jsou uvedeny v tabulce 3, pomocí software Statistika 12.

Tabulka 3 Vstupní hodnoty faktorů pro návrh centrálně kompozitního modelu plánování experimentů (pro měření popsaná a diskutovaná v kapitole 4.2.)

	Faktor	Dolní hodnota	Centrální hodnota	Horní hodnota
1	$c H_2SO_4$ [g/l]	10	25	40
2	$c NaOH$ [g/l]	10	25	40
3	ρ_l [A/m ²]	215	300	385

V případě měření diskutovaných v kapitole 4.3. byl zkoumán vliv pouze dvou faktorů, a to koncentrace kyseliny a koncentrace hydroxidu. V takovém případě bylo potřeba realizovat pouze deset měření (4+4+2) [93]. Vstupní parametry pro návrh daného experimentu jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4 Vstupní hodnoty faktorů pro návrh centrálně kompozitního modelu plánování experimentů (pro měření popsaná a diskutovaná v kapitole 4.3.)

	Faktor	Dolní hodnota	Centrální hodnota	Horní hodnota
1	$c H_2SO_4$ [g/l]	10	25	40
2	$c NaOH$ [g/l]	10	25	40

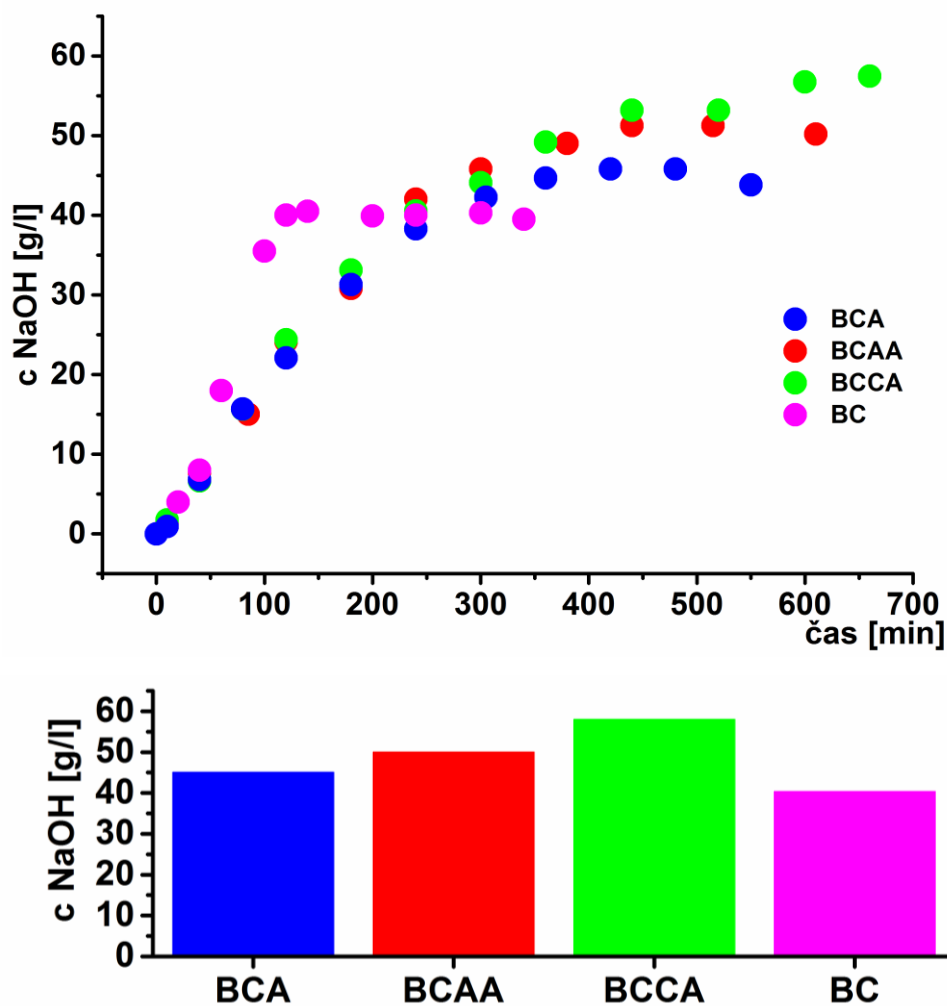
Ke statistickému vyhodnocení všech získaných dat a vytvoření statistického regresního modelu procesu byl použit software Statistica 12 (StatSoft). Grafické výstupy byly na základě rovnic získaných ze Statistica 12 vykresleny pomocí grafického softwaru Origin 9.0 (OriginLab).

4 VÝSLEDKY A JEJICH DISKUZE

4.1 Vliv uspořádání svazku na proces EDBPM

4.1.1 Maximálně dosažitelná koncentrace hydroxidu

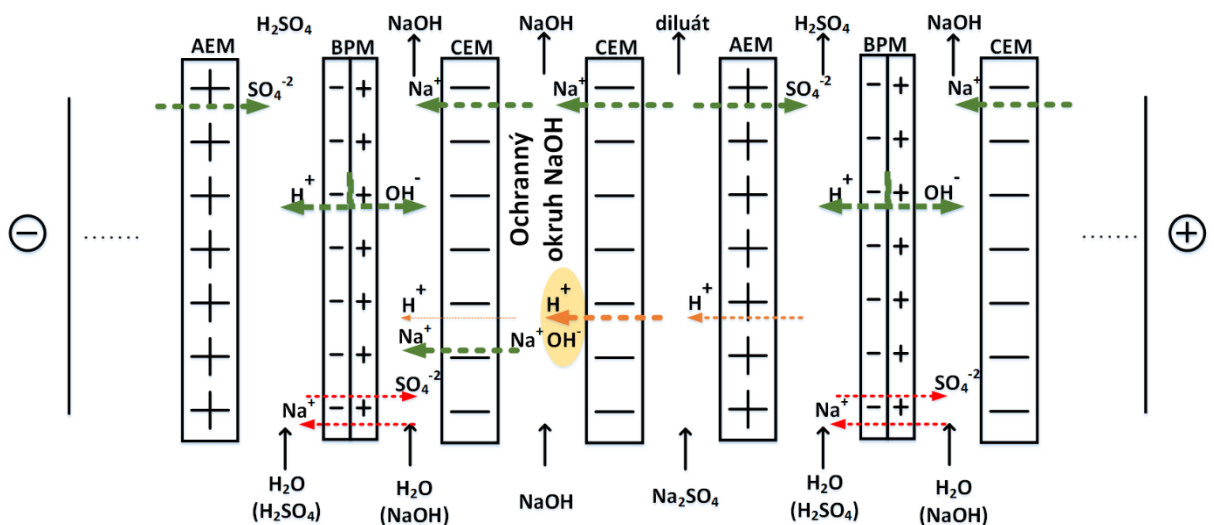
Obrázek 16 znázorňuje časové ustalování koncentrace produkovaného hydroxidu sodného pro různá uspořádání membránového svazku. V případě zapojení BC je maximálně dosažená (ustálená) koncentrace hydroxidu rovna 40 g/l, pro BCA je koncentrace hydroxidu sodného 45 g/l, se zapojením BCAA je možné dosáhnout až 50 g/l a v posledním případě uspořádání BCCA je maximální koncentrace rovna 58 g/l.



Obrázek 16 Maximálně dosažitelná koncentrace hydroxidu v dvou tří a čtyřkomorovém uspořádání ($c Na_2SO_4 = 20$ g/l, $v = 5$ m/s, $T = 25$ °C, $\rho I = 300$ A/m²)

Maximální dosažitelná koncentrace je nejnižší ve dvoukomorovém uspořádání. Má však hodnotu, která je blízká hodnotě ve tříkomorovém uspořádání. Čtyřkomorová uspořádání mají pozitivní vliv na navýšení hodnoty maximální dosažené koncentrace hydroxidu. Zároveň je zde patrný vliv použitého typu čtyřkomorového zapojení, potažmo typu použité monopolární membrány, na maximálně dosažitelnou koncentraci hydroxidu sodného.

Pro snadnější interpretaci výsledů jsou na obrázku 17 barevně znázorněny všechny potenciálně možné transporty iontů v čtyřkomorovém uspořádání BCCA. Zelenou šipkou jsou značeny žádoucí transporty, oranžovou a červenou jsou značeny nežádoucí transporty iontů. Žádoucími transporty jsou především transporty proti-iontů jednotlivými IEM, nebo příslušnou vrstvou BPM. Představitelem nežádoucího transportu je například přechod ko-iontů a H^+ iontů CEM po jejich předchozím průchodu přes AEM. Tento nežádoucí transport může být způsoben dvěma základními mechanizmy. Jedná o migraci ko-iontů vlivem vloženého napětí k opačně nabitě elektrodě, ale také o případnou difúzi iontů membránou při vytvořeném koncentračním spádu napříč membránou. Obdobná schémata byla připravena i pro další čtyřkomorové konfigurace BCAA a BACA.



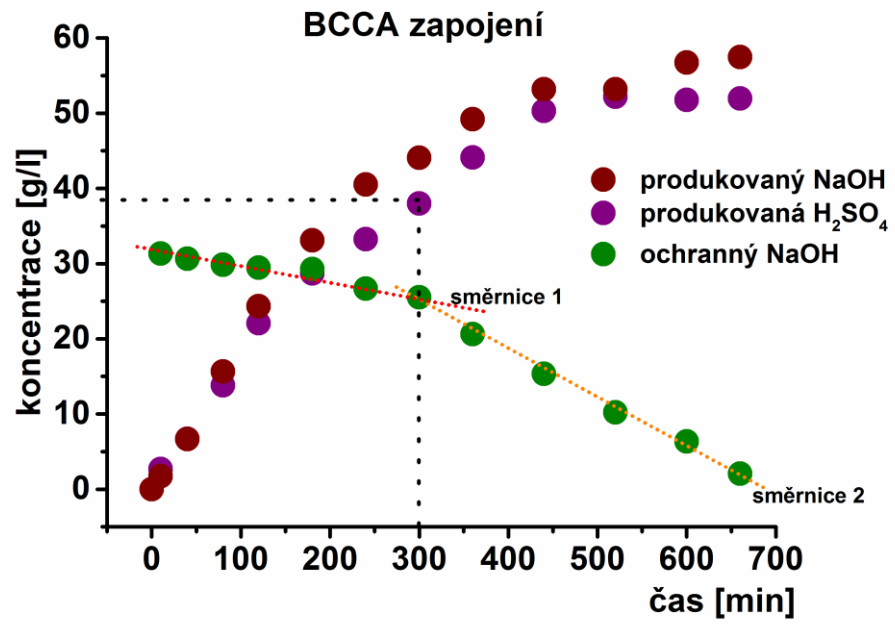
Obrázek 17 Transporty iontů v BCCA zapojení, zelené šipky – žádoucí transporty iontů, oranžová + červená šipka – nežádoucí transporty iontů

Z naměřených změn koncentrací v jednotlivých procesních proudech (viz například obrázky 14 až 17) vyplývá, že hlavní limitací pro dosažení co nejvyšších koncentrací produktů představuje selektivita monopolární AEM vůči průniku H^+ iontů. H^+ ionty by v ideálním případě neměly AEM vůbec procházet. Nicméně již pouhé přidání (zdvojení) jedné AEM membrány v základní buňce umožnilo zvýšení koncentrace hydroxidu sodného o 11 % oproti koncentraci v

tříkomorovému zapojení. V případě přidání CEM membrány do buňky a vytvoření ochranného hydroxidového okruhu, došlo k navýšení maximálně dosažitelné koncentrace o více než 25 %. Přidáním těchto membrán do svazku však dojde k zvýšení elektrického odporu svazku.

4.1.1.1 Čtyřkomorové zapojení s ochranným hydroxidovým okruhem

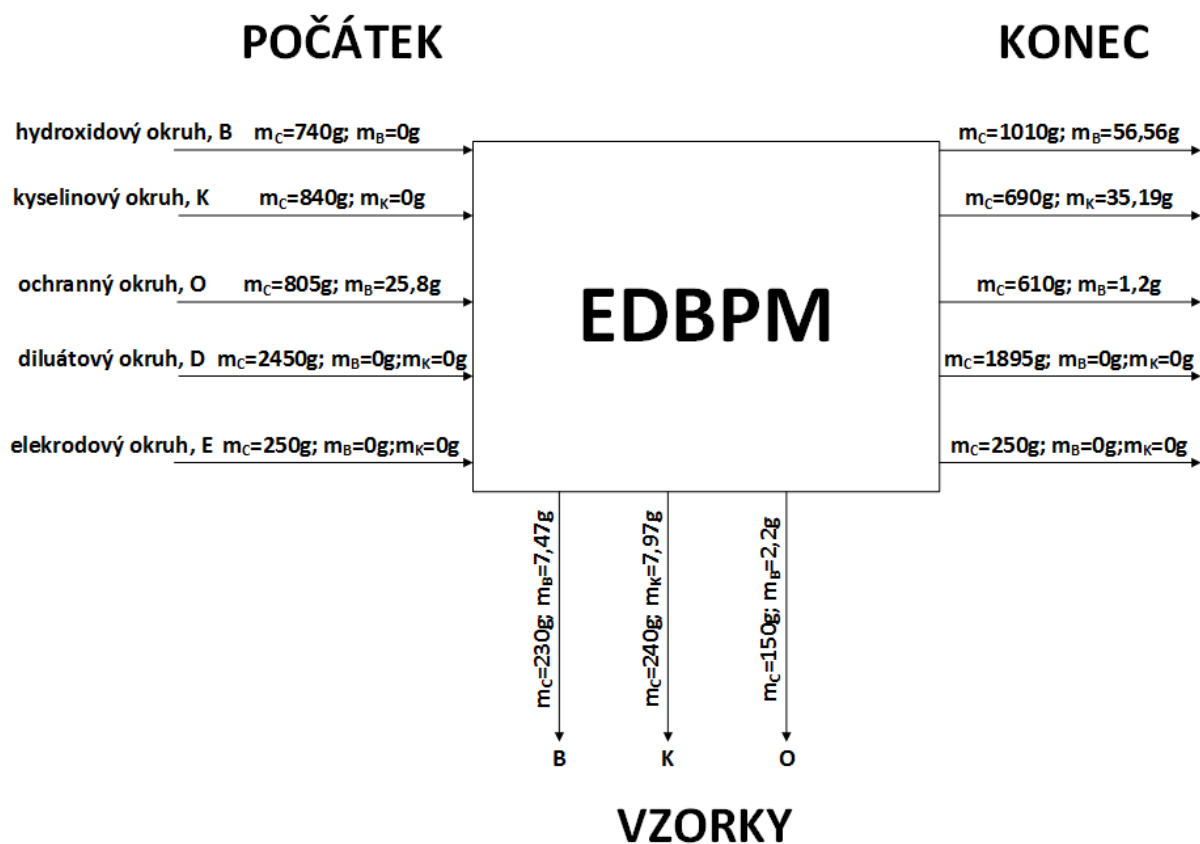
Zapojení BCCA s ochranným hydroxidovým okruhem umožňuje sledovat míru nežádoucího úniku H^+ iontů z kyselinového okruhu přes AEM ohraničující tento okruh. Hnací silou tohoto transportu je migrace části H^+ iontů k záporně nabitě elektrodě. Část H^+ iontů (jako ko-ionty) nejprve prochází do diluátového okruhu, který okyseluje, a následně snadno migruje jako proti-ionty CEM membránami. Nejprve H^+ ionty vstupují do ochranného okruhu hydroxidu sodného, v němž jsou neutralizovány za vzniku vody. S ohledem na zachování podmínky elektro neutrality v ochranném hydroxidovém okruhu je odpovídající množství Na^+ iontů dále transportováno do sousedícího produktového hydroxidového okruhu. Přitom dochází k postupnému poklesu koncentrace $NaOH$ v ochranném okruhu, jak dokládá obrázek 18. Z obrázku je patrné, že poklesovou křivku koncentrace $NaOH$ v ochranném okruhu je možné rozdělit na dvě části. V počáteční (první) části dochází pouze k mírnému poklesu koncentrace $NaOH$, to znamená, že množství H^+ iontů migrujících do tohoto okruhu není vysoké. Po překročení určité (kritické) koncentrace kyseliny v kyselinovém okruhu je pokles koncentrace $NaOH$ v ochranném okruhu výraznější. Poklesy koncentrace jsou pro daný systém na obrázku 18 znázorněny dvěma různými směnicemi. Pro snadnější interpretaci průběhu získané závislosti obsahuje obrázek 18 též odpovídající časové závislosti koncentrací $NaOH$ a H_2SO_4 v produktových okruzích. Z této kombinace křivek je možné odečíst koncentraci H_2SO_4 v kyselinovém okruhu, při které se mění směrnice neutralizace $NaOH$ v ochranném okruhu. Tuto koncentraci (ve studovaném případě cca 38 g H_2SO_4 /l produktu) lze brát jako kritickou pro svazek osazený studovanou AEM. Lze předpokládat, že při vyšších koncentracích produkované kyseliny již budou ztráty H^+ iontů neúměrně vysoké a vysoký podíl dodané energie bude spotřebován na produkci a následnou rekombinaci H^+ a OH^- iontů za opětovného vzniku vody.



Obrázek 18 Koncentrace složek v pracovních okruzích při BCCA zapojení ($c Na_2SO_4 = 20 \text{ g/l}$, $v = 5 \text{ m/s}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho I = 300 \text{ A/m}^2$)

4.1.1.1.1 Bilance neutralizace v ochranném okruhu

Na základě experimentálních výsledků (získaných v systému BCCA a popsaných v předešlé kapitole) lze bilančně dopočítat, jaký podíl vzniklých H^+ iontů byl využit na tvorbu produktu, tj. kyseliny, a jaká část jich prošla přes AEM do ochranného alkalického okruhu, kde byly neutralizovány za vzniku vody. Zjednodušené bilanční schéma je znázorněno na obrázku 19, včetně experimentálně stanovených hmotností a množství kyseliny a hydroxidu v jednotlivých bilančních proudech na začátku a na konci procesu. Na obrázku jsou též sumárně uvedeny přepočtené hmotnosti čistých produktů, které byly odebrány během experimentů jako vzorky pro průběžné stanovení koncentrací v jednotlivých pracovních okruzích.



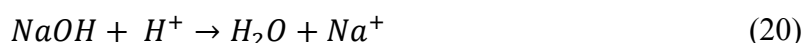
Obrázek 19 Znázornění hmotnostní bilance jednotlivých proudů laboratorní EDBPM (index C charakterizuje celkové množství, index B množství hydroxidu a index K množství kyseliny)

Množství produkované kyseliny a louhu na konci experimentu je sumárně uvedeno v tabulce 5. Experimentálně bylo zjištěno, že se částečně hromadí H^+ ionty i v diluátovém (solném) okruhu, neboť počáteční hodnota $pH \approx 7$ během několika desítek minut poklesla na hodnotu $pH=4$. Poté v průběhu celého zbývajících experimentu pH kolísalo v rozmezí hodnot 3,5 až 4. Příčinou tohoto jevu je skutečnost, že tento okruh zároveň sloužil jako meziprostor pro přenos H^+ iontů z kyselinového do ochranného okruhu. Z hodnoty pH lze odhadnout, že koncentrace H^+ iontů byla v tomto okruhu přibližně 10^{-4} mol/l. Jedná se o koncentrace, které jsou o řád až dva nižší, než jsou koncentrace vyráběné kyseliny, a tudíž základní bilanci výrazně neovlivňují.

Tabulka 5 Přehled produkovaného a spotřebovaného množství molů kyseliny (H^+) a hydroxidu (OH^-) ve čtyřkomorovém BCCA uspořádání

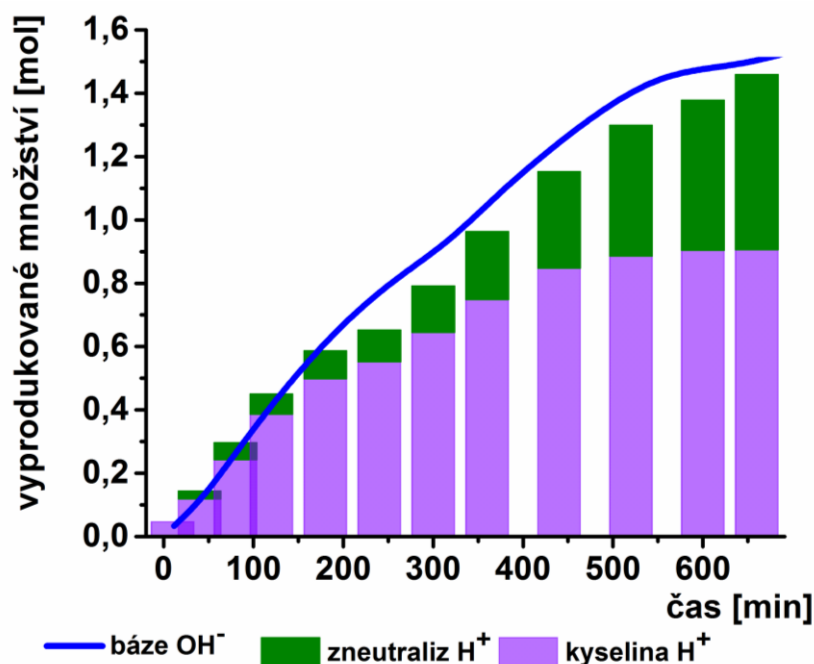
Množství produkované kyseliny a louhu (přepočteno na čistou látku)					Množství H^+ a OH^-	
H_2SO_4	35,19 + 7,97	g	0,440	mol	0,880	mol H^+
$NaOH$	56,56 + 7,47	g	1,599	mol	1,599	mol OH^-
Množství zneutralizovaného louhu					Množství OH^-	
$NaOH$ (ochranný okruh)	25,8 - (2,2 + 1,2)	g	0,56	mol	0,56	mol OH^-

Při neutralizační reakci v ochranném okruhu, viz rovnice (20), spotřebované množství molů $NaOH$ odpovídá stejnému množství molů H^+ iontů, které jako ko-ionty prošly z kyselinového přes diluátový okruh do ochranného hydroxidového okruhu.



