

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2020

Filip Slovák

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Využití elektrodialýzy s reverzací polarity při realizaci ZLD technologií
Bakalářská práce

2020

Filip Slovák

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Filip Slovák**
Osobní číslo: **C17018**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Téma práce: **Využití elektrodialýzy s reverzací polarity při realizaci ZLD technologií**
Zadávací katedra: **Ústav environmentálního a chemického inženýrství**

Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši dané problematiky. Pozornost zaměřte především na principy „Zero Liquid Discharge“ (ZLD) procesů, možné oblasti jejich nasazení a výhody či limitace použití jednotlivých typů membránových separací při realizaci těchto procesů.
2. Detailně se zaměřte na možnosti využití membránové elektrodialýzy s reverzací polarity při prevenci „scalingu“ na povrchu membrán koncentrátové cirkulační smyčky elektrodialyzačního zařízení. Pro vybrané systémy proveďte úvodní laboratorní experimenty.
3. Získané výsledky vyhodnoťte s ohledem na použití membránové elektrodialýzy jako součásti ZLD procesů při zpracování odpadních vod.
4. Bakalářskou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 9/2012 „Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní jednotnou formální úpravu“ v platném znění

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Jiří Cakl, CSc.**
Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Datum zadání bakalářské práce: **5. února 2020**
Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2020**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 5. února 2020

Prohlašuji:

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

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

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 4. 7. 2020

Filip Slovák

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych chtěl poděkovat doc. Ing. Jiřímu Caklovi, CSc. za jeho odborné vedení, cenné rady, poskytnutí materiálů, velkou vstřícnost a trpělivost při řešení teoretické i praktické části bakalářské práce. Také bych chtěl poděkovat společnosti MemBrain s.r.o. za umožnění odborné stáže ve svých laboratořích. Výsledky zde provedených experimentů jsou součástí praktické části této práce. Rovněž bych chtěl poděkovat Ing. Janu Havelkovi za odborné vedení stáže, cenné rady, vstřícnost a trpělivost po celou dobu stáže. Poděkování patří i doc. Ing. Anně Krejčové, Ph.D. a prof. Ing. Jaromíře Chýlkové, CSc. za provedení analýz vzorků. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat i své rodině a známým za velkou podporu během studia a při vypracovávání této bakalářské práce.

ANOTACE

Práce se zabývá aplikací elektrodialýzy s reverzací polaritý elektrod v ZLD technologiích. V teoretické části je uveden význam a návrh ZLD systémů, souhrn, popis a problémy procesů, které se pro tyto systémy využívají. Praktická část práce se zabývá vlivem inertní soli na srážecí rovnováhu uhličitanu hořečnatého v roztoku a hledáním podmínek a preferenčního místa, ve kterém se sraženina v elektrodialyzační jednotce začne přednostně vytvářet. Dále je diskutován vliv reverzace polaritý elektrod na průběh elektrodialýzy vysoce koncentrovaných roztoků síranu sodného znečištěných hořečnatými a uhličitanovými ionty.

KLÍČOVÁ SLOVA

ZLD, elektrodialýza, reverzace polaritý, uhličitan hořečnatý, precipitáty

TITLE

Use of Electrodialysis with Polarity Reversal in the Implementation of ZLD Technologies

ANNOTATION

The thesis deals with the implementation of electrodialysis with electrodes polarity reversal in ZLD technologies. The theoretical part is focused on the importance and design of ZLD systems, on the summary, description and problems of the most used ZLD processes. The practical part deals with the influence of inert salt on the precipitation equilibria of magnesium carbonate in aqueous solutions, finding conditions and preferential place, in which the precipitates begin to form in electrodialysis unit. Hereafter the effects of polarity reversal of electrodes on the electrodialysis performance in a highly concentrated sodium sulfate system contaminated with magnesium and carbonate ions are discussed.

KEYWORDS

ZLD, Electrodialysis, Polarity Reversal, Magnesium Carbonate, Precipitates

OBSAH

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK	10
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK.....	11
ÚVOD.....	13
1. TEORETICKÁ A REŠERŠNÍ ČÁST	16
1.1 ZLD procesy	16
1.1.1 Zasolené odpadní vody.....	16
1.1.2 Návrh ZLD	17
1.1.2.1 Primární zkoncentrování odpadní vody	18
1.1.2.2 Finální zpracování koncentrátu.....	18
1.1.2.2.1 Odparky	19
1.1.2.2.2 Krystalizátory	20
1.2 Membránové procesy	20
1.2.1 Tlakové membránové procesy	21
1.2.1.1 Mikrofiltrace	21
1.2.1.2 Ultrafiltrace.....	22
1.2.1.3 Nanofiltrace	23
1.2.1.4 Reverzní osmóza	23
1.2.1.4.1 Osmotický tlak.....	24
1.2.1.4.2 Specifika procesu při zpracování zasolených odpadních vod	25
1.2.1.5 Přímá osmóza.....	26
1.2.2 Elektromembránové procesy	28
1.2.2.1 Elektrodialýza	28
1.2.2.2 Elektrodialýza s reverzací polarity elektrod	30
1.2.2.3 Elektrodialýza s bipolární membránou	32
1.2.2.4 Elektrodeionizace.....	33
1.2.3 Další membránové procesy	33
1.2.3.1 Pervaporace	33
1.2.3.2 Membránová destilace.....	34
1.2.3.3 Membránová krystalizace.....	35
1.2.4 Znečištění membrán a předúprava nástríku.....	35
1.2.4.1 Částice a koloidní částice	35

1.2.4.2	Biologické a organické znečištění	36
1.2.4.3	Scaling	36
1.2.4.3.1	Antiscalanty	37
1.2.4.3.2	Scalingové sloučeniny	39
2.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	41
2.1	Membrány a zařízení	41
2.1.1	Membrány	41
2.1.2	Elektrodialyzační laboratorní jednotka P EDR-Z	41
2.1.3	Experimentální laboratorní sestava	42
2.2	Příprava roztoků	44
2.3	Pracovní postupy	44
2.3.1	Srážecí experimenty v závislosti na koncentraci inertní soli	44
2.3.2	Studium srážení v laboratorní sestavě	44
2.3.3	Přípravné srážecí experimenty pro EDR	45
2.3.4	Studium reverzace polarit v EDR svazku	45
3.	VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ A JEJICH DISKUZE	46
3.1	Vliv solnosti koncentrátu na srážecí rovnováhu	47
3.2	Studium srážení $MgCO_3$ v membránové jednotce	48
3.3	Přípravné srážecí experimenty pro EDR	50
3.4	Vliv obracení polarit na průběh elektrodialýzy	51
4.	ZÁVĚR	55
	LITERATURA	57
	PŘÍLOHY	62

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1 Obecná mapa uspořádání ZLD systémů (převzato a upraveno dle materiálů firmy	18
Obrázek 2 Uspořádání toků při membránových separacích.....	21
Obrázek 3 Zjednodušené schéma ED/EDR svazku	31
Obrázek 4 Laboratorní elektrodialyzační jednotka P EDR-Z	42
Obrázek 5 Zapojení okruhů roztoků při studiu srážení $MgCO_3$ v laboratorní sestavě	43
Obrázek 6 Experimentální sestava pro predikci srážení sloučenin na povrchu membrán.....	43
Obrázek 7 Závislost koncentrace Mg^{2+} iontů na koncentraci Na_2SO_4 v reakční směsi	47
Obrázek 8 Experiment s koncentrací síranu sodného jako inertní soli $150\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$	49
Obrázek 9 Experiment s koncentrací síranu sodného jako inertní soli $25\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$	50
Obrázek 10 Průběh elektrodialýzy bez reverzace polaroty se svazkem po chemickém čištění	52
Obrázek 11 Průběh elektrodialýzy s reverzací polaroty ve dvou hodinových intervalech	52
Obrázek 12 Průběh elektrodialýzy s reverzací polaroty v jednohodinových intervalech.....	53
Obrázek 13 Průběh ED bez reverzace polaroty se svazkem nejdříve použitým při 1 hod reverzaci (viz obrázek 12, bez chemického čištění).....	53
Obrázek 14 Rozebraný svazek po prvním experimentu	54
Tabulka 1 Typické příklady modelovacích softwarů pro RO	24
Tabulka 2 Základní charakteristika typických tažných roztoků.....	27
Tabulka 3 Scalingové sloučeniny	40
Tabulka 4 Základní vlastnosti membrán RALEX®	41
Tabulka 5 Výsledky srážecích experimentů pro EDR.....	51

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

AM	Aniontově selektivní membrána (Anion Membrane)
AMP/ATMB	Aminotris(methylen fosfonová kyselina)
BM	Bipolární membrána (Bipolar Membrane)
C	Koncentrát (Concentrate)
CM	Kationtově selektivní membrána (Cation Membrane)
CZEMP	Česká membránová platforma
ČOV	Čistírna odpadních vod
D	Diluát (Diluate)
E	Elektroodvácí roztok (Electrode Rinsing Solution)
ED	Elektrodialýza (Electrodialysis)
EDBM	Elektrodialýza s bipolárními membránami (Bipolar Membrane Electrodes)
ED-HC	ED za vysokých koncentrací solí (Electrodialysis with High Concentrations of Salts)
EDI	Elektrodeionizace (Electrodeionization)
EDR	Elektrodialýza s reverzací polarity (Electrodialysis Reversal)
FO	Přímá osmóza (Forward Osmosis)
HEDP	Kyselina 1-hydroxyethyliden-1,1-difosfonová (Hydroxyethylidene Diphosphonic Acid)
HERO	Vysoce účinná reverzní osmóza (High Efficiency Reverse Osmosis)
ICP	Iontově vázaná plazma (Inductively Coupled Plasma)
KRYST	Krystalizátor
M _w	Molekulová hmotnost (Molecular Weight)
M _{Cr}	Membránová krystalizace (Membrane Crystallization)