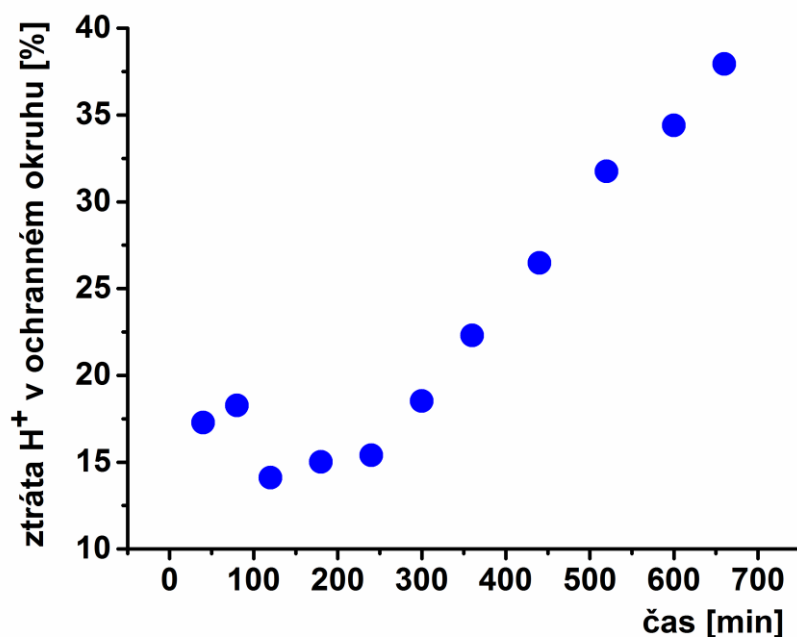
Na základě této úvahy je poté možné stanovit, kolik H^+ iontů bylo původně vyprodukováno rozkladnou reakcí v použité BPM. Z tabulky 5 vyplývá, že při popisovaném experimentu se jednalo o 1,44 mol H^+ iontů. Vydeme-li z předpokladu, že v průběhu procesu nedochází k rekombinaci OH^- iontů vzniklých rozkladnou reakcí v BPM, lze bilancí hydroxidového okruhu stanovit, že bylo vyrobeno 1,599 mol OH^- iontů. Ze stechiometrie rozkladné reakce vody to odpovídá současné produkci 1,599 mol H^+ iontů. Relativní odchylka mezi oběma stanovenými údaji množství produkovaných H^+ iontů je 9,9%, což je vzhledem ke komplikovanosti experimentů a přesnosti jednotlivých dílčích měření dobrá shoda.

Obrázek 20 graficky znázorňuje časovou závislost kumulativního množství H^+ a OH^- iontů v jednotlivých okruzích v průběhu celého experimentu. Jak je z obrázku patrné, doplňování chybějících H^+ iontů v kyselinovém okruhu pomocí zneutralizovaných OH^- iontů z ochranného hydroxidového kruhu vede s cca 8 – 10% odchylkou k vyrovnání hmotnostních bilancí ve sledovaném systému.



Obrázek 20 Časový průběh kumulativní produkce H^+ a OH^- iontů v BCCA uspořádání (*neutral H^+ ionty jsou vyjádřeny jako součet H^+ iontů v kyselinovém okruhu a ekvivalentu k OH^- iontům v ochranném hydroxidovém okruhu*)

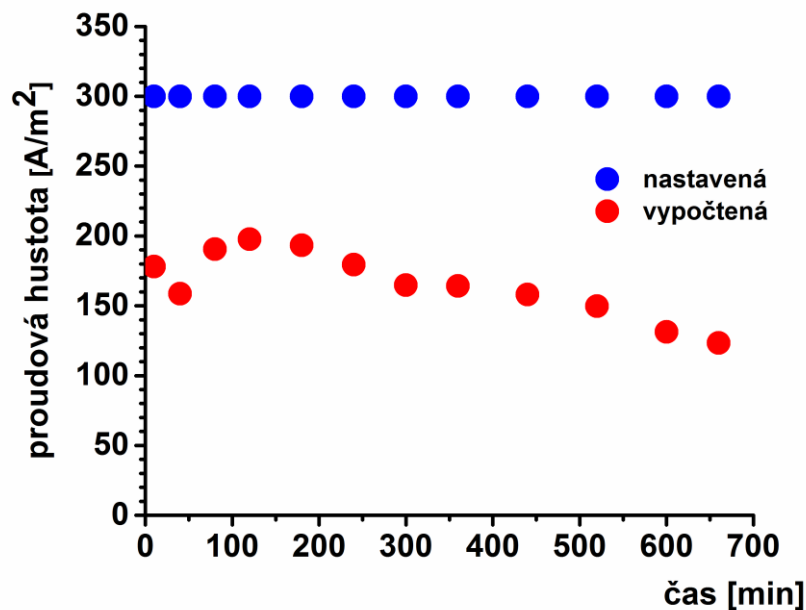
Obrázek 21 nabízí jiný pohled na data zobrazená na obrázek 20, a to jako časový vývoj poměru H^+ ko-iontů prošlých přes AEM k celkové produkci H^+ iontů. V podstatě se jedná o jeden z možných způsobů vyjádření dílčích ztrát procesu. Z obrázku je patrné, že až do času 300 min je množství rekombinovaných (ztracených) H^+ iontů přibližně konstantní a tvoří $16 \pm 3\%$ produkovaných H^+ . V uvedeném čase (300 min) byla koncentrace vyprodukované kyseliny cca 38 g/l. V dalším průběhu procesu již dochází k nárůstu sledovaného poměru, což pravděpodobně souvisí s dalším nárůstem koncentrace produkované kyseliny. V závěrečné fázi experimentu již bylo téměř 45% všech vyrobených iontů H^+ transportováno z kyselinového okruhu jako ztrátové ko-ionty do hydroxidového ochranného okruhu, kde došlo k jejich neutralizaci.



Obrázek 21 Časová závislost procentuálního zastoupení H^+ iontů zneutralizovaných v ochranném okruhu z celkového produkovaného množství H^+ iontů

Kromě ztrát způsobených rekombinací H^+ a OH^- v ochranném NaOH okruhu jsou zde i ztráty způsobené rekombinací H^+ a OH^- v solném okruhu a ztráty způsobené transportem Na^+ a SO_4^{-2} přes BPM.

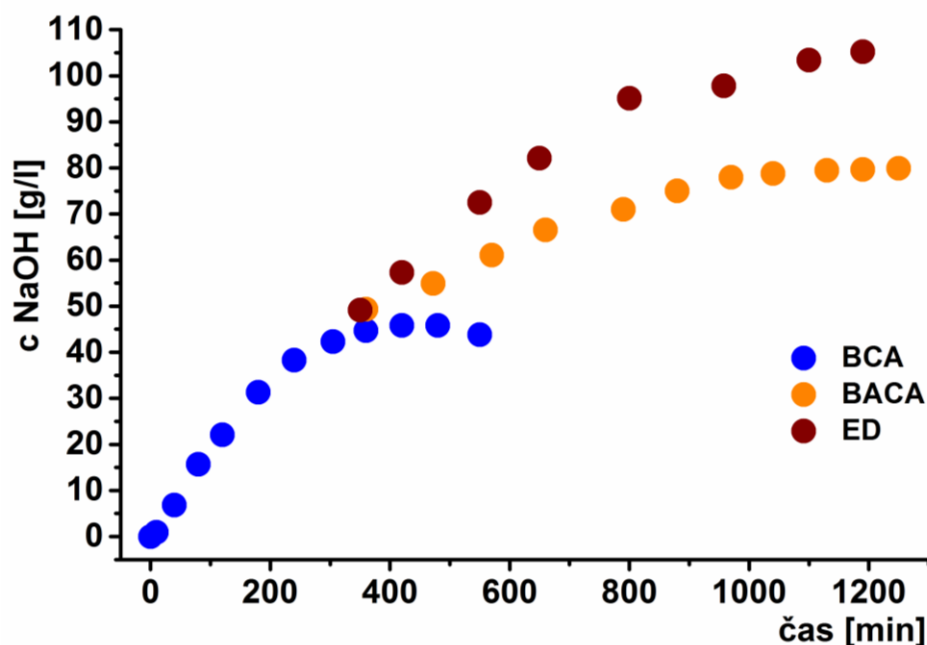
Obrázek 22 zobrazuje pro uspořádání BCCA teoreticky vypočtené hodnoty proudové hustoty pomocí vztahu (8), potřebné k produkci OH^- iontů (zdrojová data viz obrázek 20). Výpočet vychází z dříve uvedeného předpokladu, že u OH^- iontů nedochází při realizaci procesu k jejich rekombinaci za vzniku vody. Na obrázku je zároveň znázorněna skutečná nastavená proudová hustota při zdrojových experimentech. Jak je z obrázku patrné, průměrně 55% protékajícího proudu je využito na štěpnou reakci sloužící k produkci OH^- , respektive H^+ iontů, celkové ztráty proudové účinnosti se tedy pohybují okolo 45%. Pokles teoretické proudové hustoty patrný cca od času 500 min může být způsoben dříve diskutovanou problematikou průniku H^+ iontů monopolárními membránami. Pokud pronikne část H^+ iontů až do hydroxidového okruhu, tak dojde k jejich rekombinaci s vyprodukovanými OH^- ionty a přestává tak být splněna podmínka jejich nulové rekombinace.



Obrázek 22 Porovnání teoreticky vypočtené proudové hustoty potřebné na produkci H^+ a OH^- iontů s celkovou nastavenou proudovou hustotou při zdrojovém experimentu

4.1.1.2 Čtyřkomorové uspořádání s vnitřní elektrodialýzou

V kapitole 2.2 je na obrázku 10 C) znázorněno čtyřkomorové uspořádání BACA, které ve své struktuře kombinuje vlastnosti tříkomorového EDBPM svazku s klasickou ED. Toto uspořádání bylo navrženo s cílem dále zvýšit koncentraci vyráběného hydroxidu. Jak ukazují výsledky experimentů znázorněné na obrázek 23, navržené čtyřkomorové uspořádání s vnitřní ED umožňuje produkovat hydroxid sodný o maximální koncentraci 80 g/l. To je hodnota, která je téměř dvojnásobná, oproti maximálně dosažitelné koncentraci v tříkomorovém uspořádání. Nicméně v porovnání s výsledky získanými samostatnou ED, která byla následně realizována s hydroxidem sodným získaným nejprve odděleně v BCA uspořádání, je maximálně dosažitelná koncentrace hydroxidu v čtyřkomorovém uspořádání o 25 g/l nižší.

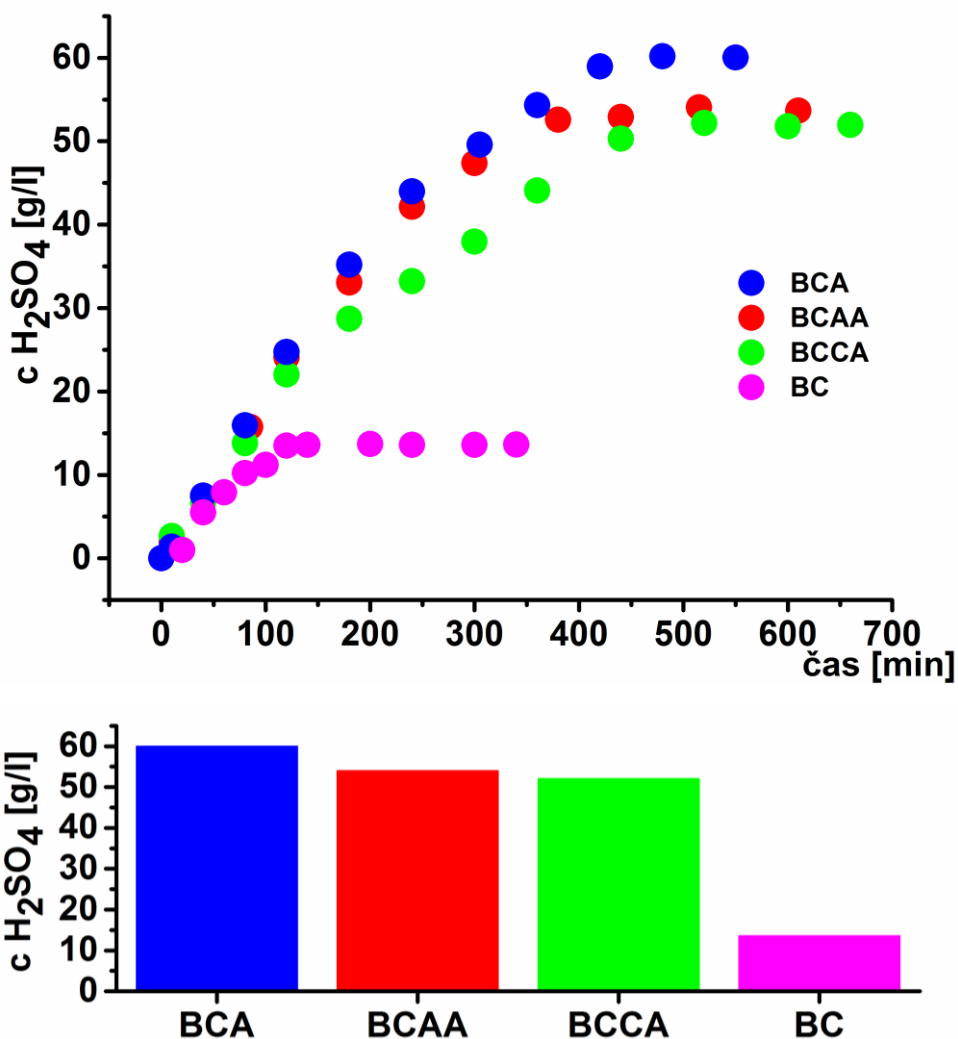


Obrázek 23 Maximálně dosažitelná koncentrace hydroxidu – tříkomorové uspořádání (BCA), čtyřkomorové uspořádání s vnitřní elektrodialýzou (BACA) a standardní elektrodialýza (ED)

4.1.2 Maximálně dosažitelná koncentrace kyseliny

Obrázek 24 znázorňuje postupné ustalování koncentrace kyseliny ve dvoukomorovém BC, tříkomorovém BCA a čtyřkomorových BCAA a BCCA uspořádáních. Jak je z obrázku patrné, nejnižší maximální koncentrace vyráběné kyseliny byla dosažena ve dvoukomorovém uspořádání, kde se blížila pouze k 15 g/l, což je hodnota výrazně nižší než v případě hydroxidu pro stejné uspořádání membrán. Tříkomorové uspořádání produkovalo za daných podmínek kyselinu o koncentraci 60 g/l, zatímco v případě čtyřkomorových uspořádání byla maximálně dosažitelná koncentrace 52 g/l pro BCCA a 54 g/l pro BCAA uspořádání. Tato koncentrace je o 10 až 14% nižší, než je u tříkomorového uspořádání. Přitom obě testovaná čtyřkomorová uspořádání vykazují obdobné výsledky. Důvodem, proč ve čtyřkomorových uspořádáních nebylo dosaženo nejvyšší koncentrace kyseliny i přes přidavek jedné monopolární membrány, může být skutečnost, že vložené monopolární membrány umožňují nechtěný transport H^+ (a částečně i OH^-) iontů napříč membránovým svazkem, jak bylo podrobně diskutováno v předchozí kapitole. Tento jev může mít následně přímý vliv i na samotný transport síranů a tím ovlivnit koncentraci vyráběné kyseliny. Vlivem úniku H^+ ko-iontů z kyselinového okruhu do meziprostoru mezi CEM-AEM, může dojít k sekundární tvorbě kyseliny v tomto

meziprostoru, a tudíž se snižuje tvorba kyseliny v žádaném, tj. produktovém kyselinovém okruhu.



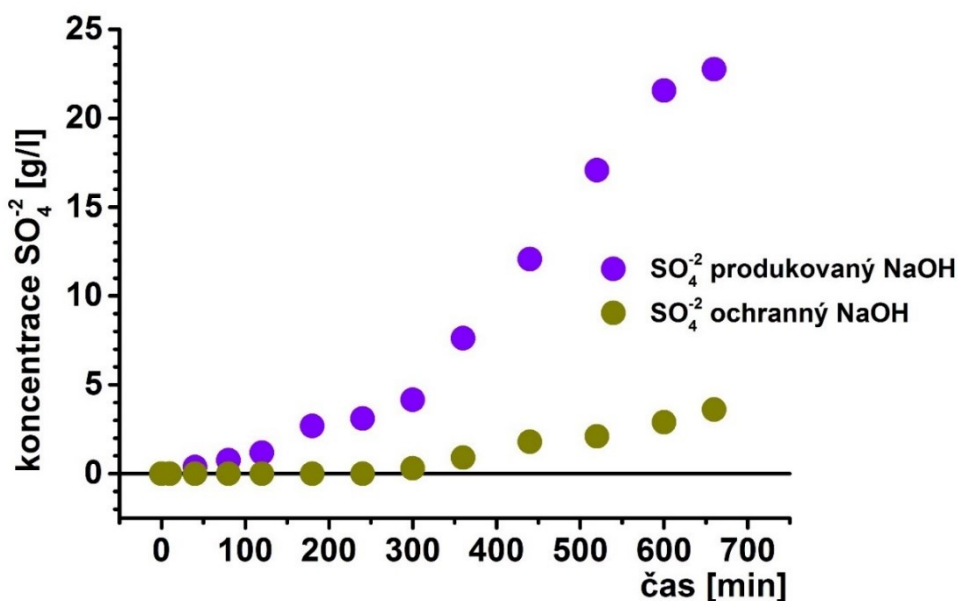
Obrázek 24 Maximálně dosažitelná koncentrace kyseliny v dvou, tří a čtyřkomorovém uspořádání EDBPM ($c \text{Na}_2\text{SO}_4 = 20 \text{ g/l}$, $v = 5 \text{ m/s}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho I = 300 \text{ A/m}^2$)

Celkově lze říci, že přínosy čtyřkomorových uspořádání nejsou vysoké a v průmyslové praxi by pravděpodobně nevyvážily zvýšené investiční a provozní náklady s nimi spojené.

4.1.3 Znečištění produktů

Ve studovaných procesech je znečištění produktů, tj. kyseliny a hydroxidu, dáno přítomností iontů síranu sodného v jednotlivých komorách. Výsledky měření v BCCA zapojení s ochranným okruhem dále umožnila určit, která membrána ve svazku představuje hlavní limitaci pro čistotu produktů a který děj (migrace či difúze, viz obrázek 17) znečištění produktů dominantně ovlivňuje.

Obrázek 25 zobrazuje například časový průběh nárůstu koncentrace síranových iontů v produkčním a ochranném hydroxidovém okruhu BCCA svazku. Je patrné, že přítomnost síranů v produkčním (výrobním) okruhu hydroxidu sodného je detekovatelná mnohem dříve než v okruhu ochranném. Například po hodinovém experimentu byla koncentrace síranů v produkovaném hydroxidu 1 g/l, zatímco v ochranném okruhu byla stejná koncentrace detekována téměř o 300 min později (v čase 350 min). Z výsledku tohoto jednoduchého experimentu je tedy zřejmé, že nejdříve se znečišťuje okruh produkovaného hydroxidu, který je v těsném kontaktu s bipolární membránou, a až následně, s určitým zpožděním, se znečišťuje hydroxid v ochranném okruhu. Otázkou dále zůstává, čím je toto znečištění ochranného okruhu způsobeno. Zda migrací síranů z již znečištěného okruhu vyráběného hydroxidu, nebo prostou difúzí z okruhu zpracovávaného Na_2SO_4 .



Obrázek 25 Koncentrace síranů v závislosti na čase v ochranném okruhu a v produkovaném hydroxidu – BCCA zapojení

Z tohoto důvodu byl proveden další experiment, jehož cílem bylo odhadnout příspěvek difúze k transportu jednotlivých iontů membránovým svazkem. Výsledky jsou shrnuty na obrázku 26.

Experimenty byly vedeny tak, že do vybrané komory (na obrázku 26 označené jako původně kyselinový (kyselin.) okruh, a hydroxidový (hydroxid.) okruh) byly postupně jednotlivě umístěny roztoky Na_2SO_4 , H_2SO_4 nebo $NaOH$ o koncentraci přibližně 20 g/l a ostatní komory byly naplněny demi-vodou. V tomto případě nebylo na svazek vkládáno žádné vnější napětí. Po zapnutí cirkulačních čerpadel byly v určených

časových intervalech, po dobu několika desítek hodin automaticky zaznamenávány hodnoty vodivosti v jednotlivých komorách, které poté byly pomocí vztahu (19) a hodnot v

Tabulka 2 přepočteny na odpovídající koncentrace. Důležitým předpokladem pro správnou interpretaci získaných výsledků je, že nedochází k přetokům mezi jednotlivými komorami a změna koncentrace (vodivosti) je vyvolána pouze prostou difúzí membránou.

Obrázek 26 znázorňuje v tabelární formě, jak se mění s časem koncentrace Na_2SO_4 , H_2SO_4 nebo $NaOH$ v jednotlivých okruzích. Pro snadnější posouzení výsledků jsou jednotlivá pole tabulek podbarvena v závislosti na hodnotě koncentrace v políčku. Na rozhraní sloupců jsou pak znázorněny náboje membrán, které oddělují jednotlivé okruhy.