MD	Membránová destilace (Membrane Distillation)
ME	Vícestupňové zapojení (Multiple Effect)
MED	Vícestupňová odparka (Multi Effect Distillation)
MF	Mikrofiltrace (Microfiltration)
MLD	Minimální odtok vody (Minimum Liquid Discharge)
MSF	Vícestupňová „flash“ odparka (Multi Stage Flash)
MVC	Odparka s mechanickým stlačováním brýdových par (Mechanical Vapour Compression)
NF	Nanofiltrace (Nanofiltration)
PAA	Kyselina polyakrylová (Polyacrylic Acid)
PBTC	Kyselina 2-fosfonbutan-1,2,3-trikarboxylová (2-Phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic Acid)
POCA	Kyselina fosfonkarboxylová (Phosphino-Carboxylic Acid)
RO	Reverzní osmóza (Reverse Osmosis)
SE	Jednostupňové zapojení (Single Effect)
SEC	Specifická energetická spotřeba (Specific Energy Combustion)
SEC _{EL}	Specifická energetická spotřeba elektrické energie (Specific Energy Combustion of Electrical Energy)
SEC _{THE}	Specifická energetická spotřeba tepelné energie (Specific Energy Combustion of Thermal Energy)
SEC _{TOT}	Specifická energetická spotřeba jako celkový elektrický ekvivalent (Specific Energy Combustion as Total Electrical Equivalent)
TC	Celkový uhlík (Total Carbon)
ÚEnChI	Ústav enviromentálního a chemického inženýrství
ZLD	Nulový odtok vody (Zero Liquid Discharge)

ÚVOD

Dodávka kvalitní vody pro průmysl a domácnosti je jedním z hlavních problémů posledních let. Obecně se spotřebovávají značná množství upravené (často pitné) vody a rovněž se následně produkuje hodně odpadních vod s vysokým obsahem rozpustných anorganických solí (Tong a Elimelech 2016).

Autoři Lenntechu (c1998-2018) uvádějí, že například ve Spojených Státech se nejčastěji odpadní vody s vysokým obsahem anorganických solí vypouštějí do povrchových vod (45 %), do kanálů a následně likvidují v čistírnách odpadních vod (ČOV) (27 %), zavádějí do zvodně (13 %), aplikují se do půdy (8 %), zpracovávají se v odpařovacích nádržích (4 %), nebo jsou likvidovány jinými způsoby (3 %). Prvním uvedeným způsobem se rozumí vypouštění odpadních koncentrátů do otevřených vodních ploch, jako jsou zálivy, přílivová jezera, umělé nádrže na brakické vody a oceány/moře. Tento způsob se aplikuje zejména pro zpracování koncentrátů z odsolování mořské vody, kde je využíván u více než 90 % velkých odsolovacích zařízení. Při tomto vypouštění musí být zajištěno dostatečně rychlé mísení odpadní vody s okolní vodou. K tomu se využívají mísící schopnosti přílivových zón nebo se na konci vypouštěcího potrubí instalují difuzory. Vypouštění koncentrovaných roztoků do systému ČOV je, vzhledem k potenciálnímu negativnímu dopadu vysokých koncentrací rozpuštěných anorganických látek na funkčnost aktivovaného kalu, vhodné jen pro vypouštění malých objemů koncentrovaných roztoků do velkokapacitních ČOV. Ve většině zemí je pak toto upraveno patřičnou legislativou pro vypouštění průmyslových odpadních vod. Zaváděním koncentrované odpadní vody do zvodně, se rozumí proces jejího čerpání do podzemní zvodnělé vrstvy v hloubce 500-1500 m, kde je tento roztok oddělen a chráněn několika půdními vrstvami od zdrojů ostatní, zejména pitné vody. Likvidace koncentrovaného roztoku půdní aplikací se provádí buď jako závlaha pro rostliny odolné vysokým koncentracím solí, nebo pronikáním a zadržováním anorganických solí vrstvou hlíny. Tato metoda je vhodná jen pro malé objemy vypouštěných koncentrovaných roztoků a rovněž je omezena podnebím, vhodnými půdními podmínkami a přítomností podzemních vod. Odpařovací nádrže jsou mělké, hlínou lemované nádrže, ve kterých se z koncentráту působením slunečního záření odpařuje voda. Rozpuštěné minerály v důsledku odpařování vody krystalizují a jsou periodicky odstraňovány. Všechny výše uvedené procesy jsou však charakterizovány potenciálně velmi vysokou ekologickou zátěží na vodní a půdní ekosystém. Mnohdy vyžadují velké konstrukce, zabírají rozsáhlé plochy a vyžadují vhodná umístění.

Uvedené přímé vypouštění odpadních vod bez odpovídající úpravy neblaze ovlivňuje vodní ekosystémy, do kterých jsou vypouštěny. Proto se v poslední dekádě rozvíjejí trendy vedoucí k regeneraci a opětovnému využívání odpadních vod (Cingolani et al. 2017). To nejenže snižuje environmentální riziko a zátěž jdoucí na vodní ekosystémy, ale dochází i k cílené změně v posuzování samotného pojmu odpadní voda. Ta přestává být chápána jako „čistý odpad“, nýbrž se stává dodatečným zdrojem, který lze využívat k dosažení vyrovnané bilance vody (Tong a Elimelech 2016). Ve své podstatě se tyto principy nakládání s vodou stávají součástí cirkulární ekonomiky, která se snaží o vytváření stabilních a funkčních vztahů mezi přírodou a lidskou společností. Maximálním uzavíráním toků materiálů v dlouhotrvajících cyklech, je cirkulární ekonomika protikladem převažujícímu stávajícímu lineárnímu systému, v němž jsou nejprve ze surovin vytvořeny produkty, které jsou dále distribuovány a po skončení jejich obvykle krátké životnosti jsou spáleny, skládkovány nebo v případě kapalných produktů po jednoduchém předčištění vypouštěny do vodních toků, nádrží, nebo do moře (Velenturf et al. 2019).