V případě, že umístíme do kyselinového okruhu Na_2SO_4 (obrázek 26 A), dojde k prvotní detekci jeho zvýšené koncentrace v solném okruhu. Následně, s určitým časovým zpožděním je možné sledovat nárůst koncentrace Na_2SO_4 také v hydroxidovém okruhu. Síranové ionty tedy přednostně difundují jako proti-iont AEM membránou a jejich difúze jako ko-iont CEL vrstvou BPM je výrazně nižší. Naopak, pokud do stejného okruhu umístíme $NaOH$ (obrázek 26 B) můžeme sledovat nejprve nárůst koncentrace v hydroxidovém okruhu a teprve poté v okruhu solném. Z toho vyplývá, že znečišťující Na^+ ionty procházejí přednostně BPM. S ohledem na splnění podmínky elektroneutality v každém pracovním okruhu je zřejmé, že v některých případech může být při ustavování rovnováhy limitující i difúze druhého iontu daného elektrolytu. Například pro systém s Na_2SO_4 mohou Na^+ ionty jednak postupně procházet BPM membránou a hydroxidovým okruhem až do solného okruhu a jednak přímo do solného okruhu jako ko-ionty AEM. S ohledem na hnací sílu difúzního procesu (rozdíl koncentrací) je z obrázku 26 A) zřejmé, že druhý uvedený mechanismus musí být pro daný systém přítomen vždy. Tento jev je dokumentován i na obrázku 26 E), kde byly provedeny podobné srovnávací experimenty s H_2SO_4 . Je patrné, že v případě umístění kyseliny do kyselinového okruhu probíhá difúze hlavně ve směru do solného okruhu, kam se difundují hlavně SO_4^{2-} ionty, ale i malé mobilní H^+ ionty. Míra difúze kyseliny membránou byla v tomto případě tak velká, že po 40 hodinách došlo téměř k vyrovnání koncentrace kyseliny v kyselinovém a solném okruhu. Při experimentu, kdy byla kyselina umístěna do hydroxidového okruhu (obrázek 26 F) je možné pozorovat pozvolný nárůst koncentrace kyseliny v obou okolních okruzích. Z tohoto měření lze tedy vyvodit závěr, že celková selektivita BPM vůči SO_4^{2-} iontům je srovnatelná se selektivitou CEM vůči stejným iontům.

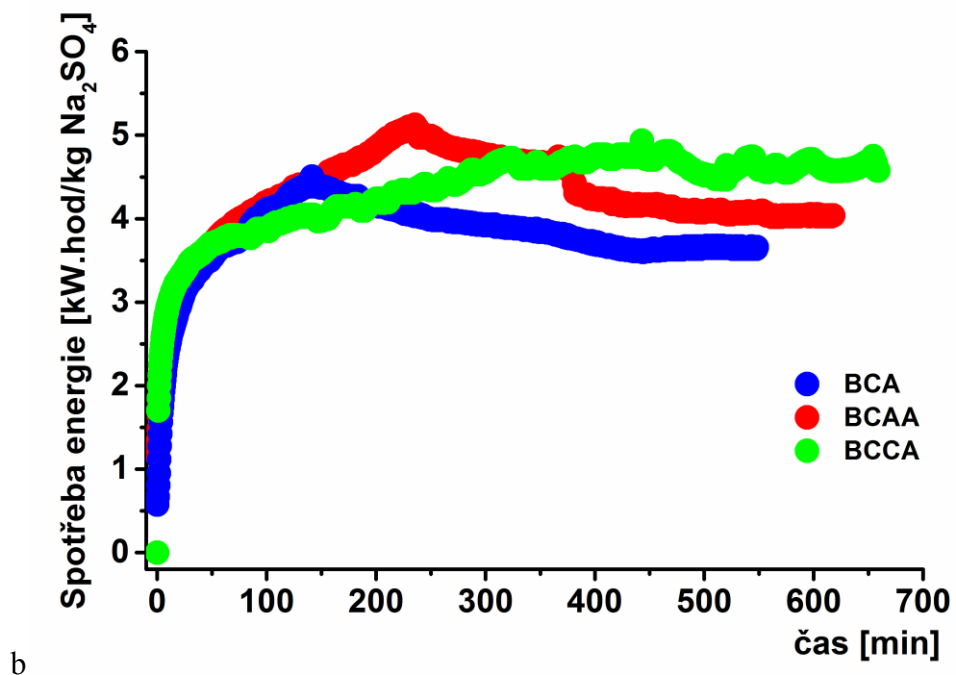
Obecně lze konstatovat, že difúze je ve srovnání s migrací v elektrickém poli řádově pomalejší děj. Membránami difundují přednostně proti-ionty, v omezené míře i ko-ionty (zejména pohyblivé menší ionty). Výsledná koncentrace v jednotlivých okruzích je ovlivněna též ustavováním podmínky elektroneutrality. Uvedené výsledky dále ukazují, že celková selektivita použitých BPM a CEM vůči difúzi aniontů je vysoká a navzájem srovnatelná. Naopak v případě kationtů je selektivita BPM nižší, než je samotná selektivita AEM. Z pohledu EDBPM z experimentů vyplývá, že v případě produkované kyseliny difúzní proces probíhá především ve směru k solnému okruhu, tedy proti případnému vloženému napětí EDBPM procesu. Difúze iontů *NaOH* hydroxidového okruhu probíhá spíše přes BPM, než přes CEM. Lze tedy předpokládat, že při vloženém vnějším napětí, bude transport Na^+ iontů do určité míry způsoben jak elektromigrací, tak i samotnou difúzí.

	čas [h]	kyselin. okruh		solný okruh		hydroxid. okruh		kyselin. okruh		měřitko [g/l]
		BPM	A	C		BPM				
A) Na ₂ SO ₄	0	+ -	19,054	+	0,000	-	0,000	+ -	19,054	20
	5		17,745		1,331		0,607		17,745	19
	10		16,991		1,948		1,033		16,991	18
	18		16,137		2,835		1,559		16,137	17
	27		14,873		3,588		1,869		14,873	16
B) NaOH	0	+ -	18,665	+	0,000	-	0,033	+ -	18,665	13
	5		15,112		0,241		1,186		15,112	12
	10		13,304		0,524		2,055		13,304	11
	18		11,290		1,025		3,110		11,290	10
	27		9,779		1,602		3,878		9,779	9
C) NaOH	0	+ -	0,000	+	0,000	-	16,517	+ -	0,000	5
	5		0,400		0,435		11,928		0,400	4
	10		1,493		1,096		10,077		1,493	3
	16		2,509		1,710		8,479		2,509	2
	27		2,655		1,819		8,239		2,655	1
D) Na ₂ SO ₄	0	+ -	19,054	+	0,000	-	0,000	+ -	19,054	20
	5		17,745		1,331		0,607		17,745	19
	10		16,991		1,948		1,033		16,991	18
	18		16,137		2,835		1,559		16,137	17
	27		14,873		3,588		1,869		14,873	16
E) H ₂ SO ₄	0	+ -	17,644	+	0,000	-	0,000	+ -	17,644	13
	5		10,261		4,207		0,331		10,261	12
	10		7,990		5,953		0,731		7,990	11
	18		6,760		6,661		1,466		6,760	10
	27		6,149		6,464		2,101		6,149	9
F) H ₂ SO ₄	0	+ -	0,000	+	0,000	-	14,244	+ -	0,000	5
	5		0,379		0,299		11,275		0,379	4
	10		0,680		0,578		10,221		0,680	3
	18		1,094		1,042		8,991		1,094	2
	27		1,592		1,520		7,811		1,592	1
40		2,377		2,340		6,977		2,377	0	

Obrázek 26 Výsledky jednoduchého difúzního testu s EDBPM svazkem. Pro varianty A), B), D) a E) jsou sledované elektrolyty na počátku umístěny v kyselinovém okruhu, tedy mezi membránami BPM a A; pro varianty C) a F) jsou sledované elektrolyty umístěny v hydroxidovém okruhu, tj. mezi membránami C a BPM

4.1.4 Spotřeba energie

Spotřeba energie je parametr, který může být využit při posuzování ekonomické výhodnosti jednotlivých variant procesu. Z průmyslového pohledu je vhodné srovnávat množství energie spotřebované na rozklad 1 kg suroviny, tj. síranu sodného. Obrázek 27 zobrazuje časovou závislost takto definované spotřeby energie. Jak je z obrázku patrné, nejnižší spotřebu okolo 3,7 kWh/kg Na_2SO_4 vykazovalo v ustáleném stavu tříkomorové uspořádání. Tato skutečnost je dána především tím, že je svazek tvořen menším počtem membrán, a tudíž má i nižší odpor. Otázkou zůstává, zda do spotřeby započítávat také část síranu sodného, který není nakonec využit na produkci kyseliny a hydroxidu, ale je v produktech přítomen jako jejich znečišťující látka. Podrobněji bude pro tříkomorové uspořádání tato problematika diskutována v kapitole 4.2.



Obrázek 27 Spotřeba energie potřebná na rozklad 1 kg síranu sodného při různých konfiguracích membránového svazku

4.2 Charakteristiky tříkomorového EDBPM procesu

Experimenty popsané a diskutované v kapitole 4.1 ukázaly, že výkonnost EDPM procesu je ovlivňována řadou parametrů. Z literární rešerše vyplývá, že minimum prací se zabývalo vlivem koncentrace produktů a vlivem případné kombinace koncentrace produktů a proudové hustoty na produkované množství kyseliny a hydroxidu. Cílem těchto měření proto bylo zjistit, jak lze ovlivnit kvalitu a kvantitu produktů EDBPM změnou koncentrace produkované kyseliny a hydroxidu a proudové hustoty. Výsledky jsou rozděleny do jednotlivých podkapitol podle toho, zda se jednalo o studium kvantity nebo kvality produktů.

4.2.1 Produkované množství kyseliny a hydroxidu

Produkované množství kyseliny a hydroxidu $J_{(kys/báz)}$ [g/(m²hod)] je zde vyjadřováno jako přepočítané množství čisté, tj. 100% kyseliny nebo hydroxidu, které jsou za určený časový interval vyprodukovány na definované ploše membrány. Tento parametr byl počítán pomocí vztahu (21),

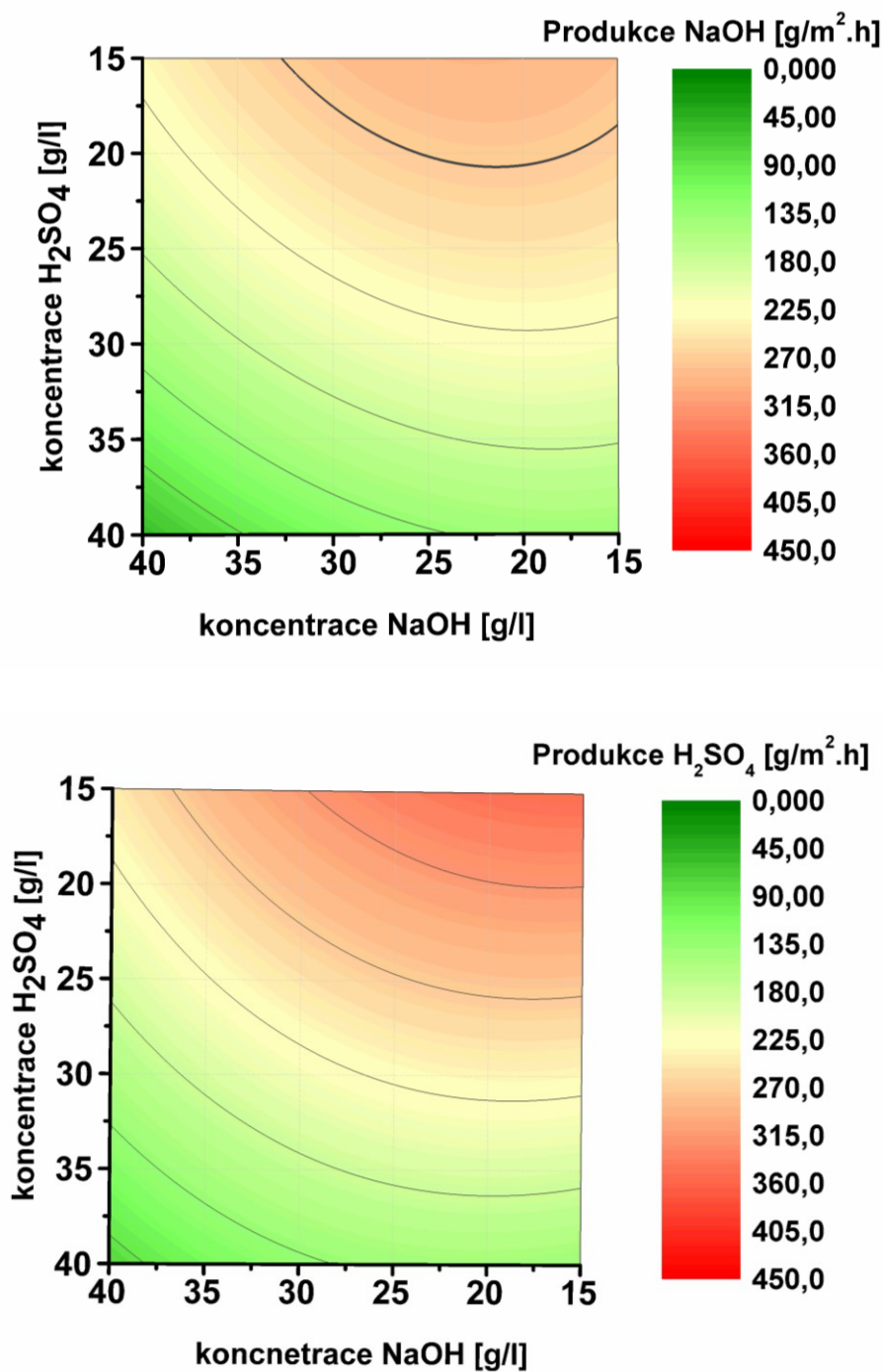
$$J_{(kys/báz)} = c_{(kys/báz)} \cdot \frac{(m_{t_f} - m_{t_0})}{t \cdot A \cdot \rho} \quad (21)$$

kde $c_{(kys/báz)}$ udává sledovanou (měřenou) koncentraci kyseliny nebo hydroxidu, m_{t_0} představuje hmotnost kyseliny (hydroxidu) na začátku experimentu, m_{t_f} hmotnost kyseliny (hydroxidu) na konci experimentu, t je doba experimentu, A je aktivní membránová plocha a ρ je hustota produkovaného roztoku. Platnost tohoto vztahu je omezena na podmínku, že je koncentrace produktů po celou dobu experimentu konstantní, tedy na systémy s vnitřním recyklem (feed and bleed).

4.2.1.1 Vliv koncentrace

Obrázek 28 zobrazuje ve formě vrstevnicových grafů množství produkované H_2SO_4 a $NaOH$ v závislosti na koncentraci těchto produktů. Jak je z rozložení barev charakterizujících produkci jednotlivých komponent patrné, množství vyprodukované kyseliny i hydroxidu je nejvyšší při nejnižších sledovaných koncentracích produktů a nejnižší při nejvyšších koncentracích obou produktů. Přitom významnější je závislost na koncentraci produkované kyseliny. Pro změny koncentrace kyseliny při konstantních hodnotách koncentrace hydroxidu dochází vždy k přechodu z červené až po zelenou barvu. Naopak, v případě, že budeme sledovat změnu produkce při konstantní koncentraci kyseliny, je zřejmé, že dochází při měnící se koncentraci

hydroxidu k výrazně menším změnám v barvě grafu. A to jak v případě produkce kyseliny, tak v případě produkce hydroxidu.

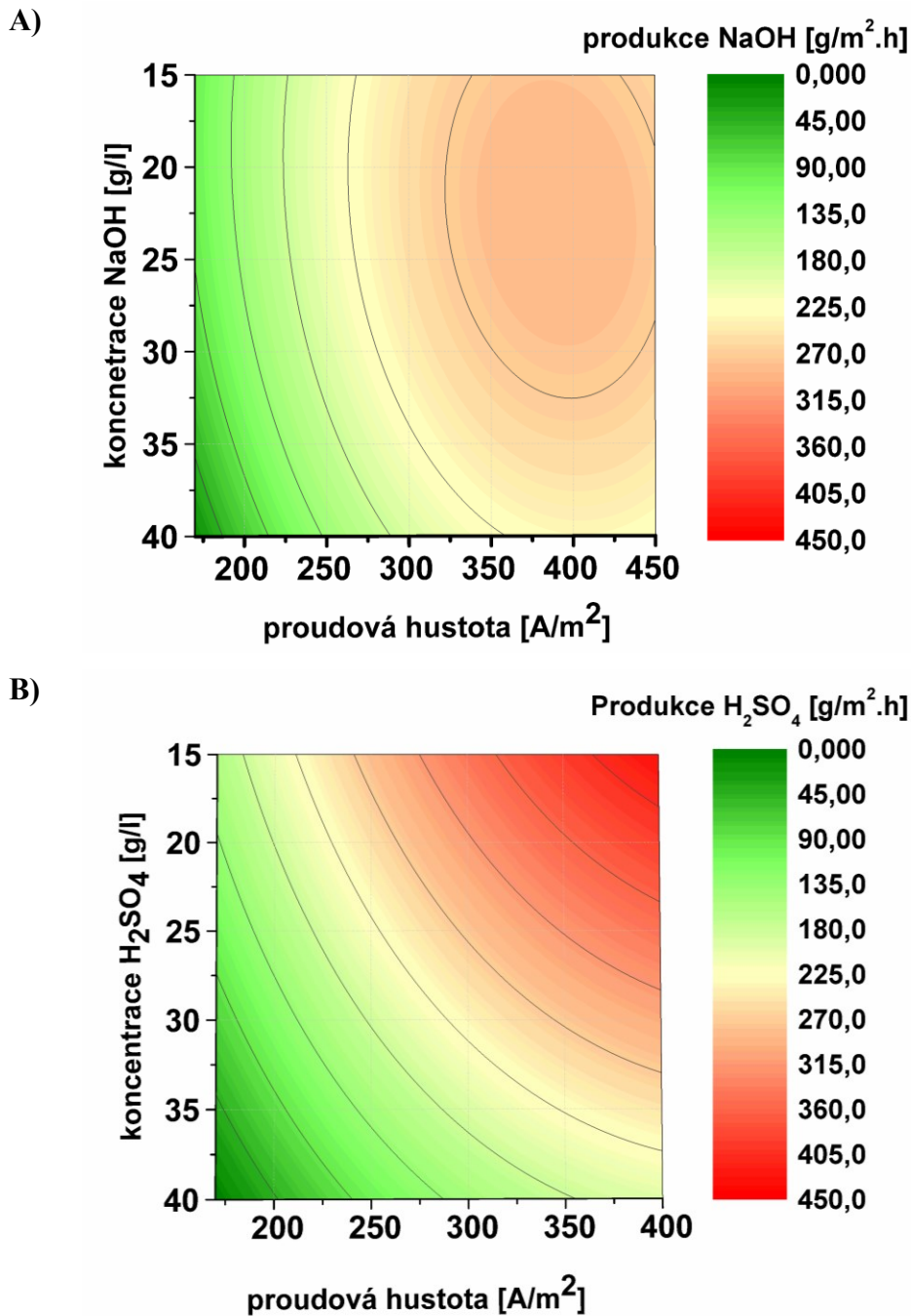


Obrázek 28 Vliv koncentrace na produkované množství hydroxidu a kyseliny ($I = 300 \text{ A/m}^2$, $u = 5,3 \text{ cm/s}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Ukazuje se tedy, že provoz experimentálního zařízení při nižších koncentracích kyseliny umožňuje získat až několikanásobně větší množství produktů ve srovnání s provozem s koncentrovanějšími kyselinami. Pokud tedy nebude požadován výsledný produkt o koncentraci vyšší než 15 g/l bude vždy výhodnější provozovat zařízení při této nejnižší koncentraci kyseliny. Koncentrace hydroxidu se přitom bez výrazné ztráty produkce může pohybovat až po hodnotu koncentrace 30 g/l. Při koncentraci hydroxidu 40 g/l pak dojde například ke snížení produkce kyseliny o 22%, respektive hydroxidu o 20% oproti maximální hodnotě. Vysvětlení pro toto chování je možné hledat v již v dříve diskutovaných výsledcích pro čtyřkomorové uspořádání BCCA (viz. kapitola 4.1.1.1). Jak již bylo naznačeno na obrázku 21 až 40% H^+ iontů nezůstane v kyselinovém okruhu, ale přejde vlivem nízké selektivity AEM do ostatních pracovních okruhů. V případě, že zůstane H^+ iont v solném okruhu, dojde hlavně ke snížení pH tohoto okruhu. Běžně byla EDBPM provozována při pH solného okruhu kolem 3-3,5 pH. V případě, že přejde H^+ iont až do hydroxidového okruhu, rekombinuje s OH^- ionty za vzniku vody. Tím je vznikající hydroxid neutralizována a z důvodu nutnosti zachovat elektroneutralitu roztoku, se snižuje množství transportovaných Na^+ iontů nejen do hydroxidu, ale také SO_4^{2-} iontů do kyselinového okruhu. Výsledkem je pak nižší množství jak produkované kyseliny, tak i hydroxidu. Provedené experimenty ukazují, že proces EDBPM s heterogenními membránami (monopolárními i bipolárními), které obecně vykazují nižší selektivitu vůči H^+ iontům je z pohledu výkonnosti výhodné provozovat při nižších koncentracích kyseliny. Ve studovaném případě se například jedná o koncentrace kyseliny do maximálně 25 g/l.

4.2.1.2 *Vliv proudové hustoty*

Dalším studovaným parametrem, který může ovlivňovat množství vyprodukovaného hydroxidu a kyseliny je proudová hustota. Obrázek 29 zobrazuje příklad výsledků experimentů zaměřených na produkci kyseliny a hydroxidu v závislosti na měnící se proudové hustotě při různých koncentracích kyseliny a louhu. Zatímco uvedená závislost produkce kyseliny je studovaná při konstantní koncentraci hydroxidu (22 g/l), v případě produkce hydroxidu je získaná závislost při konstantní koncentraci kyseliny (22 g/l).