Při nakládání s vodou na sebe vážou v posledních letech zvýšenou pozornost zejména tzv. ZLD (Zero Liquid Discharge) technologie. Jejich principy se nejdříve objevily v USA, následně v Číně a Indii a poté i v dalších zemích. Jedná se o ambiciózní strategii nakládání s odpadními vodami, která eliminuje jakýkoliv kapalný odpad jdoucí ze zařízení, technologického uzlu nebo celé výroby. Dochází tedy k maximalizaci využití vstupních vod a minimalizaci znečišťování ekosystému vypouštěním odpadních vod (Tong a Elimelech 2016).

První ZLD systémy byly založeny na samostatných odpařovacích procesech, v nichž byla voda v odparkách odpařována ze zasolených odpadních vod. Získaná zkondenzovaná destilovaná voda je určena pro další technologické použití. Vzniklé koncentráty jsou podrobeny krystalizaci v krystalizátoru nebo v odpařovacím jezírku. Získané tuhé látky jsou buď ukládány na skládku pevného odpadu, využívány jako cenné vedlejší produkty nebo zdroje surovin (Elimelech a Phillip 2011).

Provoz odparek je energeticky velmi náročný, a proto se další výzkum a vývoj ZLD technologií zaměřuje buď na úplnou náhradu odparek, nebo na snížení objemu zasolených napájecích vod vstupujících do odpařovacích zařízení, což následně vede k využívání menších zařízení s nižšími investičními i provozními náklady.

Stejně jako v řadě dalších technologií se v poslední době i při likvidaci a zpracování odpadních vod začínají využívat nové, energeticky úspornější procesy, mezi které patří zejména membránové separace. Tyto procesy využívají k separaci, popřípadě dělení látek,

selektivní přepážku-syntetickou membránu. Hnací silou separačního procesu může být rozdíl tlaků, rozdíl koncentrací nebo elektrického potenciálu. Výrazným specifickým většiny membránových procesů je i tzv. cross-flow uspořádání procesních proudů. Na druhou stranu je třeba dodat, že u membránových procesů je ve většině případů nutné zaměřit pozornost na ochranu membrán před zanášením přítomnými problematickými látkami, jako jsou některé organické látky, biologické materiály, oxid křemičitý, tvrdost vody a sraženiny řady dalších prvků. Často je nezbytné zařadit do systému technologii předběžné úpravy zpracovávané odpadní vody nebo využívat některou z intenzifikačních metod realizovanou bez přerušení procesu (Tong a Elimelech 2016).

Za v současnosti nejefektivnější membránovou technologii využitelnou v ZLD systémech lze považovat reverzní osmózu (RO). Jedná se o standardní vysoce účinnou membránovou separaci vhodnou zejména pro přípravu vody o vysoké čistotě nebo výrobu pitné z mořské vody. Existuje i řada studií a realizací, které využívají RO pro zakoncentrovávání solí v odpadních a brakických vodách (Ning a Troyer 2009). Ukazuje se, že limitací RO pro toto využití je maximální koncentrace solí v retentátu $65 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ až $85 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$; v reálných aplikacích však výrazně nepřevyšuje $40 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (Lenntech c1998-2018). V posledních letech je jako alternativa k RO důkladně studován energeticky levnější proces přímé osmózy (Forward Osmosis, FO). Ta na rozdíl od vnějšího tlaku, který je hnací silou reverzní osmózy, využívá tlak osmotický. Realizačním problémem však zůstává výběr vhodného tažného roztoku. Dalším potencionálně atraktivním membránovým procesem pro ZLD je elektrodialýza (ED), která oproti konkurenčním procesům, jako je například reverzní osmóza, dokáže pracovat při mnohem vyšším zasolení vstupních vod. Elektrodialýza využívá jako hnací sílu elektrický potenciál a k odsolování dochází průchodem iontů přes iontově výměnné membrány (Tong a Elimelech 2016). Dále lze zmínit membránovou destilaci (MD). Jedná se o tepelný proces založený na průchodu vodní páry přes hydrofobní mikroporézní pórovitou membránu (Camacho et al. 2013).

Předkládaná práce se ve své první části zaměřuje na principy jednotlivých membránových procesů a na výhody či limitace jejich použití při realizaci ZLD procesů. V další části se zaměřuje na detailnější studium membránové elektrodialýzy s reverzací polarity, jako nástroje pro prevenci „scalingu“ na povrchu membrán koncentrátové cirkulační smyčky elektrodialyzačního zařízení. Pro vybraný systém jsou následně provedeny a diskutovány úvodní experimenty.