Obrázek 29 Vliv proudové hustoty a koncentrace na produkované množství hydroxidu a kyseliny

A) $c_{H_2SO_4} = 22$ g/l, B) $c_{NaOH} = 22$ g/l, $u = 5,3$ cm/s, $T = 25$ °C

Z výsledků je patrné, že proudová účinnost má pozitivní vliv na produkci kyseliny i hydroxidu, tedy že se vzrůstající proudovou hustotou vzrůstá množství vyprodukované kyseliny a hydroxidu. Tato skutečnost je v souladu s popsáním závěrem [66], že při vyšší proudové hustotě dochází k větší disociaci vody v membránové mezivrstvě. Je třeba uvést, že pro některé homogenní BPM byly úspěšně použity i proudové hustoty blízké 1000 A/m². Nicméně v rámci těchto experimentů s heterogenní membránou a danou konstrukcí svazku však byla maximální

hodnota proudové hustoty kolem 500 A/m^2 , což je stále bezpečná hodnota, při které nedojde u daného typu svazku k poškození membrán.

Z experimentálních dat je dále patrné, že i v tomto případě je produkce kyseliny a hydroxidu ovlivněna zejména koncentrací vyráběné kyseliny, stejně jako tomu bylo pro experimentální data získaná při konstantní hodnotě proudové hustoty diskutovaná v předchozí kapitole.

4.2.1.3 *Statistická analýza dat a regresní model*

V předešlých kapitolách 4.2.1.1 a 4.2.1.2 byla diskutována grafická vyjádření naměřených závislostí vlivu sledovaných parametrů na množství vyráběných produktů. Nicméně z experimentálních dat je možné také získat jednoduchý statistický regresní model procesu. Model může sloužit k predikci předpokládaného množství vyráběných produktů pro kombinace jak koncentrací kyseliny a hydroxidu, tak i proudové hustoty. Vstupní data pro regresní analýzu jsou shrnuta v tabulce 6.

Cílem analýzy bylo určit regresní koeficienty závislosti produkce kyseliny, respektive hydroxidu na koncentraci jednotlivých produktů a proudové hustotě a zároveň stanovit míru vlivu uplatnění jednotlivých koeficientů na tvorbu celého regresního modelu. Koeficienty výsledné rovnice byly určeny pomocí softwaru Statistica 12, modul ANOVA. Tento software zároveň na základě vnitřních algoritmů počítá sumu odchylek jednotlivých členů regresní závislosti, celkovou sumu odchylek, celkovou sumu všech čtverců odchylek způsobenou modelem samotným, experimentálními chybami a nepřesností proložení.

Tabulka 6 Experimentální podklady pro regresní analýzu produkce kyseliny a hydroxidu

konc. H_2SO_4	konc. $NaOH$	proudová hustota	produkce 100% H_2SO_4	produkce 100% $NaOH$
<i>[g/l]</i>	<i>[g/l]</i>	<i>[A/m²]</i>	<i>[g/(m².h)]</i>	<i>[g/(m².h)]</i>
23,4	20,3	300,0	239,5	224,9
24,5	22,1	300,0	263,7	264,0
14,7	13,4	385,0	404,4	329,2
15,0	33,1	385,0	386,2	333,4
14,6	11,9	214,0	219,4	165,9
34,7	12,6	385,0	267,4	213,5
34,7	32,1	385,0	205,1	177,4
25,1	22,6	450,0	353,7	235,3
14,7	30,7	214,0	193,1	151,6
34,3	12,6	214,0	105,4	108,6
35,0	30,2	214,0	74,6	68,1
24,1	21,0	150,0	85,6	86,0
5,4	23,6	300,0	370,7	295,1
26,5	40,9	300,0	176,6	172,0
25,4	5,2	300,0	215,1	187,5
41,6	23,0	300,0	124,1	119,9
10,7	10,4	300,0	428,4	276,5

4.2.1.3.1 Produkce kyseliny sírové

Z výsledků analýzy rozptylu ANOVA (tabulka 7) je možné díky porovnání F-hodnoty jednotlivých členů a F-kritické pro stupně volnosti (1/7) (z tabulek určena hodnota 5,59) určit, které členy mají rozptyl ze stejného statistického výběru. Jedná se o testování hypotézy H_0 , která byla popsána v kapitole 2.3. Pokud je hodnota F-testu daného členu nižší, než je F-hodnota kritická pro dané stupně volnosti, platí, že daný člen má rozptyl ze stejného výběru jako je chyba modelu, a proto nelze tento člen považovat za statisticky významný. Z provedené analýzy je patrné, že v tomto případě má výsledný regresní model produkce kyseliny sírové lineární charakter, neboť právě lineární členy pro koncentraci kyseliny, koncentraci hydroxidu a proudové hustoty nepatří do stejného statistického rozptylu. V tabulce 7 jsou tyto členy označeny červeně. Jednotlivé koeficienty pro získaný regresní model jsou uvedeny taktéž

v tabulce 7. Výsledný regresní vztah je pak dán rovnicí (22). Tento závěr je ve shodě i s grafickými výsledky diskutovanými v kapitolách 4.2.1 a 4.2.1.2. Je zřejmé, že žádný z obrázků náležících produkci kyseliny sírové nevykazuje kvadratický člen, který by se na grafu projevil jako případné sedlo.

Kromě stanovení jednotlivých koeficientů nezbytných pro vytvoření regresního modelu je také důležité verifikovat daný model ve vztahu k experimentální chybě. To bylo opět provedeno pomocí Fischerova F- testu, jako testování hypotézy na shodnost rozptylů. Výsledky tohoto testování jsou shrnuty ve spodní části tabulky 7. Z tabulky je patrné, že hodnota F-testu pro poměr MS model a MS celková SS je 1,719. Přičemž F kritické pro sledované stupně volnosti (9/16) má hodnotu 2,537. Na základě těchto hodnot lze konstatovat, že porovnávané rozptyly obou souborů se statisticky významně neliší, a tudíž platí, že oba výběry pochází ze stejného základního souboru se společným rozptylem. Tento jednoduchý test tedy potvrdil, že získaný regresní model je dostatečně robustní a není ovlivněn neznámou chybou.

Tabulka 7 ANOVA Produkce 100% kyseliny (zkratky: L – lineární člen, K – kvadratický člen, 1 – koncentrace kyseliny, 2 – koncentrace hydroxidu, 3 – proudová hustota, SS – suma čtverců, df – stupně volnosti, MS – rozptyl (mean square), F – hodnota F-testu

	koeficient	SS	df	MS	F	
absolut. člen	249,549	-	-	-	-	
konc. kys (1L)	-134,471	84965,2	1	84965,18	87,17	
konc. kys (K)	12,298	165,0	1	165,00	0,17	
konc. hydroxidu (2L)	-35,204	5601,0	1	5600,98	5,75	
konc. hydroxidu (K)	-22,943	560,6	1	560,63	0,58	
proud. hust (3L)	84,367	95673,0	1	95672,98	98,16	
proud. hust (K)	-7,553	564,3	1	564,29	0,58	
1L * 2L	21,441	414,2	1	414,17	0,42	
1L * 3L	-21,240	1090,8	1	1090,84	1,12	
2L * 3L	-3,426	25,9	1	25,86	0,03	
					F	F-krit pro dané df
chyba		6822,7	7	974,67		
model		199582,8	9	22175,87	1,719	2,537
celková SS		206405,5	16	12900,34		

Výsledný regresní statistický model pro produkci kyseliny sírové je poté ve tvaru:

$$J_{kys} = 249,549 - 137,471 \cdot C_{H_2SO_4} - 35,204 \cdot C_{NaOH} + 84,367 \cdot \rho_l \quad (22)$$

4.2.1.3.2 Produkce hydroxidu sodného

Obdobným způsobem jako v předchozí kapitole byla vyhodnocena i produkce hydroxidu. Získaný regresní model ukazuje, že produkce závisí hlavně na koncentraci vyráběné kyseliny, a to lineárně, a dále na nastavené proudové hustotě, a to jak lineárně, tak i kvadraticky. Tato kvadratická závislost byla již patrná v grafickém zobrazení produkce hydroxidu vs proudová hustota na obrázku 29 A), kde je patrné určité sedlo (maximum). Důležité je též zmínit, že provedená analýza rozptylu ANOVA nepotvrdila vliv koncentrace produkovaného hydroxidu na množství produkovaného hydroxidu. Ve spodní části tabulky 8 je opět uvedeno porovnání výsledku F-testu pro rozptyly modelu a celkové chyby, vůči kritické F-hodnotě testovaných stupňů volnosti. I v tom případě bylo možné přijmout testovanou hypotézu H_0 o rovnosti rozptylů a lze tedy konstatovat, že získaný vztah (23) je vhodný pro popis dějů ve sledované oblasti koncentrací a proudové hustoty.

Tabulka 8 ANOVA Produkce 100% hydroxidu (zkratky: L – lineární člen, K – kvadratický člen, 1 – koncentrace kyseliny, 2 – koncentrace hydroxidu, 3 – proudová hustota, SS – suma čtverců, df – stupně volnosti, MS – rozptyl (mean square), F – hodnota F-testu)

	koeficient	SS	df	MS	F	
absolut. člen	244,6472	-	-	-	-	-
konc. kys (1L)	-90,8636	38793,8	1	38793,81	63,06982	
konc. kys (K)	-33,6508	1235,5	1	1235,45	2,00856	
konc. hydroxidu (2L)	-13,7146	850,1	1	850,07	1,38202	
konc. Hydroxidu (K)	-45,5603	2210,8	1	2210,81	3,59427	
proud. hust (3L)	61,9917	51654,5	1	51654,52	83,97839	
proud. hust (K)	-24,8776	6121,7	1	6121,66	9,95242	
1L * 2L	-22,1618	442,5	1	442,48	0,71937	
1L * 3L	-28,3975	1949,8	1	1949,84	3,17000	
2L * 3L	9,5458	200,8	1	200,81	0,32646	
					F	F-krit pro dané df
chyba		4305,7	7	615,09		
model		101304,8	9	11256,09	1,705	2,537
celková SS		105610,5	16	6600,65		

Výsledný statistický regresní model má poté tvar:

$$J_{hydrox} = 244,677 - 90,864 \cdot C_{H_2SO_4} - 24,878 \cdot \rho_I^2 + 61,992 \cdot \rho_I \quad (23)$$

4.2.2 Čistota produkované kyseliny a hydroxidu

Z experimentálních výsledků popsanych v kapitole 4.1 je možné určit maximálně dosažitelnou koncentraci vyráběné kyseliny a hydroxidu v jednotlivých uspořádáních. Pro studovaný systém tříkomorového uspořádání se jedná o koncentraci 55 g/l pro kyselinu a 45 g/l pro hydroxid (viz obrázek 16 a obrázek 24). V uvedené kapitole je také zmíněn další kvalitativní parametr procesu, tj. čistota získaných produktů, nicméně pouze okrajově. Z tohoto důvodu je v této části daná problematika rozebrána podrobněji, a to hlavně v souvislosti s uvažovanou koncentrací produktů a proudovou hustotou.

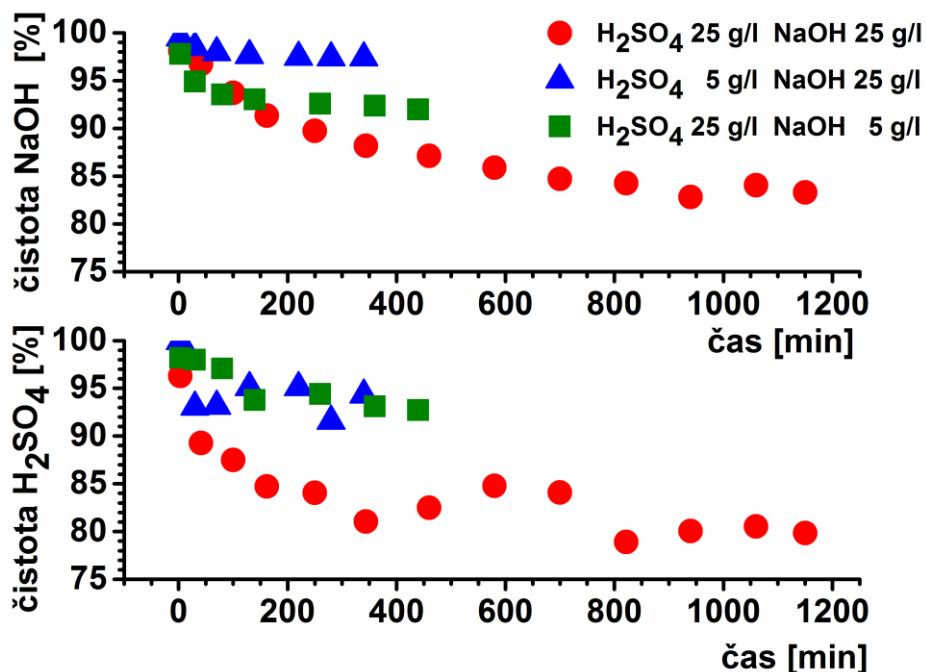
4.2.2.1 *Doba ustalování*

Nečistotou v kyselinovém okruhu jsou ionty Na^+ nečistotou v hydroxidovém okruhu jsou ionty SO_4^{2-} . Čistota produktu je v dalším textu definována jako stonásobek podílu hmotnosti získaného čistého produktu (kyseliny nebo hydroxidu) a hmotnosti všech rozpuštěných látek, tj. součtu hmotnosti čistého produktu a síranu sodného. Množství vody není v tomto vyjádření zahrnuto.

Obrázek 30 zobrazuje časový průběh ustalování čistoty vyráběné kyseliny a hydroxidu. Jak je z uvedeného obrázku patrné, doba nezbytná k ustálení je rozdílná a závisí v daném zařízení na koncentraci vyráběné kyseliny a hydroxidu. V případě zředěných roztoků byla doba nezbytná pro dosažení ustáleného stavu přibližně 3x nižší než v případě koncentrovanějších roztoků. Tyto výsledky jsou z hlediska stanovení ustalování čistoty v produktech velice důležité, neboť je vždy potřeba počítat s tím, že nelze odečítat čistotu kyseliny a hydroxidu pro různé koncentrace kyseliny a hydroxidu vždy ve stejný časový okamžik, a zejména nelze brát experimentální data získaná po krátké době měření (řádově několik desítek minut), jako dostatečně validní.

Je zřejmé, že doba ustalování je též závislá na objemu látky v cirkulačním okruhu i na dříve diskutované produkované množství kyseliny, respektive hydroxidu. Pro dané zařízení byl vytvořen jednoduchý matematický model dynamického chování obou okruhů produktů a metodou regresní analýzy byly stanoveny jeho parametry pro jednotlivé experimenty lišící se koncentracemi produktů. Výsledky jsou podrobně diskutovány a shrnuty v dílčí zprávě k projektu TH01031077 [94]. Ukazuje se, že minimální doba pro 90% ustálení koncentrace nečistot musí být rovna alespoň 5 násobku časové konstanty určené jako podíl zádrže produktu v cirkulačním okruhu zařízení k průměrnému průtoku přidávané čisté vody (resp. průtoku odváděného produktu). V rámci studia vlivu koncentrace produktů a proudové hustoty na

čistotu produktů byly proto všechny experimenty realizovány po dobu 18-20 hodin tak, aby byly splněny všechny výše zmíněné podmínky.

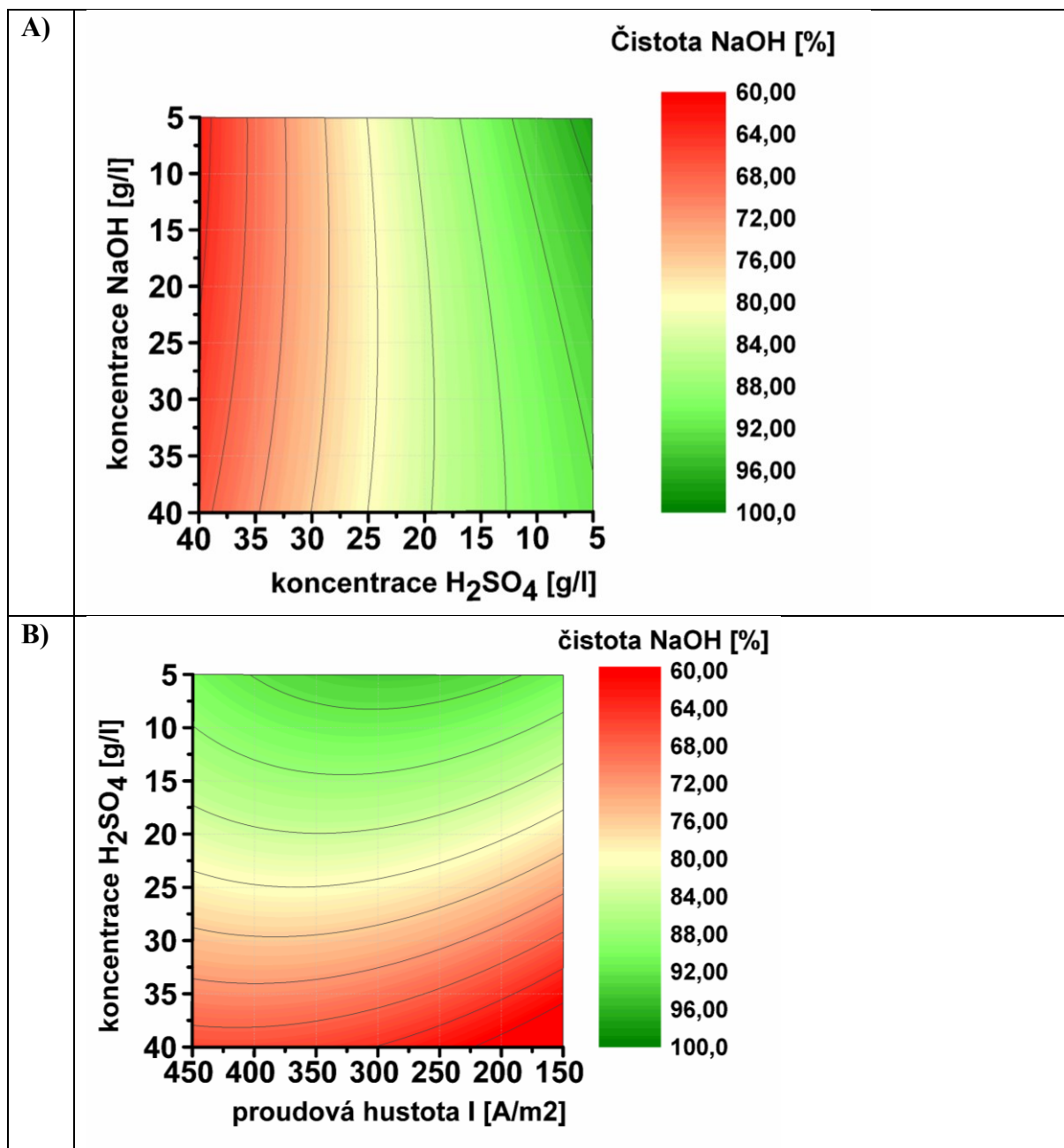


Obrázek 30 Ustalování znečištění produktů EDBPM v čase v závislosti na koncentraci produktů

4.2.2.2 Vliv koncentrace a proudové hustoty na čistotu produktů EDBPM

Již z experimentálních dat zobrazených na obrázku 30 je zřejmý trend, že čistota vyráběného hydroxidu závisí na koncentraci produkované kyseliny. Podrobněji tuto závislost ilustrují data na obrázku 31 A). Je patrné, že zvyšující se koncentrace kyseliny má negativní vliv na čistotu produkovaného hydroxidu, zatímco koncentrace samotného hydroxidu má vliv minimální, neboť vrstevnice na zmiňovaném obrázku jsou téměř rovnoběžné s osou znázorňující koncentraci hydroxidu.

Vliv proudové hustoty a koncentrace vyráběné kyseliny na čistotu produkovaného hydroxidu je znázorněn na obrázku 31 B). Čistota produkovaného hydroxidu závisí hlavně na koncentraci vyráběné kyseliny a to tak, že se vzrůstající koncentrací vyráběné kyseliny vzrůstá také znečištění hydroxidu, a to až několikanásobně. Zatímco pro nízké koncentrace, je možné dosahovat čistoty i přes 90%, v případě vysoce koncentrované kyseliny klesá čistota produktů k 60%. Vliv proudové hustoty je v tomto případě nízký.