1. TEORETICKÁ A REŠERŠNÍ ČÁST

1.1 ZLD procesy

Jako ZLD procesy se označují komplexní systémy zabývající se zpracováním zasolených odpadních vod. Jejich cílem je ekologicky a ekonomickým způsobem snižovat množství odpadních vod a produkovat přitom čistou vodu, která je vhodná pro opětovné využití. V současné době neexistuje český ekvivalent k názvu ZLD. Okrajově se lze setkat například s označením „procesy s nulovým odtokem“ (projekt MEGA; Zpracování průmyslových odpadních vod do nulového odtoku kapaliny (ZLD) pomocí elektrodialýzy), alternativně „procesy s nulovým vypouštěním odpadní vody“. V literatuře se ještě můžeme setkat s pojmem MLD (Minimum Liquid Discharge) procesy, tedy s minimálním vypouštěním odpadní vody. Ukazuje se totiž, že odstranění posledních zbytků vody často spotřebovává většinu alokovaných finančních prostředků. Proto je hledán kompromis mezi ekologickými a ekonomickými aspekty procesu, jako minimální, a ještě únosné vypouštění odpadní vody. Procesy, ze kterých se ZLD systémy sestávají, lze rozdělit do dvou základních kategorií. První kategorii tvoří procesy zabývající se primárním zakoncentrováním odpadní vody a získáním co největšího množství vody o požadované kvalitě. Ta je následně využívána ve zdrojové nebo vhodné přidružené technologii. Do této kategorie procesů patří většina níže diskutovaných membránových procesů (kapitoly 1.2). Je třeba poznamenat, že se nemusí jednat o jednoduchý jednostupňový proces, ale můžeme se setkat i s různými kombinacemi procesů (např. reverzní osmóza + elektrodialýza s reverzací polarity, reverzní osmóza + membránová destilace). Druhou kategorii pak tvoří procesy, určené pro finální zpracování koncentrátů z primárního stupně ZLD procesu. Základ tvoří energeticky velmi náročné tepelné procesy (např. odparky) doplněné krystalizátory. Přitom je snaha, aby koncentrátový výstup z primárního stupně, tedy zasolený roztok zpracováváný sekundárními procesy, měl na vstupu co nejmenší objem a nejvyšší koncentraci solí.

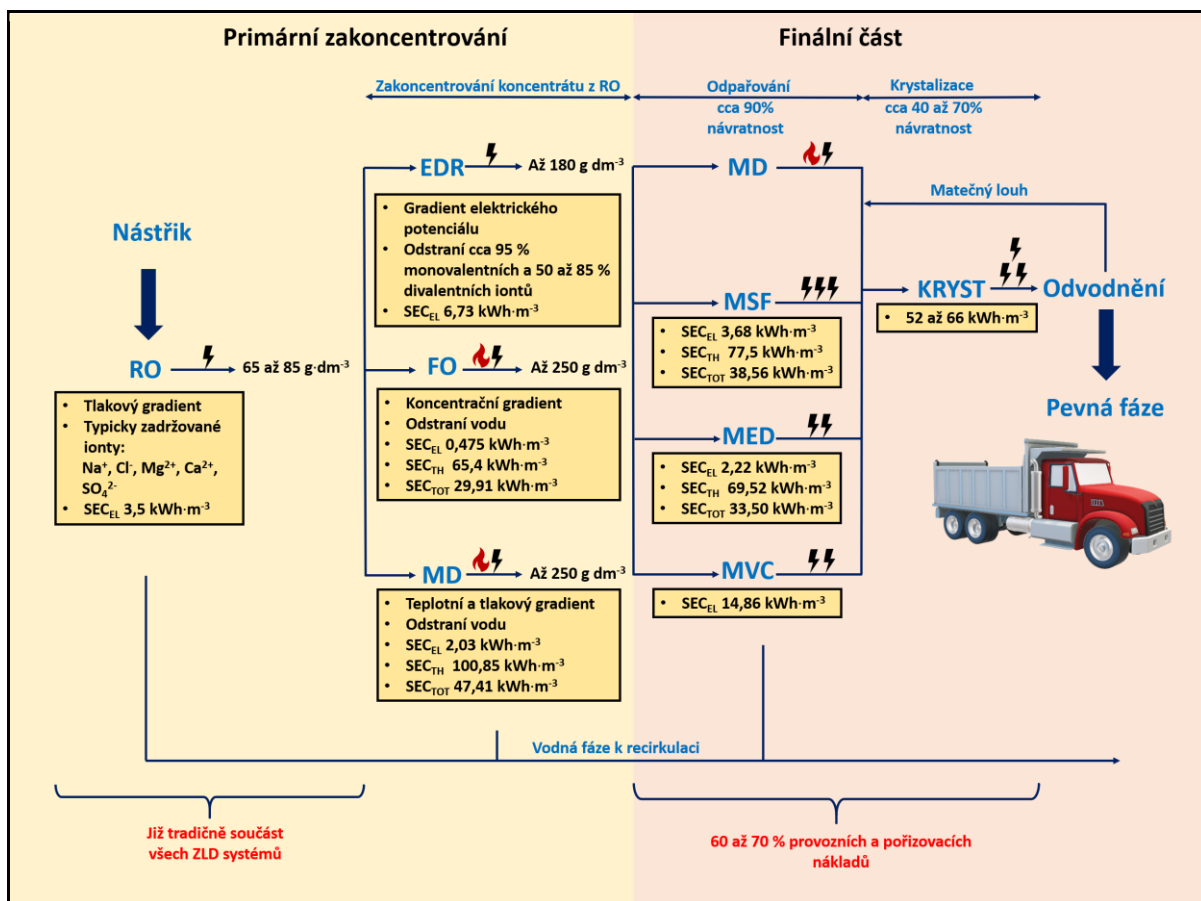
1.1.1 Zasolené odpadní vody

Zasolené odpadní vody lze definovat jako kapalný odpadní proud se zvýšeným obsahem anorganických solí, produkováný mnoha výrobami a technologiemi. Mezi hlavní zdroje těchto vod patří v České republice těžební a těžký průmysl, potravinářství, spotřební průmysl, často prostřednictvím povrchových úprav výrobků, a částečně i plynárenský a ropný průmysl. Tyto odpadní vody obsahují vysoké koncentrace anorganických solí, které převyšují limitní koncentrace povolené pro vypouštění do vodního ekosystému. Dále mohou obsahovat značná

množství anorganických látek (suspendovaných, nebo dispergovaných koloidů), které lze sice bez omezení vypouštět, mohou však působit negativně při realizaci následných procesů. Obvykle jsou přítomny i některé odpadní organické látky a v některých případech i mikrobiální kontaminanty. Po primární úpravě mohou finálně zpracovávané koncentráty navíc obsahovat i různá aditiva jako jsou koagulanty, flokulanty a antiscalanty.

1.1.2 Návrh ZLD

Při návrhu konkrétního ZLD systému je třeba brát v úvahu mnoho faktorů. Důležité jsou zejména specifické kontaminanty, zpracovávaný objem a požadovaný konstrukční průtok. Neodmyslitelným faktorem při návrhu ZLD jsou samozřejmě i ekonomické aspekty realizovaného procesu, a to jak ve smyslu pořizovacích nákladů, tak i ve smyslu provozních nákladů. Jednotlivé ZLD procesy se v tomto ohledu mnohdy i velmi výrazně liší. Tudíž je při návrhu konkrétního zařízení velice důležité zvážit výhody i nevýhody jednotlivých procesů z pohledu současné i dlouhodobé investice. Obecná mapa možností uspořádání ZLD procesu je znázorněna na obrázku 1, z části převzatého od firmy Lenntech (c1998-2020a) a doplněného. Zde je uvedena reverzní osmóza, jako standardní součást všech ZLD systémů. U každého procesu znázorněného v mapě jsou uvedeny specifické energetické spotřeby (Specific Energy Consumption, SEC), a to elektrické (SEC_{EL}) a tepelné (SEC_{THE}). Autoři Lenntechu uvádějí SEC jako průměry hodnot převzatých ze 13 nezávislých studií. Dále jsou zde uvedeny i hodnoty celkového elektrického ekvivalentu (SEC_{TOT}), které byly vypočítány podle vztahu, $SEC_{TOT} = SEC_{EL} + 0,45 \cdot SEC_{THE}$. V případě ED/EDR závisí SEC zejména na koncentraci rozpuštěných solí v nástríku; s rostoucí koncentrací pak SEC roste. U FO je SEC dána volbou tažného roztoku a způsobem jeho regenerace. Většina použitých dat se vztahuje k využití termolytických tažných roztoků a jejich regeneraci v teplotním rozmezí 60-90 °C. Zhruba 90 % potřebné tepelné energie pak může být tvořeno odpadním teplem. U MD závisí SEC na způsobu provedení MD, nejčastější provedení MD je pak podrobněji probráno v kapitole 1.2.3.2. Zde je opět možné až 90 % potřebné tepelné energie nahradit odpadním teplem.



Obrázek 1 Obecná mapa uspořádání ZLD systémů (převzato a upraveno dle materiálů firmy Lenntech (c1998-2020a))

1.1.2.1 Primární zkoncentrování odpadní vody

Primární zkoncentrování zasolené odpadní vody je při návrhu ZLD velmi důležitý krok, jelikož se jím nejvýrazněji snižuje objem odpadní vody vstupující do finálního kroku odpařování/krystalizace. Toho se obvykle docílí pomocí RO, ED/EDR nebo dalšími membránovými procesy jako je FO a MD, popřípadě jejich vzájemným kombinacemi. Ačkoliv vykazují tyto procesy poměrně vysoké stupně zkoncentrování odpadní vody, tak obvykle nestačí na zkoncentrování roztoku až do nasyceného stavu. Podrobně jsou tyto procesy popsány v kapitole 1.2.

1.1.2.2 Finální zpracování koncentrátu

Finálním krokem při realizaci ZLD je pak aplikace tepelných procesů za účelem získání pevné látky a vypařené zbytkové vody. Odpařování je v podstatě založeno na přenosu tepla. Kapalná směs je ohřata k bodu varu, poté proběhne fázová změna a vzniklé vodní páry jsou kondenzovány. Proces odpařování se obvykle vede až do počátečního bodu krystalizace, poté

se odpařování zastaví. Dále je zkoncentrovaný roztok veden do krystalizátoru s nucenou cirkulací, kde se roztok zkoncentruje až za hranici rozpustnosti rozpuštěných solí a vytvoří se krystaly. Výsledný produkt se odvodní filtračním lisem nebo odstředivkou a matečný loup se vrací zpět do krystalizátoru. Voda vyprodukovaná z těchto tří kroků se následně vrací zpět do systému.