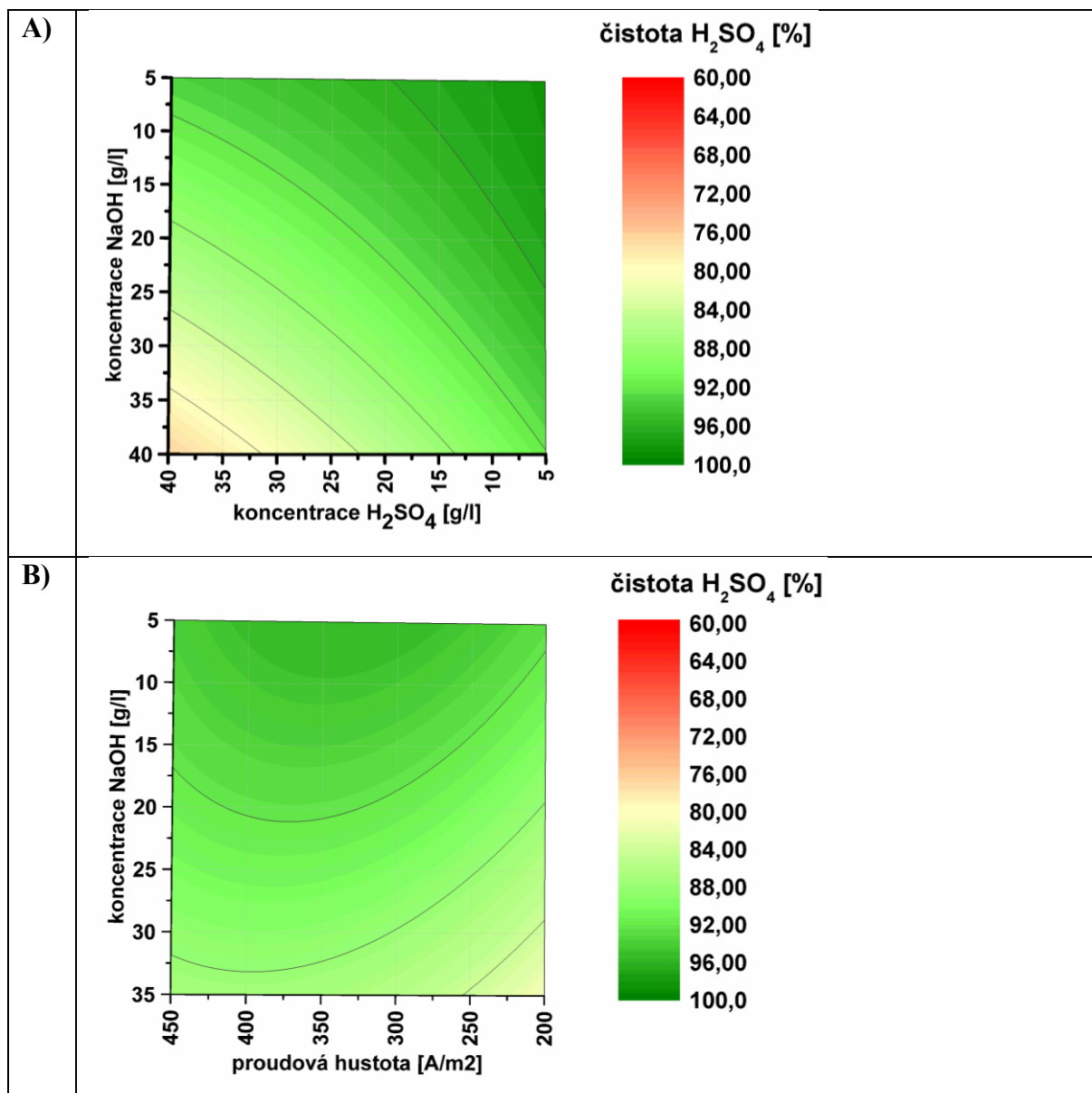


Obrázek 31 Čistota hydroxidu v závislosti na koncentracích produktů a proudové hustotě

Vysvětlení pro toto chování lze nalézt v dějích probíhajících v celém svazku EDBPM. Jak již vyplývá z výsledků diskutovaných v kapitole 4.1, způsobuje vyšší koncentrace kyseliny vyšší průnik H^+ iontů přes AEM. Navíc, jak ukázaly výsledky difúzních testů popsané v kapitole 4.1.3 BPM není zcela selektivní vůči SO_4^{-2} a Na^+ iontům. Na základě kombinace těchto dějů a podmínky, že v rovnováze roztok musí být vždy elektro neutrální, lze předpokládat, že síranové ionty budou přecházet přes BPM z kyselinového okruhu do hydroxidového, kde je vlivem průniku H^+ iontů do hydroxidového okruhu nedostatek aniontů. Mírné zlepšení čistoty louhu při zvýšení proudové hustoty je dáno zlepšením poměru zvýšeného transportu iontů vůči konstantní difuzi.

Vliv koncentrace vyráběné kyseliny a báze na čistotu produkované kyseliny je zobrazen na obrázku 32 A). Je zřejmé, že ve stejném rozpětí koncentrací a proudové hustoty je výsledné znečištění kyseliny menší, než tomu bylo u hydroxidu. Také je patrný též rozdíl v tom, že čistota kyseliny je závislá jak na koncentraci vyráběného hydroxidu, tak i na koncentraci samotné kyseliny.

Příčinu, proč je čistota kyseliny závislá nejen na koncentraci báze, potažmo Na^+ iontu v bazickém okruhu, ale také na samotné koncentraci vyráběné kyseliny je možné hledat opět v selektivitě AEM, která je nízká vůči H^+ iontům. V kyselinovém okruhu pak při vyšší koncentraci produktu zůstává více „volných“ síranových iontů, které jsou s ohledem na požadavek elektroneutality vyrovnány pomocí znečišťujících Na^+ iontů. Z obrázku 32 B) je dále patrné, že vliv nastavené proudové hustoty je pro čistotu vyráběné kyseliny přibližně stejně nízký, jako tomu bylo u čistoty louhu a stejný je zde i trend a vysvětlení tohoto jevu.



Obrázek 32 Čistota kyseliny v závislosti na koncentracích produktů (A) a proudové hustotě (B)

4.2.2.3 *Statistická analýza dat a regresní model*

Získaná experimentální data byla stejně jako v předchozích případech podrobena statistické regresní analýze rozptylu pomocí systému ANOVA. Analýza vychází z experimentálních dat shrnutých v tabulce 9. Základní rozsah a postup výpočtů je kvalitativně shodný s postupem popsaným v předchozích kapitolách.

Tabulka 9 Experimentální podklady pro regresní analýzu vlivu na znečištění kyseliny a hydroxidu

konc. H₂SO₄	konc. NaOH	proudová hustota	čistota H₂SO₄	čistota NaOH
<i>[g/l]</i>	<i>[g/l]</i>	<i>[A/m²]</i>	<i>[%]</i>	<i>[%]</i>
23,4	20,3	300,0	91,63	82,13
24,5	22,1	300,0	90,84	78,81
14,7	13,4	385,0	95,94	88,35
15,0	33,1	385,0	91,57	86,61
14,6	11,9	214,0	93,88	86,08
34,7	12,6	385,0	92,22	72,41
34,7	32,1	385,0	82,82	70,84
25,1	22,6	450,0	90,57	77,88
14,7	30,7	214,0	86,71	84,04
34,3	12,6	214,0	88,46	63,24
35,0	30,2	214,0	79,19	66,69
24,1	21,0	150,0	84,64	75,48
5,4	23,6	300,0	95,59	93,69
26,5	40,9	300,0	82,81	79,39
25,4	5,2	300,0	94,20	80,14
41,6	23,0	300,0	86,65	64,94
10,7	10,4	300,0	96,97	91,98

4.2.2.3.1 Produkce hydroxidu sodného

Výsledky získané pomocí analýzy rozptylu ANOVA (viz tabulka 10) ukazují, že čistota produkované báze závisí lineárně na koncentraci vyráběné kyseliny a na použité proudové hustotě. Ostatní vlivy nejsou příliš významné a lze je v regresním matematickém modelu zanedbat. Výsledná regresní závislost je dána vztahem (24).

$$\% \text{ čistota báze} = 80,577 - 30,511 \cdot C_{H_2SO_4} + 3,077 \cdot \rho_I \quad (24)$$

Parametry, které jsou uvedeny ve spodní části tabulky 10, ukazují, že hypotéza H0 platí, tedy oba porovnávané rozptyly jsou ze shodného výběru a lze tedy říci, že model daný rovnicí (24) představuje vhodné proložení naměřených dat.

Tabulka 10 ANOVA čistota báze (zkratky: L – lineární člen, K – kvadratický člen, 1 – koncentrace kyseliny, 2 – koncentrace hydroxidu (báze), 3 – proudová hustota, SS – suma čtverců, df – stupně volnosti, MS – rozptyl (mean square), F – hodnota F-testu)

	koeficient	SS	df	MS	F	
absolut. Člen	80.5776					
konc. kys (1L)	-30.5106	1093.513	1	1093.513	338.6888	
konc. kys (K)	-4.1213	4.633	1	4.633	1.4349	
konc. baze (2L)	-0.4249	0.204	1	0.204	0.0632	
konc. baze (K)	1.2800	0.436	1	0.436	0.1351	
proud. hust (3L)	3.0773	31.822	1	31.822	9.8560	
proud. hust (K)	-2.4251	14.543	1	14.543	4.5044	
1L * 2L	5.2971	6.320	1	6.320	1.9574	
1L * 3L	3.5506	7.621	1	7.621	2.3603	
2L * 3L	-2.5922	3.702	1	3.702	1.1466	
					F	F-krit pro dané df
chyba		22.601	7	3.229		
model		1315,058	9	146,117	1,748	2,537
celková SS		1337,633	16	83,602		

4.2.2.3.2 Produkce kyseliny sírové

Z analýzy experimentálních dat je patrné, že čistota kyseliny ve srovnání s čistotou hydroxidu závisí na větším počtu parametrů. Výsledná rovnice (25) ukazuje, že čistotu produkované kyseliny ovlivňuje pět z devíti sledovaných parametrů.

$$\begin{aligned} \% \text{ čistota kyseliny} = & 90,596 - 10,816 \cdot C_{H_2SO_4} - 12,404 \cdot C_{NaOH} \\ & - 2,295 \cdot \rho_I^2 + 4,118 \cdot \rho_I - 5,621 \cdot C_{H_2SO_4} \cdot C_{NaOH} \end{aligned} \quad (25)$$

V první řadě zde existuje lineární závislost na koncentraci vyráběné kyseliny, hydroxidu a použité proudové hustotě. Dále je čistota závislá na druhé mocnině proudové hustoty a v neposlední řadě také na kombinaci dvou lineárních závislostí koncentrace kyseliny a hydroxidu. Zajímavým zjištěním v tohoto rozboru je skutečnost, že čistota je ovlivněna kombinací interakce koncentrace kyseliny a hydroxidu. To by mohlo potvrzovat dříve zmíněný předpoklad, že přes BPM lépe přecházejí SO_4^{-2} ionty, než Na^+ ionty. V takovém případě totiž platí, že vyšší koncentrace produkovaného hydroxidu neznámá hned vyšší znečištění, neboť je transport Na^+ iontů přes BPM ovlivněn zároveň vnikající koncentrací kyseliny, kdy v určitém systému může být dosaženo elektroneutality bez nutnosti transportu dalších Na^+ iontů z hydroxidového okruhu.

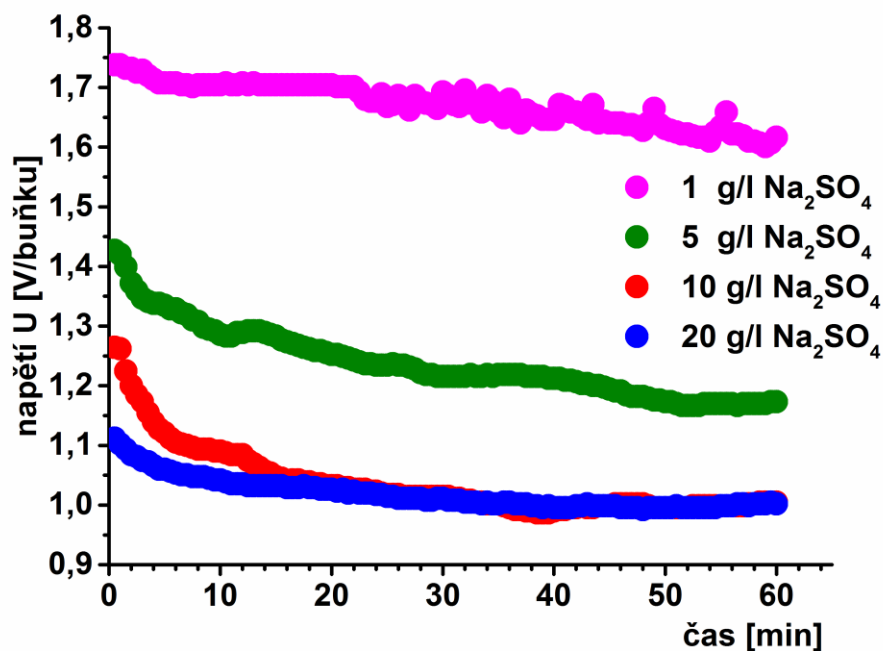
Tabulka 11 ANOVA čistota kyseliny (zkratky: L – lineární člen, K – kvadratický člen, 1 – koncentrace kyseliny, 2 – koncentrace hydroxidu (báze), 3 – proudová hustota, SS – suma čtverců, df – stupně volnosti, MS – rozptyl (mean square), F – hodnota F-testu)

	koeficient	SS	df	MS	F	
absolut. člen	90,5960					
konc. kys (1L)	-10,8157	137,4154	1	137,4154	108,6905	
konc. kys (K)	0,3074	0,0258	1	0,0258	0,0204	
konc. hydroxidu (2L)	-12,4041	173,8438	1	173,8438	137,5040	
konc. hydroxidu (K)	-2,8109	2,1038	1	2,1038	1,6640	
proud. hust (3L)	4,1178	56,9784	1	56,9784	45,0678	
proud. hust (K)	-2,2948	13,0224	1	13,0224	10,3002	
1L * 2L	-5,6207	7,1155	1	7,1155	5,6281	
1L * 3L	0,1764	0,0188	1	0,0188	0,0149	
2L * 3L	1,9128	2,0157	1	2,0157	1,5944	
					F	F-krit pro dané df
Chyba		8.850	7	1.2643		
Model		421,659	9	46,851	1,741	2,537
Celková SS		430,509	16	26,907		

4.2.3 Vliv koncentrace v solném okruhu

Příkon svazku a celého procesu není ovlivněn pouze počtem membrán v buňce a vlastnostmi kyselinového a hydroxidového okruhu, ale také vlastnostmi (zejména vodivostí) solného (diluátového) okruhu. Z tohoto důvodu byl testován vliv koncentrace síranu sodného v solném okruhu na proces EDBPM.

Obrázek 33 zobrazuje, pro ilustraci, jak se mění napětí připadající na základní buňku v tříkomorovém uspořádání v závislosti na koncentraci zpracovávaného síranu sodného. Jak je z uvedeného obrázku patrné, při nižší koncentraci diluátu je potřeba vložit vyšší napětí na buňku (proudová hustota je konstantní 300 A/m^2). To je dáno hlavně tím, že vodivost roztoku při nižších koncentracích soli je nízká a hlavní odpor celého systému je pak soustředěn do solného okruhu. Experimenty ukazují, že při koncentracích síranu sodného v diluátovém okruhu 10 g/l a vyšších se již ustálené napětí připadající na buňku významně nemění. Z tohoto vyplývá, že pro minimalizaci vlivu koncentrace solného okruhu na proces EDBPM je výhodné zpracovávat solný roztok o koncentraci 10 g/l a vyšší, což odpovídá jeho vodivosti minimálně 15 mS/cm.



Obrázek 33 Vliv koncentrace solného okruhu na napětí svazku /napětí na buňku ($I = 300 \text{ A/m}^2$, $c_{H_2SO_4} = 20 \text{ g/l}$, $c_{NaOH} = 20 \text{ g/l}$, $v = 5,2 \text{ cm/s}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

4.3 Elektroanalytická charakterizace BPM

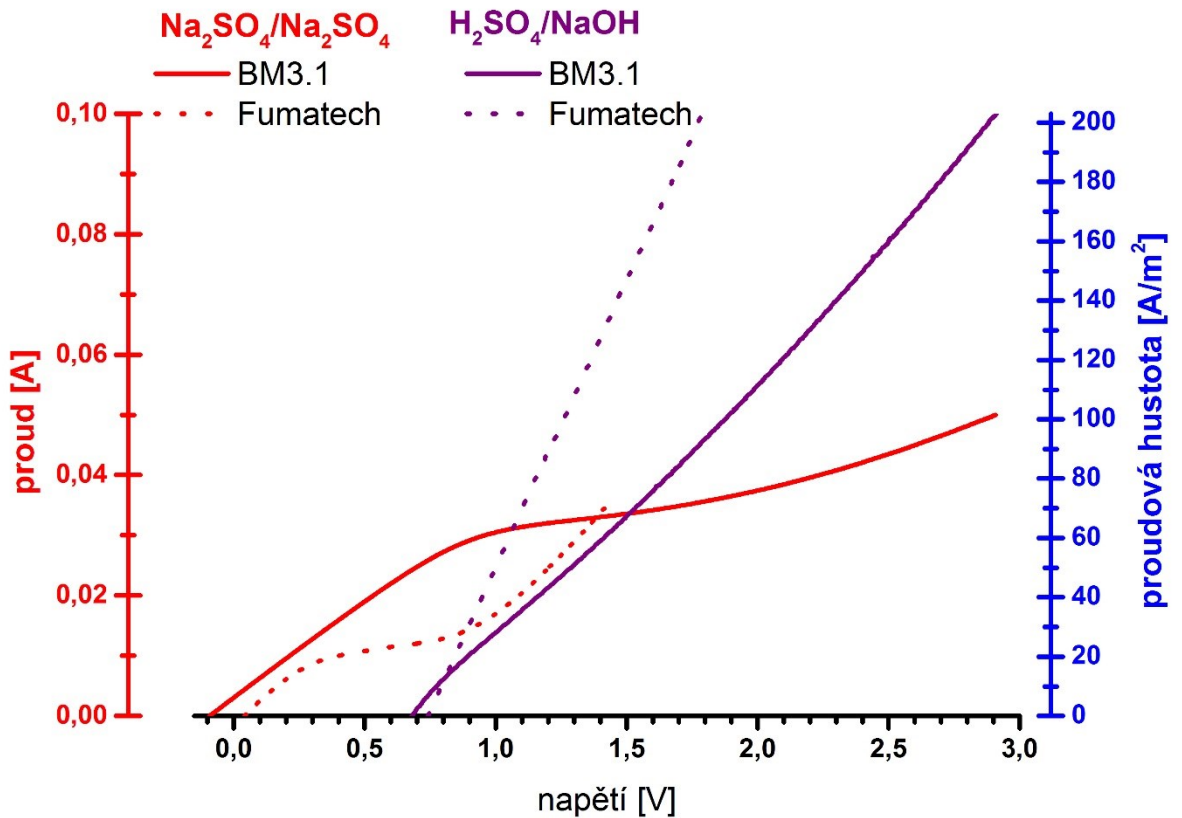
Voltampérové a chronopotenciometrické charakteristiky bipolárních membrán lze využít především pro rychlý odhad minimálního rozkladného napětí vody a minimální proudové hustoty ve studovaném systému, tj. pro použitou membránu a modelový solný nástřik. V této části diskutované výsledky experimentů byly vedeny snahou o rozšíření vypovídací schopnosti tohoto typu experimentů o možnost odhadu těchto parametrů při použití reálných elektrolytů (asymetrická kombinace) a následně o možnost odhadu případného znečištění produktů rozkladného procesu, či dalších parametrů EDPM procesu.

4.3.1 Vliv základní struktury membrány na průběh U-I křivek

Na obrázku 34 je znázorněn typický průběh U-I křivek naměřený pro homogenní a heterogenní bipolární membrány. Jako homogenní membrána byla použita komerční BPM od společnosti Fumatech a heterogenní membrána byla od společnosti MemBrain. Z obrázku je patrné, že kvalitativní průběh křivek je pro oba typy membrán obdobný, dochází pouze k posunu k vyšším napětím, respektive nižším proudům pro heterogenní membránu. Při symetrické kombinaci elektrolytů (na obou stranách membrány je roztok Na₂SO₄) byl naměřen standardní průběh U-I křivek tak, jak je uvedeno v teoretické části (obrázek 3), s tím rozdílem, že při experimentech nebylo dosaženo hodnot druhého limitního proudu. Při asymetrickém

uspořádání elektrolytů (kyselina a hydroxid) je průběh křivek výrazně odlišný od uvedeného teoretického předpokladu.

Při symetrickém uspořádání elektrolytů naměřené křivky vycházejí pro oba typy membrán z hodnot blížících se k nule, což znamená, že v případě stejných koncentrací na obou stranách membrány nevzniká žádný membránový potenciál (viz rovnice (16)). Pokud by při postupném zvyšování napětí neprocházel obvodem žádný proud, znamenalo by to, že BPM nepropouští žádné ionty. Na obou červených křivkách je však patrný nárůst proudu. Tato část křivky je spojována s transportem ko-iontů jednotlivými vrstvami BPM (30]. Na naměřených křivkách se poté vytváří „plato“ (inflexní bod) odpovídající prvnímu limitnímu proudu, který indikuje maximální přísun ko-iontů danou membránou k bipolárnímu rozhraní. Z experimentů vyplývá, že v případě použití homogenní BPM se za jinak stejných podmínek měření vytváří tato oblast při téměř třetinové hodnotě proudu než u heterogenní BPM. Při stejných experimentálních podmínkách tedy prochází membránovými vrstvami homogenní BPM menší množství ko-iontů. Homogenní membrána pak vykazuje vyšší selektivitu (nepropustnost) vůči transportu ko-iontů a tudíž čistota EDBPM produktů vyráběných s touto homogenní BPM by měla být vyšší, než v případě použití heterogenní membrány. Navíc je patrný i rozdíl v hodnotě napětí v inflexním bodě. Zatímco pro homogenní membránu je toto napětí cca 0,6 V; v případě heterogenní membrány je napětí v inflexním bodě 1,7 V. Na základě všech těchto srovnání je možné předpokládat, že zvýšená tvorba H^+ a OH^- iontů v homogenní membráně vzniká již při nižší hodnotě napětí. Jak vyplývá z teoretické části práce, je toto chování spojeno zejména s tím, že homogenní membrány mají bipolární mezivrstvy o menší tloušťce, která je vzhledem ke způsobu přípravy i rovnoměrnější. Výsledkem je poté větší gradient napětí v mezivrstvě homogenní membrány.



Obrázek 34 Porovnání U-I křivek v závislosti na kombinaci okolních roztoků pro heterogenní membránu BM3.1 a homogenní membránu Fumatech, $cNa_2SO_4 = 98 \text{ g/l}$, $cH_2SO_4 = 25 \text{ g/l}$, $cNaOH = 25 \text{ g/l}$

Další významný rozdíl v průběhu naměřených křivek pro použitou heterogenní a homogenní BPM v symetrickém uspořádání je dán hodnotou směrnice U-I křivky v oblasti nad inflexním bodem prvního limitního proudu, tj. v oblasti napětí, kde již jednoznačně dochází ke štěpení vody v mezimembránovém prostoru a tvar křivky je určován transportem nově vznikajících iontů. Vyšší hodnota směrnice (viz tabulka 12) byla stanovena pro homogenní membránu. Tento fakt lze interpretovat tak, že je vyšší rychlost disociace vody v membránovém meziprostoru v případě homogenní BPM a tudíž je zde i vyšší tvorba mobilních H^+ a OH^- iontů. Tento jev je opět s vysokou pravděpodobností spojen s vyššími gradienty napětí v tenčí mezimembránové vrstvě homogenních BPM.

Tabulka 12 Hodnota směrnice křivky ($\Delta I / \Delta U$) v oblasti nad inflexním bodem prvního limitního proudu [A/V]

membrána \ uspořádání	Fumatech (homogenní)	Membrain (heterogenní)
symetrické	0,0450	0,0212
asymetrické	0,0869	0,0476

Když jsou na stranách BPM umístěny roztoky kyseliny a hydroxidu (asymetrické uspořádání), tak mají naměřené U-I křivky (fialová barva) zcela odlišný průběh. Na křivce pro homogenní membránu není inflexní bod patrný vůbec, zatímco na křivkách pro heterogenní membránu (viz též obrázek 39) byť obtížně, detekovatelný je. Otázkou zůstává, zda je mechanismus transportu obdobný v oblasti pod i nad hodnotou prvního limitního proudu. Proces je buď kompletně určován transportem protonů (H^+) a hydroxylových iontů (OH^-) bipolární membránou nebo, což je pravděpodobnější, pod hodnotou prvního limitního proudu stejně jako u symetrického uspořádání transportem ko-iontů a nad ní aditivně transportem protonů a hydroxylových iontů.

Z tabulky 12 zároveň vyplývá, že hodnota směrnice v oblasti nad inflexním bodem prvního limitního proudu nezávisí pouze na struktuře membrány, ale i na použitých elektrolytech. Například směrnice pro heterogenní membránu v asymetrickém uspořádání je shodná s hodnotou směrnice pro homogenní membránu v symetrickém uspořádání. Přitom pro obě membrány je velikost směrnice při asymetrickém uspořádání přibližně dvojnásobkem velikosti při symetrickém uspořádání. Z obrázku 34 je dále zřejmé, že počátek U-I křivek charakterizujících asymetrické uspořádání elektrolytů vykazuje posun na „x-ové“ ose. Ten odpovídá vzniku membránového potenciálu v návaznosti na rozdíl pH na obou stranách membrány (viz rovnice (17)). Experimentálně zjištěná hodnota posunu je cca 0,59 V pro heterogenní membránu a cca 0,63 V pro homogenní membránu. S ohledem na použité vysoké koncentrace jak kyseliny, tak i hydroxidu by se naměřená hodnota měla blížit teoretické hodnotě 0,826 V (viz kapitola 1.2.4). Přesnější výpočet teoretické hodnoty by však v sobě měl zahrnovat i vliv neidealit roztoků (aktivitní koeficienty) a případnou tvorbu koncentračně polarizačních vrstev u povrchů membrány.

Vzniklý membránový potenciál v kombinaci s vysokou mobilitou H^+ iontů má za důsledek, že odhad případného znečištění produktů EDBPM z U-I křivek asymetrického uspořádání elektrolytů, jejichž složení odpovídá podmínkám EDBPM je komplikovaný a v odborné literatuře zatím příliš nezmiňovaný.

V souvislosti s membránovým potenciálem je též třeba uvést, že někteří autoři, např. Wilhelm a kol. [95] uvádí, že většina bipolárních membrán s kyselinou a hydroxidem na obou stranách membrány nemůže být provozována v bezproudovém stavu a musí být aplikován minimální elektrický potenciál, aby se zabránilo rekombinaci H^+ a OH^- iontů v membránové kontaktní mezivrstvě. Tato rekombinace může vést až k destrukci membrány, neboť vlivem vznikající vody může v tomto prostoru docházet k extrémnímu navýšení tlaku. Tomuto jevu jsou schopny

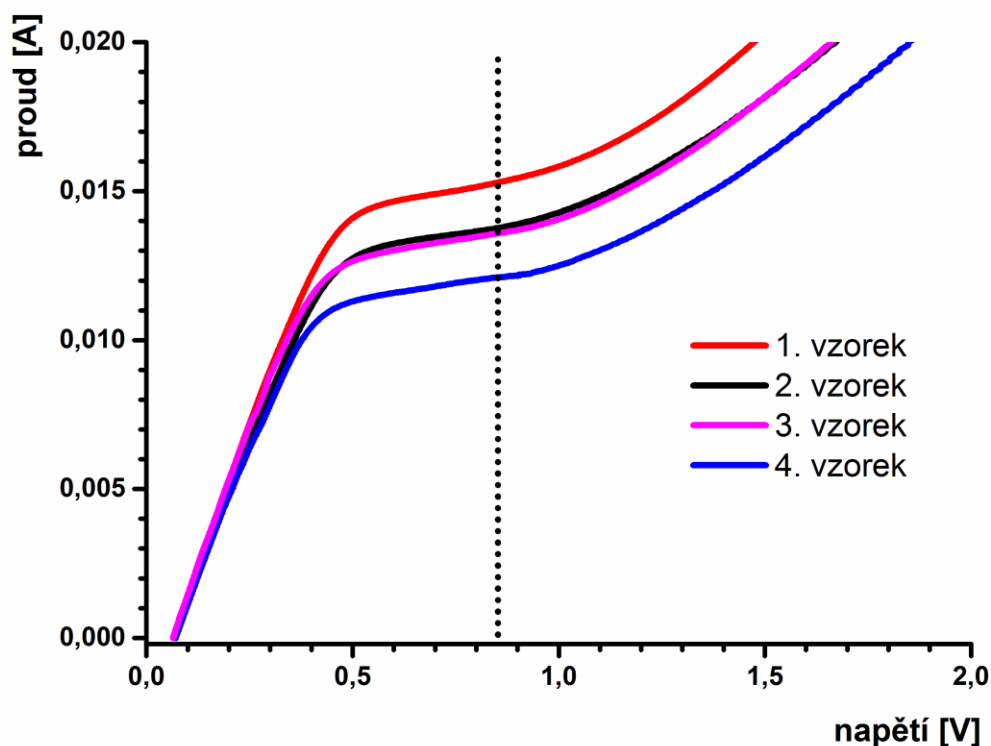
odolávat pouze membrány s vyšší permeabilitou vody. Autoři tento jev nazývají „ballooning“ a doporučují i při běžném promývání BPM kyselinami a hydroxidem aplikovat napětí na experimentální svazek minimálně 5 V. Při experimentech s heterogenními membránami realizovanými v této práci tento jev nebyl pozorován, což může být způsobeno vyšší porozitou heterogenních BPM i jejich nižší selektivitou, což jsou jinak negativní vlastnosti, které však zde mají pozitivní vyústění ve zvýšené odolnosti membrány vůči nesprávnému zacházení.

4.3.2 Reprodukovatelnost měření U-I křivek

4.3.2.1 *Vliv místa odběru vzorku membrány*

Volt-ampérové charakteristiky membrány se měří v daném experimentálním uspořádání pouze na malém vzorku BPM. Proto byla další sada experimentů zaměřena na ověření vlivu homogenity membrány. Z tohoto důvodu byla provedena měření U-I křivek s membránami odebranými z různých míst membránového archu. Výsledky experimentů zobrazuje obrázek 35. Je patrné, že místo odběru může v některých aspektech významně ovlivnit průběh naměřené křivky. Zatímco druhý a třetí vzorek byl odebrán ze středu archu a měření vykazují velice podobný průběh voltampérové charakteristiky, vzorky odebrané z okrajových částí archu mají průběhy U-I křivek posunuty ve směru osy, na které je vynášena hodnota proudu. Z těchto měření lze usoudit, že je v různých částech použité BPM pravděpodobně rozdílná koncentrace iontově výměnných skupin, které brání průchodu ko-iontů strukturou membrány. Lze tak předpokládat, že tato nerovnoměrná lokální distribuce iontově výměnných skupin může mít vliv i na všechny již dříve získané výsledky popsané v kapitolách 4.1 a 4.2.

Na druhou stranu je z uvedeného obrázku patrné, že hodnota napětí (0,85V) v inflexním bodě křivky je při nastavených parametrech pro všechny čtyři vzorky obdobná. To ukazuje na fakt, že chování sledovaného archu membrány je konzistentní s ohledem na hodnotu „štěpného napětí“, tedy že při nastavených parametrech započne zvýšená disociace vody na všech testovaných vzorcích při stejném napětí a rozdílly se tak týkají hlavně selektivity membrán vůči nečistotám Na^+ a SO_4^{-2} .



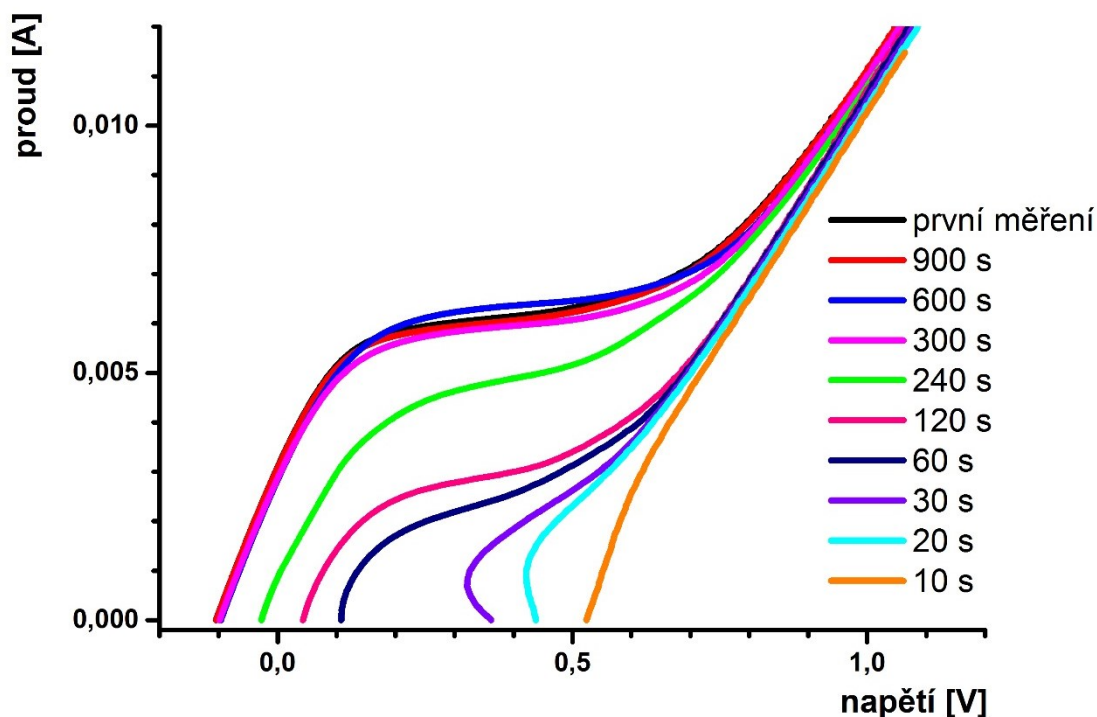
Obrázek 35 Vliv místa odběru vzorku membrány na průběh U-I křivky (membrána BM), symetrické uspořádání, roztok Na_2SO_4 $c = 50$ g/l)

4.3.2.2 Vliv časové prodlevy mezi měřeními

Předběžná měření ukázala, že výsledky elektro-voltaických experimentů jsou výrazně závislé na podmínkách experimentů, zejména na standardizovaném postupu měření. Ukazuje se, že před každým měřením je nezbytné testovanou BPM stabilizovat, aby se mezi roztokem a membránou opět ustálila rovnováha, která byla před prvním měřením, a tudíž historie měření neovlivňovala negativně získané výsledky.

Jak ukazuje obrázek 36 relaxační čas (doba prodlevy) mezi jednotlivými měřeními, hraje při experimentech důležitou roli. Jako minimální relaxační čas pro použitou heterogenní membránu lze považovat 300 s. Při aplikaci této a vyšší prodlevy průběh naměřených U-I křivky dobře kopíruje průběh prvního měření. V případě kratších časů, již dochází k zdatelné změně průběhu křivky. Sledované plato se posunuje níže, až úplně vymizí. Příčinou tohoto chování může být to, že v době prodlevy se neustálí rovnováha mezi roztokem a membránou; tudíž je koncentrace ko-iontů v membráně nižší než v okamžiku rovnováhy. Zároveň při experimentech docházelo i k posunu počátečního napětí. Zatímco při měřeních s prodlevami 300 – 900 s, vycházely všechny křivky ze stejné hodnoty napětí, v případě kratších relaxačních časů je toto rovnovážné napětí posunuto směrem k rovnovážnému napětí membrány.

V extrémním případě, jako je časová prodleva 10s a méně vykazuje měřená křivka podobný kvalitativní průběh jako je tomu u asymetrické kombinace roztoků (viz. obrázek 34). Na základě této skutečnosti lze usuzovat, že v tomto případě zůstává v membráně a její těsné blízkosti vyšší koncentrace H^+ a OH^- iontů jako důsledek rozkladné reakce v předchozích experimentech.



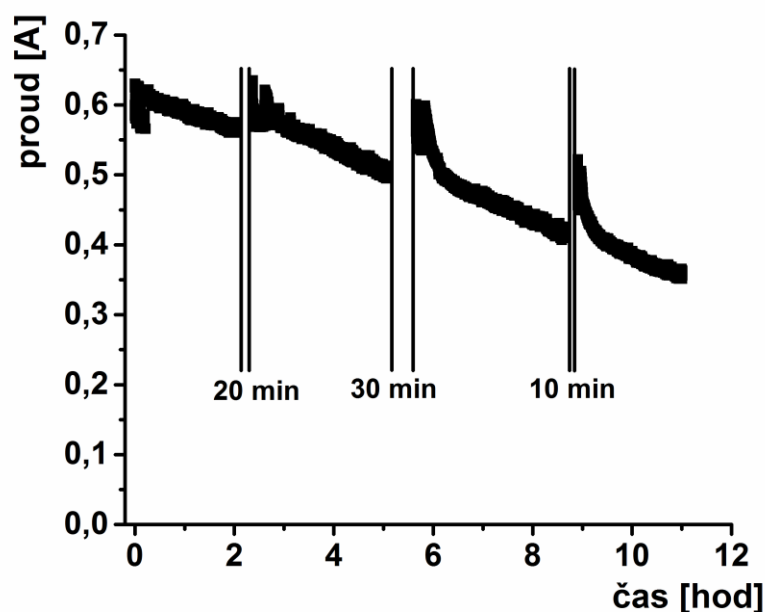
Obrázek 36 Vliv "relaxačního času" na průběh U-I křivek v symetrické kombinaci roztoků (20 g/l Na_2SO_4)

4.3.3 Druhý limitní proud – přítomnost vody v membránovém prostoru

Při provedených experimentech nebyla na naměřených U-I křivkách detekována hodnota druhého limitního proud (viz kapitola 1.3.1), která je obvykle spojována s nedostatkem vody potřebné pro tvorbu H^+ a OH^- iontů v mezimembránovém prostoru. To souviselo zejména s limitacemi vnitřního zdroje použitého potenciostatu, který neumožňoval nastavení vyšších napětí, respektive proudových hustot.

Obrázek 37 zobrazuje výsledky měření, kdy bylo v asymetrické konfiguraci roztoků nastaveno konstantní napětí, a sledovala se proudová odezva. Jednalo se tedy o orientační chronopotenciometrické měření. V případě, že je v membránovém rozhraní dostatečné množství vody a nevyskytují se anomální děje, měla by proudová odezva být konstantní po celou dobu měření. Jak je však patrné z uvedeného obrázku, hodnota proudu v čase postupně

klesala. Důvodem k tomu chování může být nejspíše skutečnost, že po určité době začne docházet k poklesu množství vody v membránové mezi vrstvě, a tudíž poklesne i množství produkovaných H^+ a OH^- iontů, což má za následek i pokles hodnoty proudu. V sledovaném experimentu byl pokles v rámci dvanácti hodinového, měření až 45 %. Z původní hodnoty 0,63 A klesl proud na hodnotu 0,35 A.



Obrázek 37 Změna proudu v čase při vloženém konstantním napětí 1 V na testovanou heterogenní BPM (asymetrické uspořádání elektrolytů, $c_{H_2SO_4} = 25$ g/l, $c_{NaOH} = 25$ g/l, $T = 25$ °C)

V rámci prováděného měření byl experiment opakovaně přerušen na dobu 10, 20 a 30 min. Z obrázku 37 je zřejmé, že po opakovaném zapnutí zdroje se hodnota proudu opět krátkodobě navýšila, což lze spojit se zvýšenou disociací vody, respektive částečným doplněním vody v mezimembránovém prostoru. Z experimentu je též patrné, že charakter poklesové křivky je závislý na době prodlev a četnosti těchto prodlev. Důvodem, proč se tato vlastnost bipolární membrány během měření U-I křivek neprojevila, může být nejspíše skutečnost, že všechny testy tzv. U-I křivek jsou dynamická měření, při nichž jeden test trvá řádově několik sekund. U takového testu se tedy v plně zbobtnalé membráně nemůže projevit nedostatek vody, který by se projevil v podobě druhé inflexního bodu na křivce. Detailní ověření a popis sledovaných jevů bude vyžadovat řadu systematických experimentů, které však jdou nad rámec této disertační práce.

V této souvislosti lze též uvést, že při dlouhodobém průmyslovém testování svazku s BPM firmou MemBrain (ČR), které se uskutečnilo v rámci řešení projektu TAČR TH01031077 [96]

bylo zjištěno, že při provozu membránového svazku dochází k podobnému poklesu proudové hustoty. Řešení bylo nalezeno v jednodenním cyklickém provozu jednotky s krátkodobým vypínáním, čímž bylo dosaženo původních průměrných výkonových parametrů provozu jednotky.

4.3.4 Vliv druhu a koncentrace elektrolytu

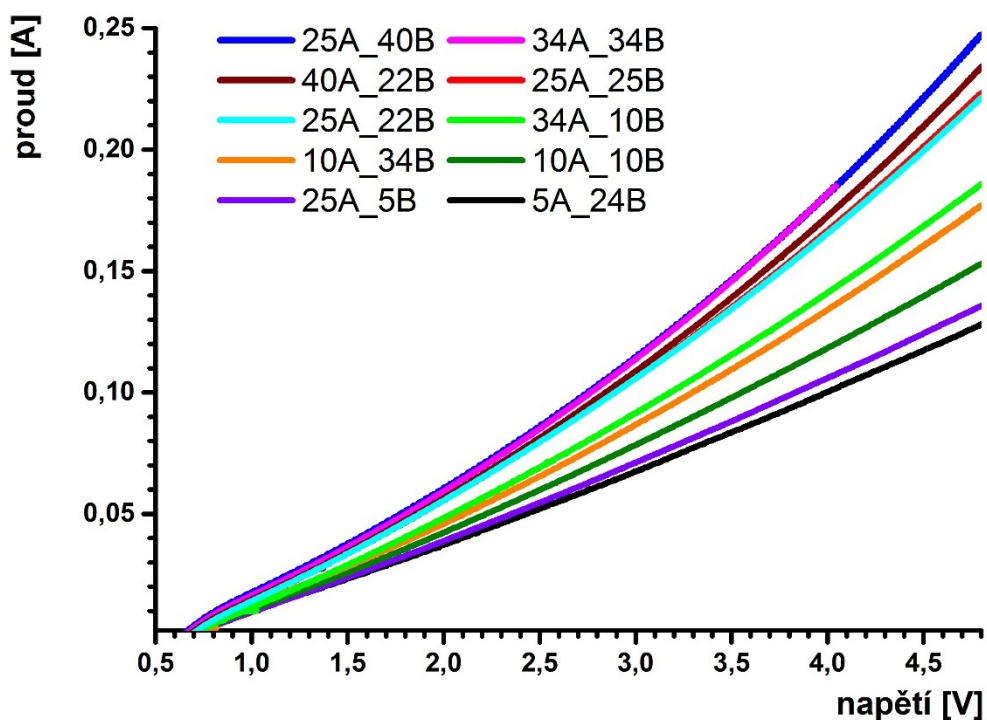
Vliv koncentrace elektrolytu na průběh U-I křivky pro heterogenní membránu při symetrickém uspořádání elektrolytů je patrný ze srovnání experimentů zobrazených na obrázcích 34, 35 a 36, které byly prováděny při koncentracích síranu sodného 98, 50, respektive 20 g/l. Z uvedených obrázků je možné odečíst souřadnice inflexního bodu. Tyto hodnoty jsou shrnuty v tabulce 13. Z tabulky je patrný trend, kdy zvyšující se koncentrace okolního roztoku zvyšuje i hodnotu proudu v inflexním bodě. Tato skutečnost ukazuje, že vyšší koncentrace jednotlivých ko-iontů na příslušné straně BPM zvyšuje i transport těchto ko-iontů danou membránovou vrstvou. Podobné chování bylo zaznamenáno i při EDBPM procesu, kdy výsledky ukazovaly, že zvyšující se koncentrace kyseliny, hydroxidu ovlivňuje čistotu vyráběné báze a kyseliny.

Tabulka 13 Porovnání napětí a proudu v limitním bodě pro různé koncentrace Na₂SO₄

koncentrace Na ₂ SO ₄ [g/l]	proud [A]	napětí [V]
98	0,032	1,4
50	0,0135	0,85
20	0,0065	0,6

Tyto výsledky ukazují, že využití výsledků U-I testů v symetrickém uspořádání pro odhad znečištění produktů EDBPM při provozu reálného membránového svazku je kvalitativně možné. Je však nutné uvést, že z U-I křivek není možné stanovit příspěvek jednotlivých ko-iontů na průběh výsledné křivky. Přitom jak složení, tak i koncentrace složek elektrolytu se při laboratorních experimentech podstatně liší od provozních podmínek.

Proto byly další experimenty zaměřeny na asymetrické kombinace elektrolytů o koncentracích, které jsou blízké provoznímu EDBPM zařízení. Průběhy experimentálních závislostí I na U při různých kombinacích koncentrací kyseliny a hydroxidu jsou znázorněny na obrázku 38.