1.1.2.2.1 Odparky

Na trhu existuje velké množství různých typů odparek, které lze kategorizovat podle mnoha hledisek. V této kapitole jsou stručně popsány nejčastější typy odparek využívaných v ZLD systémech. Výběr odparky pro daný ZLD systém je funkcí řady faktorů, jako je např. viskozita nástřiku, povaha produktů a rozpuštěných anorganických látek. Odpařování je zpravidla nutné provádět za poměrně vysokých teplot, kterým však mnohé konstrukční materiály neodolávají. Proto se velmi často přistupuje k návrhu odparek pracujících za sníženého tlaku, čímž se docílí snížení teploty varu zpracovávaného roztoku. Energeticky velmi efektivní technikou odpařování roztoku až do nasyceného stavu je tzv. odpařování v padajícím filmu. Zamezení inkrustace/krystalizace pevných látek na teplosměnných plochách se docílí acidifikací. Dále se lze v ZLD systémech setkat s odparkami se vzlínavým filmem, nucenou cirkulací, stíraným povrchem (tenký film) nebo s jejich různými kombinacemi. Odparky jsou navrhovány buď jako samostatné jednostupňové jednotky (Single Effect, SE) nebo v sériových vícestupňových zapojeních (Multiple Effect, ME). V případě SE odparek je na odpaření 1 kg vody potřeba cca 1 kg páry, kdežto v případě sériového zapojení dokáže 1 kg páry odpařit až 3 kg vody. Je však nutné zvážit i pořizovací a provozní náklady vzhledem k danému systému. ME odparky jsou sice energeticky méně náročné (vzhledem k objemu zpracovávaného odpadního proudu), ale je zde mnohem větší spotřeba konstrukčního materiálu než u SE odparek, včetně propojovacího potrubí a čerpadel. Mezi základní typy odparek využívaných v ZLD systémech patří odparky MVC (Mechanical Vapour Compression) odparka s mechanickým stlačováním brýdových par. Brýdové páry jdoucí z odparky jsou mechanicky stlačovány, čímž se zvýší jejich teplota a lze je tak využít jako topné médium ve výměníku odparky, kde nakonec zkondenzují. V takovém systému je nutné dodávat teplo pouze na začátku procesu, aby se roztok uvedl k varu. Dochází tak ke značnému snížení spotřeby tepelné energie oproti konvenční jednostupňové odparce a rovněž dochází k vynechání nákladů na chladicí vodu potřebnou ke kondenzaci brýdových par (Lenntech c1998-2018). Dalším typem je MED (Multi Effect Distillation) vícestupňová odparka. Ta se skládá z více odparek zapojených do série. Přičemž sériové zapojení umožňuje

využít brýdové páry z předcházející odparky jako topné médium pro odparku následující. Brýdové páry jdoucí z odparky mají teplotu bodu varu zpracovávaného roztoku, a aby mohly být použity pro vytápění následující odparky, musí v ní být snížený tlak, aby byla teplota varu zpracovávaného roztoku nižší než v předcházející odparce. Možná je i varianta stlačování odcházejících brýdových par, tak aby mohl být tlak ve všech stupních stejný a brýdové páry odcházející ze stupně mohly být opět použity k vytápění následujícího stupně. Popřípadě lze použít kombinaci obou uvedených uspořádání. Dalším typem je MSF (Multi Stage Flash) vícestupňová „flash“ odparka, jejíž princip je založen na rozstříkávání kapaliny do prostoru o nižším tlaku, než je tenze par kapaliny při dané teplotě. Po průniku kapaliny do prostoru o nižším tlaku nastane bouřlivý var a rychlé odpařování kapaliny. Tento typ odparky nemá žádné teplosměnné plochy, a tudíž je vhodný pro krystalizující nebo inkrustující roztoky, ze kterých by se na teplosměnných plochách vylučovala tuhá fáze, která by negativně ovlivňovala přestup tepla (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry c2011). Jako nadějná alternativa ke konvenčním odparkám se v posledních letech ukazuje i membránová destilace, která je blíže popsána v kapitole 1.2.3.2.

1.1.2.2.2 Krystalizátory

Při realizaci ZLD systému přicházejí v úvahu tři následující způsoby provedení krystalizace. První způsob spočívá v prostém ochlazení horkého nasyceného roztoku. Druhý je pak založený na odpaření rozpouštědla. Toho se docílí v tzv. krystalizačních odparkách. Třetí způsob probíhá za sníženého tlaku a kombinuje prudké odpaření rozpouštědla s ochlazením roztoku. Zařízení určená pro takové provedení krystalizace se označují jako tzv. vakuové krystalizátory (Lenntech c1998-2018).