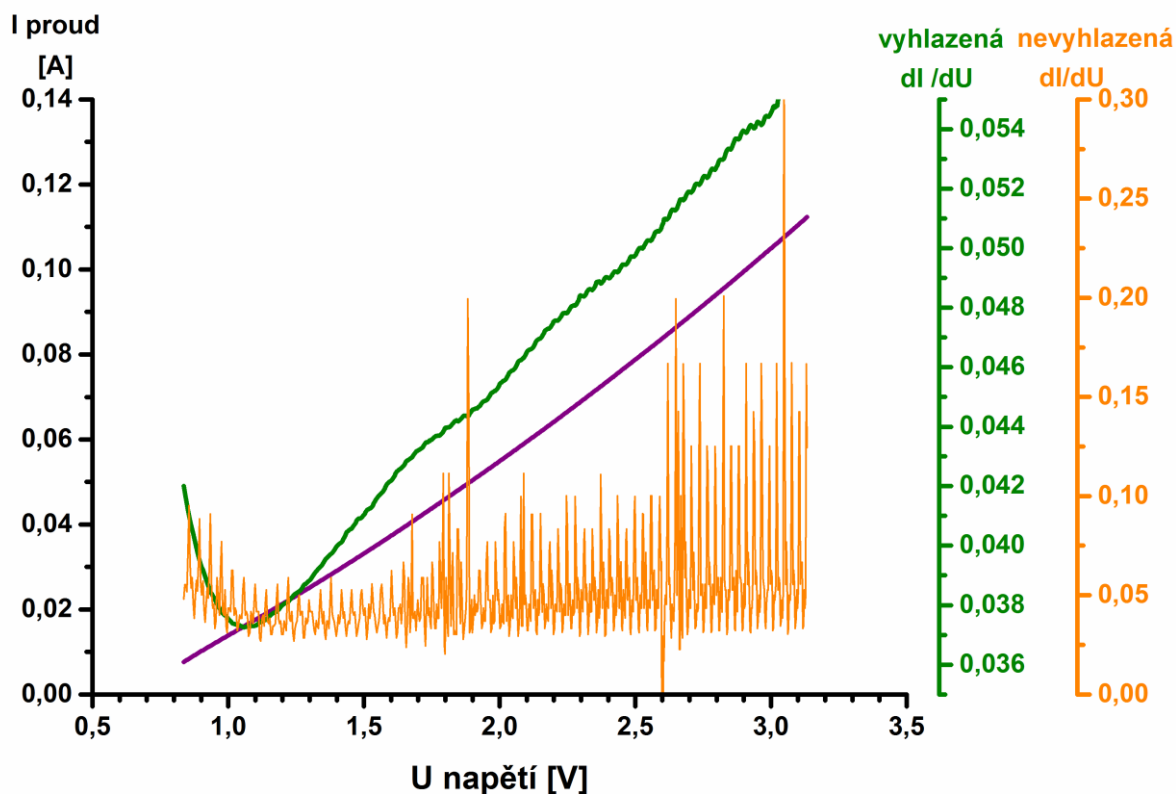


Obrázek 38 Vliv koncentrace při asymetrické kombinaci elektrolytů na průběh U-I křivek (číslo v popisku udává přibližnou koncentraci roztoku a písmeno A značí kyselinu a B značí hydroxid)

Z experimentálních dat je patrné, že se zvyšující se koncentrací kyseliny i hydroxidu vzrůstá při daném napětí proud procházející membránou, což je dáno zvyšující se vodivostí celého systému. Limitující je přitom nižší hodnota z dvojice testovaných koncentrací. V první fázi procesu mají H^+ ionty z kyseliny a Na^+ ionty z hydroxidu tendenci migrovat k záporné elektrodě. To znamená, že H^+ ionty se pohybují směrem od BPM a naopak Na^+ , které jsou v bazickém okruhu, jdou přes BPM. Obdobná situace, ale s opačnou polaritou může nastat pro OH^- a SO_4^{2-} ionty. Z toho vyplývá, že transport náboje membránou v oblasti pod hodnotou prvního limitního proudu by měl, stejně jako v případě symetrického uspořádání elektrolytu, být spojen s transportem ko-iontů bipolární membránou. Těmito ko-ionty jsou pouze Na^+ z bazického okruhu a SO_4^{2-} z kyselinového okruhu.

Z obrázku 38 je dále patrné, že transport náboje ko-ionty se rychle překryje s transportem daným vznikajícími H^+ a OH^- ionty. Poloha předpokládaného inflexního bodu je tudíž méně zřetelná. To je způsobeno zejména tím, že začátek měření nezačíná při hodnotě blízké nulovému napětí, jako u symetrické kombinace, ale s ohledem na rovnovážné napětí membrány až při hodnotách charakteristických pro zvýšenou disociaci vody v membráně. Z tohoto důvodu bylo nutné pro odhad polohy inflexního bodu použít postup popsany v kapitole 3.5.4.

Obrázek 39 ukazuje průběh derivačních křivek získaných před a po matematickém vyhlazení naměřených dat. Z derivační křivky vyhlazené závislosti je pak možné odhadnout polohu inflexního bodu. Stanovené hodnoty souřadnic inflexních bodu společně s odpovídajícími hodnotami koncentrace kyseliny a hydroxidu jsou shrnuty v tabulce 14. Jsou zde uvedeny průměrné hodnoty získané ze tří nezávislých měření.

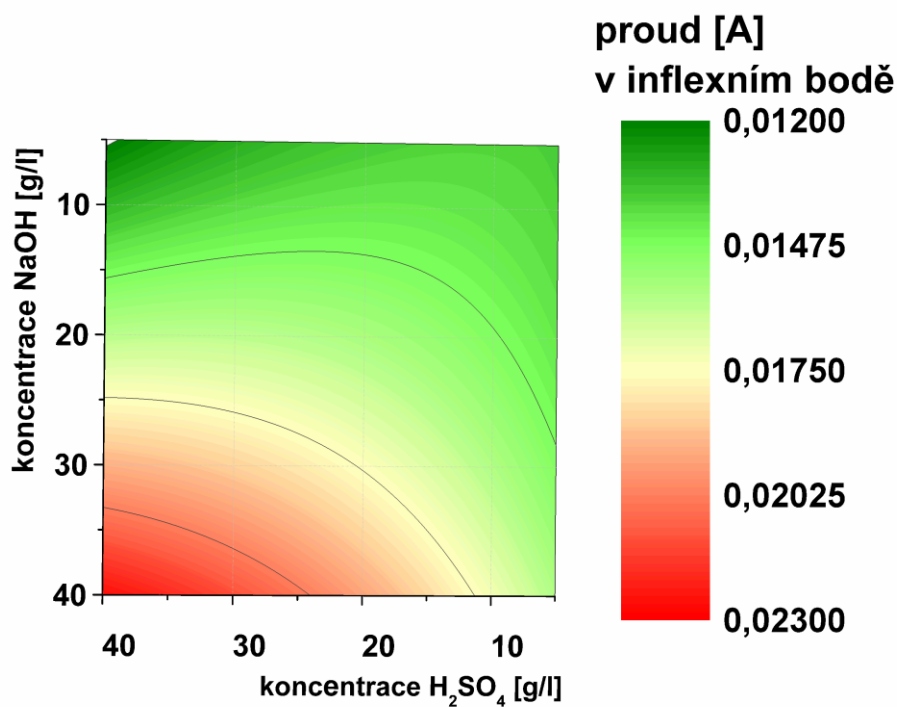


Obrázek 39 Ukázka derivace U-I křivky při asymetrické kombinaci elektrolytů

Tabulka 14 Hodnoty souřadnic inflexních bodů U-I křivek získaných při měřeních v asymetrickém uspořádání elektrolytů

koncentrace elektrolytu		souřadnice inflexního bodu	
kyselina	hydroxid	napětí	proud
[g/l]	[g/l]	[V]	[mA]
4,25	21,6	1,190	14,992
23,2	21,6	1,068	16,480
23,2	21,6	1,055	16,113
23,2	39,54	1,077	20,599
23,2	4,93	1,146	13,657
9,65	10,6	1,099	13,519
9,65	33,23	1,088	15,350
32,35	33,23	1,059	19,188
32,35	10,6	1,072	13,924
38,6	21,6	1,045	16,556

Graficky jsou získaná data znázorněna na obrázku 40. Z grafu vyplývá, že koncentrace obou elektrolytů mají jednoznačný vliv na hodnotu proudu v inflexním bodě.



Obrázek 40 Vyhodnocení U-I křivek. Vliv koncentrace kyseliny a hydroxidu na hodnotu proudu v inflexním bodě

Ze získaných dat je patrný základní trend, že se vzrůstající koncentrací kyseliny i hydroxidu vzrůstá pro danou membránu naměřená hodnota proudu v inflexním bodě. Přitom nejvyšší hodnota proudu byla stanovena při kombinaci vysoké koncentrace kyseliny a vysoké koncentrace hydroxidu. Naopak snižování alespoň jedné koncentrace způsobí téměř lineární pokles hodnoty proudu v inflexním bodě. Tato základní interpretace je ve shodě s výsledky získanými při měřeních v EDBPM systému (kapitola 4.2.2), kdy se ukázalo, že zvyšující se koncentrace kyseliny i hydroxidu způsobují vyšší znečištění vyráběných produktů. Lze tedy říci, že voltampérové charakteristiky a chronopotenciometrická měření malých vzorků BPM mohou být dobrými vodítky minimálně k odhadu znečištění produktů nechtěným transportem solí membránami a snížit tak náročnost experimentálních prací, danou zejména pomalu se ustalujícími rovnovahami. Stejně jako v případě symetrického elektrolytu však není možné z experimentálních dat určit, který ko-iont má zásadní vliv na hodnotu proudu v inflexním bodě. Pro přesnější odhad čistoty produktů EDBPM procesu je tedy nezbytné realizovat laboratorní experimenty popsané v kapitole 4.2.2.

5 ZÁVĚR A SHRNU TÍ VÝSLEDKŮ

V rámci disertační práce bylo proměřeno a porovnáno pět různých konfigurací svazku EDBPM. Na základě provedených měření byly poté popsány vnitřní migrační děje. Pro tříkomorovou konfiguraci svazku byl detailně studován vliv koncentrace produktů, proudové hustoty na množství a čistotu produkované kyseliny a hydroxidu. Dále byly proměřeny voltampérové charakteristiky bipolárních membrán a hledány jejich vazby na procesní charakteristiky EDBPM.

Z výsledků vyplývá, že konfigurace svazku má vliv na maximálně dosažitelnou koncentraci produktů. Zatímco v případě $NaOH$ byla nejvyšší koncentrace dosažena ve svazku v konfiguraci membrán BACA (80 g/l), nejvyšší koncentrace H_2SO_4 byla získána při konfiguraci BCA (60 g/l). Dále bylo potvrzeno, že základní limitací procesu z hlediska maximální koncentrace produkovaného hydroxidu je selektivita AEM vůči průniku H^+ iontů touto membránou v závislosti na jejich koncentraci v produkovaném kyselinovém okruhu. Měření ukázala, že zejména při koncentracích H_2SO_4 dochází ke zvýšenému průniku H^+ iontů přes AEM. Srovnávací experimenty dále ukázaly, že znečištění produktů je způsobeno zejména nízkou selektivitou jednotlivých vrstev BPM, přičemž transport znečišťujících iontů je dán hlavně elektromigrací ko-iontů jednotlivými vrstvami BPM. Vliv monopolárních membrán na čistotu produktů je nízký. Tento závěr také potvrdily jednoduché difúzní testy na tříkomorovém svazku. Z hlediska energetické náročnosti jednotlivých konfigurací vychází nejlépe tříkomorové zapojení, které vykazovalo v průměru spotřebu 3,7 kWh/kg zpracovaného Na_2SO_4 . Lze konstatovat, že složitější čtyřkomorová uspořádání membránového svazku nepřinášejí pro studovanou aplikaci výrazná pozitiva a optimálním uspořádáním je standardní tříkomorový systém.

Pro tříkomorové uspořádání svazku získané výsledky ukazují, že především koncentrace kyseliny má výrazný vliv jak na kvantitu, tak i kvalitu produktů. Provoz při nižších koncentracích kyseliny umožňuje získat až několikanásobně větší množství produktů ve srovnání s provozem s koncentrovanějšími kyselinami. Pokud není požadován výsledný produkt o koncentraci vyšší než 15 g/l je vždy výhodnější provozovat zařízení při této nejnižší koncentraci kyseliny. Koncentrace hydroxidu se přitom bez výrazné ztráty produkce může pohybovat až po hodnotu koncentrace 30 g/l. Přitom se vzrůstající proudovou hustotou vzrůstá množství vyprodukované kyseliny a hydroxidu. Též čistota produktů je ovlivněna hodnotami koncentrace produkované kyseliny a hydroxidu. Ve stejném rozpětí koncentrací a proudové

hustoty je výsledné znečištění kyseliny menší než znečištění hydroxidu. Přitom čistota kyseliny je na rozdíl od čistoty hydroxidu závislá jak na koncentraci vyráběného hydroxidu, tak i na koncentraci samotné kyseliny. S využitím experimentálních dat byl dále navržen statistický regresní model procesu pomocí softwaru Statistica 12, modul ANOVA. Model umožňuje predikci předpokládaného množství a čistoty vyráběných produktů pro kombinace jak koncentrací kyseliny a hydroxidu, tak i proudové hustoty.

Experimenty zaměřené na studium volt-ampérových charakteristik bipolárních membrán ukazují na významný rozdíl v chování homogenních a heterogenních BPM. U homogenních membrán při symetrickém uspořádání elektrolytů bylo indikováno nižší rozkladné napětí charakterizující počátek zvýšené disociace vody a vyšší nárůst proudu v oblasti nad inflexním bodem prvního limitního proudu, který je mírou vyšší produkce H^+ a OH^- iontů. Odlišný průběh U-I křivek byl zjištěn při asymetrickém uspořádání elektrolytů. Na naměřených křivkách je obtížně detekovatelný inflexní bod a ve srovnání se symetrickým uspořádáním je výrazně vyšší produkce H^+ a OH^- iontů, a to jak pro homogenní, tak i heterogenní membrány.

Dále bylo prokázáno, že poloha prvního inflexního bodu na U-I křivce v symetrickém i asymetrickém uspořádání je mírou průniku ko-iontů vrstvami BPM a lze ji využít pro prvotní kvalitativní odhad znečištění produktů EDBPM při provozu reálného membránového svazku. Se vzrůstající koncentrací kyseliny i hydroxidu vzrůstá pro danou membránu naměřená hodnota proudu v inflexním bodě. Přitom nejvyšší hodnota proudu byla stanovena při kombinaci vysoké koncentrace kyseliny a vysoké koncentrace hydroxidu. Naopak snižování alespoň jedné koncentrace způsobí téměř lineární pokles hodnoty proudu v inflexním bodě. Tato základní interpretace je ve shodě s výsledky získanými při měřeních v EDBPM systému, kdy se ukázalo, že zvyšující se koncentrace kyseliny i hydroxidu způsobují vyšší znečištění vyráběných produktů. Z experimentálních dat však není možné určit který ko-iont má zásadní vliv na hodnotu proudu v inflexním bodě. Pro přesnější odhad čistoty produktů EDBPM procesu je tedy nezbytné realizovat experimentálně a zejména časově náročný postup využívající data z laboratorní nebo pilotní EDBPM jednotky.

6 Literatura

1. SATA, Toshikatsu, ed. Properties, characterization and microstructure of Ion Exchange Membranes. In: Toshikatsu SATA, ed. *Ion Exchange Membranes: Preparation, Characterization, Modification and Application*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2014, s. 89–134. ISBN 978-0-85404-590-7. Dostupné z: doi:10.1039/9781847551177
2. PALATÝ, Zdeněk, ed. *Membránové procesy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2012. ISBN 9788070808085.
3. NOVÁK, Luboš. *Elektromembránové procesy*. B.m.: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014. ISBN 9788070808658.
4. KROL, John Jacco. *Monopolar and bipolar ion exchange membranes*. B.m., 1997. Universiteit Twente.
5. YOKOYAMA, Yutaka, Akihiko TANIOKA a Keizo MIYASAKA. Preparation of a single bipolar membrane by plasma-induced graft polymerization. *Journal of Membrane Science* . 1989, **43**(2–3), 165–175. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/S0376-7388(00)85095-4
6. DE KÖRÖSY, F. a E. ZEIGERSON. Bipolar Membranes Made of a Single Polyolephine Sheet. *Israel Journal of Chemistry* . 1971, **9**(4), 483–497. ISSN 00212148. Dostupné z: doi:10.1002/ijch.197100065
7. KEMPERMAN, A.J.B. *Handbook on bipolar membrane technology*. B.m.: Twente University Press, 2000. ISBN 9036515203.
8. LAWRENCE, R J. *Low cost bipolar current collector-separator for electrochemical cells* . B.m.: Google Patents. 29. červenec 1980. Dostupné z: <https://www.google.com/patents/US4214969>
9. HITCHEMS, G D, H JABS, C C ANDREWS, O J MURPHY, W WHITE, G W JACKSON a C L C TENNAKOON. *Methods for preparing membranes with fluid distribution passages* . B.m.: Google Patents. 15. srpen 2000. Dostupné z: <https://www.google.com/patents/US6103078>
10. CISAR, A J, A GONZALEZ-MARTIN, G D HITCHENS a O J MURPHY. *Membrane*

with internal passages to permit fluid flow and an electrochemical cell containing the same. B.m.: Google Patents. 1997. Dostupné

z: <https://www.google.ch/patents/US5635039>. US Patent 5,635,039

11. BALSTER, J., R. SUMBHARAJU, S. SRIKANTHARAJAH, I. PÜNT, D.F. STAMATIALIS, V. JORDAN a M. WESSLING. Asymmetric bipolar membrane: A tool to improve product purity. *Journal of Membrane Science*. 2007, **287**(2), 246–256. ISSN 03767388. Dostupné z: [doi:10.1016/j.memsci.2006.10.042](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.10.042)
12. KOVALCHUK, V. I., E. K. ZHOLKOVSKIJ, E. V. AKSENEENKO, F. GONZALEZ-CABALLERO a S. S. DUKHIN. Ionic transport across bipolar membrane and adjacent Nernst layers. *Journal of Membrane Science*. 2006, **284**(1–2), 255–266. ISSN 0376-7388. Dostupné z: [doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2006.07.038](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.07.038)
13. WILHELM, F. G., I PÜNT, N. F A VAN DER VEGT, M WESSLING a H STRATHMANN. Optimisation strategies for the preparation of bipolar membranes with reduced salt ion leakage in acid–base electrodialysis. *Journal of Membrane Science*. 2001, **182**(1–2), 13–28. ISSN 0376-7388. Dostupné z: [doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00519-6](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00519-6)
14. BALSTER, J, D. F. STAMATIALIS a M WESSLING. Electro-catalytic membrane reactors and the development of bipolar membrane technology. *Special Issue on Membrane Reactors*. 2004, **43**(9), 1115–1127. ISSN 0255-2701. Dostupné z: [doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2003.11.010](https://doi.org/10.1016/j.cep.2003.11.010)
15. BALSTER, J., S. SRINKANTHARAJAH, R. SUMBHARAJU, I. PÜNT, R.G.H. G H LAMMERTINK, D.F. F STAMATIALIS a M. WESSLING. Tailoring the interface layer of the bipolar membrane. *Journal of Membrane Science*. 2010, **365**(1–2), 389–398. ISSN 0376-7388. Dostupné z: [doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2010.09.034](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.09.034)
16. STILLINGER, FH a CW DAVID. Study of the water octamer using the polarization model of molecular interactions. *J. Chem. Phys.*. 1980, **73**(7), 1–6. ISSN 00219606. Dostupné z: [doi:10.1063/1.440534](https://doi.org/10.1063/1.440534)
17. LEE, Song Hi a Jayendran C RASAI AH. Proton transfer and the mobilities of the H⁺ and OH⁻ ions from studies of a dissociating model for water. *Journal of Chemical Physics*. 2011, **135**(12). ISSN 00219606. Dostupné z: [doi:10.1063/1.3632990](https://doi.org/10.1063/1.3632990)

18. ONSAGER, Lars. Deviations from Ohm's Law in Weak Electrolytes. *The Journal of Chemical Physics* . 1934, **2**(9), 599–615. ISSN 00219606. Dostupné z: doi:10.1063/1.1749541
19. XU, Tongwen a Rongqiang FU. A simple model to determine the trends of electric-field-enhanced water dissociation in a bipolar membrane. II. Consideration of water electrotransport and monolayer asymmetry. *Desalination* . 2006, **190**(1–3), 125–136. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2005.08.007
20. SIMONS, R. The origin and elimination of water splitting in ion exchange membranes during water demineralisation by electrodialysis. *Desalination* . 1979, **28**(1), 41–42. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/S0011-9164(00)88125-4
21. SIMONS, R. Water splitting in ion exchange membranes. *Electrochimica Acta* . 1985, **30**(3), 275–282. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/0013-4686(85)80184-5
22. SIMONS, R. Strong electric field effects on proton transfer between membrane-bound amines and water. *Nature* . 1979, **280**(5725), 824–826. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/280824a0
23. MERKEL, Arthur, Amir M. ASHRAFI a Jiří EČER. Bipolar membrane electrodialysis assisted pH correction of milk whey. *Journal of Membrane Science* . 2018, **555**, 185–196. ISSN 0376-7388. Dostupné z: doi:10.1016/J.MEMSCI.2018.03.035
24. VOLGIN, V.M. a A.D. DAVYDOV. Ionic transport through ion-exchange and bipolar membranes. *Journal of Membrane Science* . 2005, **259**(1–2), 110–121 [. ISSN 0376-7388. Dostupné z: doi:10.1016/J.MEMSCI.2005.03.010
25. MORTIMER, Robert G. *Physical Chemistry, Third Edition* . B.m.: Prentice-Hall, Inc, 2008. ISBN 978-0-12-370617-1. Dostupné z: doi:B0073AA2OY
26. VERMAAS, David A., Mark SASSENBURG a Wilson A. SMITH. Photo-assisted water splitting with bipolar fuel devices. *Journal of Materials Chemistry A: Materials for energy and sustainability* . 2015, **3**(38), 19556–19562. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/C5TA06315A
27. HWANG, Ui-Son a Jae-Hwan CHOI. Changes in the electrochemical characteristics of a bipolar membrane immersed in high concentration of alkaline solutions. *Separation*

- and Purification Technology* . 2006, **48**(1), 16–23. ISSN 1383-5866. Dostupné z: [doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2004.11.014](http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2004.11.014)
28. WILHELM, F.G. G, N.F.A. F A VAN DER VEGT, H. STRATHMANN a M. WESSLING. Comparison of bipolar membranes by means of chronopotentiometry. *Journal of Membrane Science* . 2002, **199**(1–2), 177–190. ISSN 0376-7388. Dostupné z: [doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00696-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00696-2)
29. WILHELM, F. G., N. F A VAN DER VEGT, M. WESSLING a H. STRATHMANN. Chronopotentiometry for the advanced current-voltage characterisation of bipolar membranes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* . 2001, **502**(1–2), 152–166. ISSN 00220728. Dostupné z: [doi:10.1016/S0022-0728\(01\)00348-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00348-5)
30. ZABOLOTSKII, Victor, Nicolay SHELDESHOV a Stanislav MELNIKOV. Heterogeneous bipolar membranes and their application in electrodialysis. *Desalination* . 2014, **342**, 183–203. ISSN 00119164. Dostupné z: [doi:10.1016/j.desal.2013.11.043](http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2013.11.043)
31. RAJESH, A. Michael, Mahendra KUMAR a Vinod K. SHAHI. Functionalized biopolymer based bipolar membrane with poly ethylene glycol interfacial layer for improved water splitting. *Journal of Membrane Science* . 2011, **372**(1–2), 249–257. ISSN 0376-7388. Dostupné z: [doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.02.009](http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.02.009)
32. XU, Tongwen a Weihua YANG. Fundamental studies on a novel series of bipolar membranes prepared from poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO): I. Effect of anion exchange layers on I–V curves of bipolar membranes. *Journal of Membrane Science* . 2004, **238**(1–2), 123–129. ISSN 0376-7388. Dostupné z: [doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2004.03.028](http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2004.03.028)
33. LI, Sheng-De, Cheng-Chien WANG a Chuh-Yung CHEN. Preparation and characterization of a novel bipolar membrane by plasma-induced polymerization. *Journal of Membrane Science* . 2008, **318**(1–2), 429–434. ISSN 0376-7388. Dostupné z: [doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.03.016](http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.03.016)
34. ZHOU, Ting Jin, Yan Yu HU, Ri Yao CHEN, Xi ZHENG, Xiao CHEN, Zhen CHEN a Jie Qiong ZHONG. Preparation and characterization of bipolar membranes modified by photocatalyst nano-ZnO and nano-CeO₂. *Applied Surface Science* . 2012, **258**(8),

4023–4027. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2011.12.094

35. CHEN, Ri-Yao, Zhen CHEN, Xi ZHENG, Xiao CHEN a Shao-Ying WU. Preparation and characterization of mSA/mCS bipolar membranes modified by CuTsPc and CuTAPc. *Journal of Membrane Science* . 2010, **355**(1–2), 1–6. ISSN 0376-7388. Dostupné z: doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2010.01.013
36. HURWITZ, H. D. a R DIBIANI. Investigation of electrical properties of bipolar membranes at steady state and with transient methods. *Electrochimica Acta* . 2001, **47**(5), 759–773. ISSN 0013-4686. Dostupné z: doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00757-5
37. JEEVANANDA, T., Kyeong-Ho YEON a Seung-Hyeon MOON. Synthesis and characterization of bipolar membrane using pyridine functionalized anion exchange layer. *Journal of Membrane Science* . 2006, **283**(1–2), 201–208. ISSN 0376-7388. Dostupné z: doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2006.06.029
38. KROL, J J, M WESSLING a H STRATHMANN. Concentration polarization with monopolar ion exchange membranes: current–voltage curves and water dissociation. *Journal of Membrane Science* . 1999, **162**(1–2), 145–154. ISSN 0376-7388. Dostupné z: doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00133-7
39. MULDER, Marcel. *Basic Principles of Membrane Technology* . Dordrecht: Springer Netherlands, 1996. ISBN 978-0-7923-4248-9. Dostupné z: doi:10.1007/978-94-009-1766-8
40. KROUPA, J., J. KINČL a J. CAKL. Recovery of H₂SO₄ and NaOH from Na₂SO₄ by electrodialysis with heterogeneous bipolar membrane. *Desalination and Water Treatment*. 2015, **56**(12). ISSN 19443986 19443994. Dostupné z: doi:10.1080/19443994.2014.980972
41. LI, Ya, Shaoyuan SHI, Hongbin CAO, Xinmin WU, Zhijuan ZHAO a Liying WANG. Bipolar membrane electrodialysis for generation of hydrochloric acid and ammonia from simulated ammonium chloride wastewater. *Water Research* . 2016, **89**, 201–209. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2015.11.038
42. TONGWEN, Xu a Yang WEIHUA. Citric acid production by electrodialysis with bipolar membranes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* .

- 2002, **41**(6), 519–524. Dostupné z: doi:10.1016/S0255-2701(01)00175-1
43. FU, Lili, Xueli GAO, Yang YANG, Fan AIYONG, Huawei HAO a Congjie GAO. Preparation of succinic acid using bipolar membrane electro dialysis. *Separation and Purification Technology* . 2014, **127**, 212–218. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2014.02.028
44. FERRER, J. S Jaime, S. LABORIE, G. DURAND a M. RAKIB. Formic acid regeneration by electromembrane processes. *Journal of Membrane Science* . 2006, **280**(1–2), 509–516. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2006.02.012
45. HADDAD, Maryam, Laurent BAZINET, Oumarou SAVADOGO a Jean PARIS. Electrochemical acidification of Kraft black liquor: Impacts of pulsed electric field application on bipolar membrane colloidal fouling and process intensification. *Journal of Membrane Science* . 2017, **524**, 482–492. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2016.10.043
46. JAIMEFERRER, J, E COUALLIER, P VIERS, G DURAND a M RAKIB. Three-compartment bipolar membrane electro dialysis for splitting of sodium formate into formic acid and sodium hydroxide: Role of diffusion of molecular acid. *Journal of Membrane Science* . 2008, **325**(2), 528–536. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2008.07.059
47. SHEN, Jiang-nan, Jie YU, Jie HUANG a Bart VAN DER BRUGGEN. Preparation of highly pure tetrapropyl ammonium hydroxide using continuous bipolar membrane electro dialysis. *Chemical Engineering Journal* . 2013, **220**, 311–319. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2013.01.040
48. JAIME-FERRER, J.S., E. COUALLIER, P. VIERS a M. RAKIB. Two-compartment bipolar membrane electro dialysis for splitting of sodium formate into formic acid and sodium hydroxide: Modelling. *Journal of Membrane Science* . 2009, **328**(1–2), 75–80. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2008.10.058
49. TONGWEN, X. Effect of cell configurations on the performance of citric acid production by a bipolar membrane electro dialysis. *Journal of Membrane Science* . 2002, **203**(1–2), 145–153. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/S0376-7388(01)00795-5

50. BALSTER, J., I. PÜNT, D.F. STAMATIALIS, H. LAMMERS, A.B. VERVER a M. WESSLING. Electrochemical acidification of milk by whey desalination. *Journal of Membrane Science* . 2007, **303**(1–2), 213–220. ISSN 0376-7388. Dostupné z: doi:10.1016/J.MEMSCI.2007.07.015
51. SUN, Xiaohan, Huixia LU a Jianyou WANG. Recovery of citric acid from fermented liquid by bipolar membrane electrodialysis. *Journal of Cleaner Production* . 2017, **143**, 250–256. ISSN 0959-6526. Dostupné z: doi:10.1016/J.JCLEPRO.2016.12.118
52. JAIME-FERRER, J.S., E. COUALLIER, P. VIERS a M. RAKIB. Two-compartment bipolar membrane electrodialysis for splitting of sodium formate into formic acid and sodium hydroxide: Modelling. *Journal of Membrane Science* . 2009, **328**(1–2), 75–80. ISSN 0376-7388. Dostupné z: doi:10.1016/J.MEMSCI.2008.10.058
53. DE GROOT, Matheus T., Ralph M. DE ROOIJ, Ardina A.C.M. BOS a Gerrald BARGEMAN. Bipolar membrane electrodialysis for the alkalization of ethanolamine salts. *Journal of Membrane Science* . 2011, **378**(1–2), 415–424. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2011.05.024
54. SERRE, Elodie, Elodie ROZOY, Karine PEDNEAULT, Stella LACOUR a Laurent BAZINET. Deacidification of cranberry juice by electrodialysis: Impact of membrane types and configurations on acid migration and juice physicochemical characteristics. *Separation and Purification Technology* . 2016, **163**, 228–237. ISSN 1383-5866. Dostupné z: doi:10.1016/J.SEPPUR.2016.02.044
55. VERA, Edwin, Jacqueline SANDEAUX, Françoise PERSIN, Gérald POURCELLY, Manuel DORNIER a Jenny RUALES. Deacidification of passion fruit juice by electrodialysis with bipolar membrane after different pretreatments. *Journal of Food Engineering* . 2009, **90**(1), 67–73. ISSN 0260-8774. Dostupné z: doi:10.1016/J.JFOODENG.2008.06.003
56. QUOC, Anh Lam, Martin MONDOR, François LAMARCHE a Joseph MAKHLOUF. Optimization of electrodialysis with bipolar membranes applied to cloudy apple juice: Minimization of malic acid and sugar losses. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* . 2011, **12**(1), 45–49. ISSN 1466-8564. Dostupné z: doi:10.1016/J.IFSET.2010.12.007

57. DE GROOT, Matheus T., Ralph M. DE ROOIJ, Ardina A.C.M. BOS a Gerrald BARGEMAN. Bipolar membrane electro dialysis for the alkalization of ethanolamine salts. *Journal of Membrane Science* . 2011, **378**(1–2), 415–424. ISSN 0376-7388. Dostupné z: doi:10.1016/J.MEMSCI.2011.05.024
58. JAIMEFERRER, J, E COUALLIER, P VIERS, G DURAND a M RAKIB. Three-compartment bipolar membrane electro dialysis for splitting of sodium formate into formic acid and sodium hydroxide: Role of diffusion of molecular acid. *Journal of Membrane Science* . 2008, **325**(2), 528–536 [vid. 2017-09-01]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2008.07.059
59. BALSTER, J., R. SUMBHARAJU, S. SRIKANTHARAJAH, I. PÜNT, D.F. F. STAMATIALIS, V. JORDAN, M. WESSLING, I. PÜNT, D.F. F. STAMATIALIS, V. JORDAN, M. WESSLING, I. PÜNT, D.F. F. STAMATIALIS, V. JORDAN a M. WESSLING. Asymmetric bipolar membrane: A tool to improve product purity. *Journal of Membrane Science* . 2007, **287**(2), 246–256 [vid. 2016-08-26]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2006.10.042
60. MIAO, Mengjie, Yangbo QIU, Lu YAO, Qihui WU, Huimin RUAN, Bart VAN DER BRUGGEN a Jiangnan SHEN. Preparation of N,N,N-trimethyl-1-adamantylammonium hydroxide with high purity via bipolar membrane electro dialysis. *Separation and Purification Technology* . 2018, **205**, 241–250 [vid. 2018-09-23]. ISSN 1383-5866. Dostupné z: doi:10.1016/J.SEPPUR.2018.05.003
61. SHEN, Jiang-nan, Jie YU, Jie HUANG a Bart VAN DER BRUGGEN. Preparation of highly pure tetrapropyl ammonium hydroxide using continuous bipolar membrane electro dialysis. *Chemical Engineering Journal* . 2013, **220**, 311–319 [vid. 2018-09-23]. ISSN 1385-8947. Dostupné z: doi:10.1016/J.CEJ.2013.01.040
62. FERNANDEZ-GONZALEZ, Carolina, Antonio DOMINGUEZ-RAMOS, Raquel IBAÑEZ, Yongsheng CHEN a Angel IRABIEN. Valorization of desalination brines by electro dialysis with bipolar membranes using nanocomposite anion exchange membranes. *Desalination* . 2017, **406**, 16–24 [vid. 2018-11-14]. ISSN 0011-9164. Dostupné z: doi:10.1016/J.DESAL.2016.07.033
63. REIG, M., S. CASAS, C. VALDERRAMA, O. GIBERT, J.L. CORTINA, Wenyan YE, Jie HUANG, Jiuyang LIN, Xian ZHANG, Jiangnan SHEN, Patricia LUIS a Bart

- VAN DER BRUGGEN. Environmental evaluation of bipolar membrane electro dialysis for NaOH production from wastewater: Conditioning NaOH as a CO₂ absorbent. *Separation and Purification Technology* . 2015, **144**, 206–214 [vid. 2017-04-25]. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2016.07.024
64. ZHANG, Kai, Meng WANG, Duo WANG a Congjie GAO. The energy-saving production of tartaric acid using ion exchange resin-filling bipolar membrane electro dialysis. *Journal of Membrane Science* . 2009, **341**(1–2), 246–251 [vid. 2018-08-03]. ISSN 0376-7388. Dostupné z: doi:10.1016/J.MEMSCI.2009.06.010
65. PROCHASKA, Krystyna a Marta J. WOŹNIAK-BUDYCH. Recovery of fumaric acid from fermentation broth using bipolar electro dialysis. *Journal of Membrane Science* . 2014, **469**, 428–435 [vid. 2018-08-03]. ISSN 0376-7388. Dostupné z: doi:10.1016/J.MEMSCI.2014.07.008
66. ZHANG, Yang, Bart VAN DER BRUGGEN, Luc PINOY a Boudewijn MEESCHAERT. Separation of nutrient ions and organic compounds from salts in RO concentrates by standard and monovalent selective ion-exchange membranes used in electro dialysis. *Journal of Membrane Science* . 2009, **332**(1–2), 104–112 [vid. 2018-08-03]. ISSN 0376-7388. Dostupné z: doi:10.1016/J.MEMSCI.2009.01.030
67. SZCZYGIEŁDA, Mateusz a Krystyna PROCHASKA. Alpha-ketoglutaric acid production using electro dialysis with bipolar membrane. *Journal of Membrane Science* . 2017, **536**, 37–43 [vid. 2018-08-03]. ISSN 0376-7388. Dostupné z: doi:10.1016/J.MEMSCI.2017.04.059
68. WEI, Yanxin, Yaoming WANG, Xu ZHANG a Tongwen XU. Treatment of simulated brominated butyl rubber wastewater by bipolar membrane electro dialysis. *Separation and Purification Technology* . 2011, **80**(2), 196–201 [vid. 2017-05-24]. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2011.04.003
69. WANG, Yaoming, Xu ZHANG a Tongwen XU. Integration of conventional electro dialysis and electro dialysis with bipolar membranes for production of organic acids. *Journal of Membrane Science* . 2010, **365**(1–2), 294–301 [vid. 2018-08-03]. ISSN 0376-7388. Dostupné z: doi:10.1016/J.MEMSCI.2010.09.018
70. WEI, Yanxin, Chuanrun LI, Yaoming WANG, Xu ZHANG, Qiu Hua LI a Tongwen

- XU. Regenerating sodium hydroxide from the spent caustic by bipolar membrane electro dialysis (BMED). *Separation and Purification Technology* . 2012, **86**, 49–54 [vid. 2017-05-24]. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2011.10.019
71. KROL, J.J, M JANSINK, M WESSLING a H STRATHMANN. Behaviour of bipolar membranes at high current density: Water diffusion limitation. *Separation and Purification Technology* . 1998, **14**(1–3), 41–52 [vid. 2019-03-08]. ISSN 1383-5866. Dostupné z: doi:10.1016/S1383-5866(98)00058-6
72. JIANG, Chenxiao, Yaoming WANG a Tongwen XU. An excellent method to produce morpholine by bipolar membrane electro dialysis. *Separation and Purification Technology* . 2013, **115**(0), 100–106. ISSN 1383-5866. Dostupné z: doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2013.04.053
73. SHEN, Jiangnan, Zhendong HOU a Congjie GAO. Using bipolar membrane electro dialysis to synthesize di-quaternary ammonium hydroxide and optimization design by response surface methodology. *Chinese Journal of Chemical Engineering* . 2017 [vid. 2017-06-23]. ISSN 10049541. Dostupné z: doi:10.1016/j.cjche.2017.03.025
74. WANG, Meng, Kai-kai WANG, Yu-xiang JIA a Qing-chun REN. The reclamation of brine generated from desalination process by bipolar membrane electro dialysis. *Journal of Membrane Science* . 2014, **452**, 54–61 [vid. 2018-09-23]. ISSN 0376-7388. Dostupné z: doi:10.1016/J.MEMSCI.2013.10.029
75. WANG, Yaoming, Chuanhui HUANG a Tongwen XU. Optimization of electro dialysis with bipolar membranes by using response surface methodology. *Journal of Membrane Science* . 2010, **362**(1–2), 249–254 [vid. 2018-09-23]. ISSN 0376-7388. Dostupné z: doi:10.1016/J.MEMSCI.2010.06.049
76. TRIVEDI, G.S., B.G. SHAH, S.K. ADHIKARY, V.K. INDUSEKHAR a R. RANGARAJAN. Studies on bipolar membranes. Part II — Conversion of sodium acetate to acetic acid and sodium hydroxide. *Reactive and Functional Polymers* . 1997, **32**(2), 209–215 [vid. 2018-09-23]. ISSN 1381-5148. Dostupné z: doi:10.1016/S1381-5148(96)00088-0
77. RAMÍREZ, P., V.M. AGUILELLA, J.A. MANZANARES a S. MAFÉ. Effects of temperature and ion transport on water splitting in bipolar membranes. *Journal of*

- Membrane Science* . 1992, **73**(2–3), 191–201 [vid. 2018-09-23]. ISSN 0376-7388.
Dostupné z: doi:10.1016/0376-7388(92)80129-8
78. MELOUN, Milan a Jiří MILITKÝ. *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*. B.m.: Academia 2002, 2002.
79. BRIŠ, Radim a Martina LITSCHMANNOV. *STATISTIKA I. pro kombinované a distanční studium*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2014.
80. GIRDEN, Ellen. *GIRDEN: ANOVA: REPEATED MEASURES: Repeated Measures (Quantitative Applications in the Social Sciences)*. B.m.: SAGE Publications, Inc, nedatováno. ISBN 0803942575.
81. BEDÁŇOVÁ, Iveta. *Biostatistika - Multimediální výukový text pro studenty VFU Brno* . [vid. 2018-10-10]. Dostupné
z: <https://cit.vfu.cz/statpotr/POTR/Teorie/Predn3/ANOVA.htm>
82. GEORG WILHELM, Friedrich. *Bipolar Membrane Electrodialysis* . B.m., 2001
[vid. 2016-08-30]. University of Twente. Dostupné
z: www.tup.utwente.nl/uk/catalogue/technical/electrodialysis
83. NAGASAWA, Hiroki, Atsushi IIZUKA, Akihiro YAMASAKI a Yukio YANAGISAWA. Utilization of bipolar membrane electrodialysis for the removal of boron from aqueous solution. *Industrial and Engineering Chemistry Research* . 2011, **50**(10), 6325–6330 [vid. 2016-08-30]. ISSN 08885885. Dostupné
z: doi:10.1021/ie1014684
84. VENUGOPAL, Krishnaveni a Sangeetha DHARMALINGAM. Utilization of bipolar membrane electrodialysis for salt water treatment. *Water environment research : a research publication of the Water Environment Federation* . 2013, **85**(7), 663–70
[vid. 2017-12-04]. ISSN 1061-4303. Dostupné
z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23944148>
85. KROUPA, Jan. *Využití elektrodialyzačních bipolárních membrán při separaci vybraných systémů* . B.m., 2013. Univerzita Pardubice.
86. SÄRKKÄ, Simo. *Bayesian filtering and smoothing*. B.m.: Cambridge University Press, 2013. ISBN 1107619289.

87. EUBANK, Randall L. a Randall L. EUBANK. *Nonparametric regression and spline smoothing*. B.m.: Marcel Dekker, 1999. ISBN 0824793374.
88. HÄRDLE, Wolfgang a Michael G. SCHIMEK, ed. *Statistical Theory and Computational Aspects of Smoothing*. Heidelberg: Physica-Verlag HD, 1996 [vid. 2017-12-08]. Contributions to Statistics. ISBN 978-3-7908-0930-5. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-642-48425-4
89. SEIFERT, Burkhardt a Theo GASSER. Local Polynomial Smoothing. In: *Encyclopedia of Statistical Sciences*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2006 [vid. 2017-12-08]. ISBN 9780471667193. Dostupné z: doi:10.1002/0471667196.ess0672.pub2
90. TOŠENOVSKÝ, Josef. *Plánování experimentů*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2012. ISBN 978-80-248-2592-2.
91. SABOVÁ, Iveta. *Plánovaný experiment*. Diplomová práce, Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2015.
92. STATSOFT. *STATISTIKA Help - Central Composite and Non-Factorial Response Surface Designs*. [vid. 2018-01-10]. Dostupné z: <http://documentation.statsoft.com/STATISTICAHelp.aspx?path=Experimental/Doe/Overview/CentralCompositeandNonFactorialResponseSurfaceDesigns>
93. STATSOFT. *STATISTIKA Help - Central Composite and Non-Factorial Response Surface Designs*.
94. CAKL, Jiří, Jan KROUPA, Petr DOLEČEK, Jiří CHARAMZA a Bedřich ŠISKA. *Zpracování síranu sodného pomocí EDBM – studium vybraných procesních charakteristik*. 2017.
95. WILHELM, Friedrich G., Ineke PÜNT, Nico F.A. VAN DER VEGT, Heiner STRATHMANN a Matthias WESSLING. Asymmetric bipolar membranes in acid-base electro dialysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2002. ISSN 08885885. Dostupné z: doi:10.1021/ie010524n
96. JIŘÍČEK, Tomáš, David NEDĚLA a Jakub FÉHER. Prodloužený provoz 01-04/2018. TAČR TH01031077. 2018. MemBrain, Czech Republic.