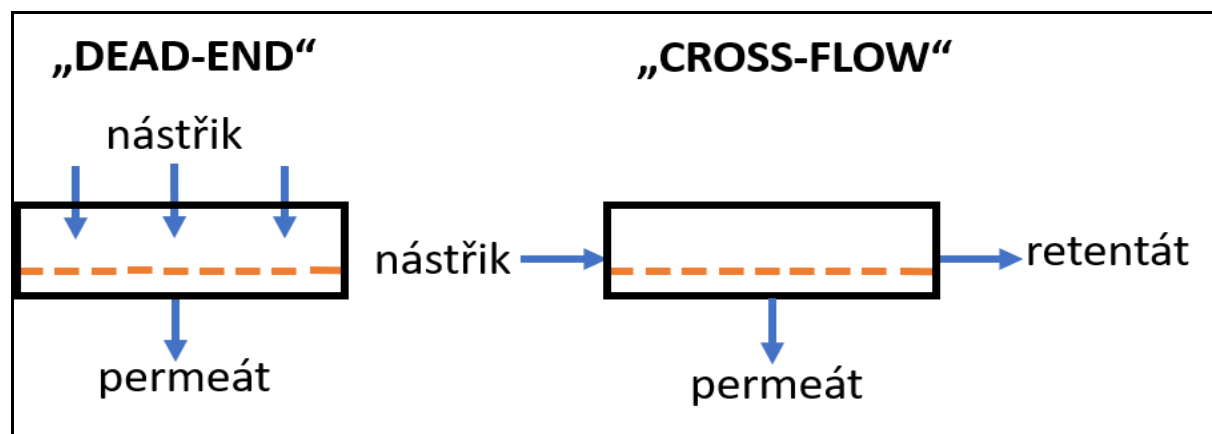
1.2 Membránové procesy

Membránové separační procesy představují širokou škálu různých operací a procesů, jejichž společným prvkem je selektivní polopropustná membrána. Ta tvoří základní dělicí element každého takového systému a umožňuje selektivní transport určité látky membránou.

Zpracovávaná surovina se obvykle označuje jako nástřík a je přiváděna na aktivní plochu membrány. Ta část nástříku, která projde membránou je označována jako permeát a látky zadržované membránou jsou retentátem. V případě elektromembránových procesů se látky membránami zadržované označují jako diluát a iontové látky membránami prošlé jako koncentrát.

Uspořádání toku nástríku (viz obrázek 2) je při membránových procesech zpravidla příčné („cross-flow“) na rozdíl od klasické filtrace, při níž se využívá uspořádání průtočné („dead-end“). Při příčném uspořádání toku proudí nástrík velkou rychlostí podél povrchu membrány a permeát je odebírán v kolmém směru na vstupní proud nástríku. Při průtočném uspořádání natéká nástrík kolmo na membránu a veškeré rozpouštědlo prochází membránou.

Jak již bylo uvedeno, membránové procesy v sobě zahrnují velké množství různých variant. Tudíž se nabízí i mnoho hledisek, podle kterých lze membránové procesy dělit. Nejčastěji se však setkáváme s dělením podle fyzikálního charakteru hnací síly separace. Pak rozlišujeme membránové procesy, jejichž hnací silou je gradient elektrochemického potenciálu, chemického potenciálu nebo tlakový gradient (Mikulášek et al. 2013, Novák et al. 2014).



Obrázek 2 Uspořádání toků při membránových separacích

1.2.1 Tlakové membránové procesy

Mezi tlakové membránové procesy se zpravidla řadí mikrofiltrace (MF), ultrafiltrace (UF), nanofiltrace (NF) a reverzní osmóza (RO). Tyto procesy využívají tlakový rozdíl jako hnací sílu transportu hmoty přes polopropustnou membránu. Ačkoliv se jednotlivé procesy liší v tlakových rozdílech, vlastnostech použitých membrán a v převažujícím transportním mechanismu, tak mezi nimi neexistuje ostrá hranice a částečně se překrývají.

1.2.1.1 Mikrofiltrace

Jedná se o proces, který má nejbližší k běžné filtraci. Střední velikost pórů membrány se podle typu nachází v rozmezí 0,05-10 μm . Vlastní separace probíhá na základě tzv. síťového efektu, tzn., že jsou zachytávány částice o velikosti větší, než je velikost pórů membrány. S ohledem na to, že v běžných membránách je střední velikost pórů stanovena pro širší distribuci velikostí pórů (obvykle v rozsahu téměř jednoho řádu) a zároveň i zpracováváný nástrík není monodisperzní lze předpokládat, že membrána spolehlivě zachytí všechny částice cca o jeden

řád větší, než je deklarovaná střední velikost pórů. Mikrofiltrace se tedy uplatňuje především pro dělení disperzí částic (soli, gely, koloidy, bakterie a kvasinky). Proces lze realizovat jako dead-end, s tím, že ponorný membránový modul je umístěn na sání čerpadla. Provozní tlakové rozdíly jsou pak v desítkách kPa; max. cca 70 kPa. Kontinuální průběh procesu zajišťuje periodické zpětné promývání membrány permeátem. Průměrná intenzita toku permeátu se pohybuje v desítkách $l \cdot m^{-2} \cdot hod^{-1}$. Alternativně lze mikrofiltraci realizovat v cross-flow uspořádání. Cirkulačním čerpadlem je vytvářen na nástřikové straně tlak až 300 kPa; cirkulační rychlosti jsou až $5 m \cdot s^{-1}$. Průměrná intenzita toku permeátu je pak vyšší a dosahuje až stovky $l \cdot m^{-2} \cdot hod^{-1}$. V ZLD systémech lze mikrofiltraci používat pouze pro odstraňování mechanických nečistot, obvykle jako součást předúpravy nástřiku pro selektivnější membránové procesy (NF, RO, ED, MD), které jsou schopny směsi dělit až na molekulární úrovni.

1.2.1.2 Ultrafiltrace

Ultrafiltrace je membránový separační proces, který bezprostředně navazuje na mikrofiltraci. Střední velikost pórů ultrafiltračních membrán se pohybuje v rozmezí 10-50 nm. Ultrafiltrační membrány lze společně s mikrofiltračními membránami považovat za čistě porézní. Tudíž i v případě ultrafiltrace probíhá vlastní separace na základě tzv. síťového efektu, tedy obdobného mechanismu jako u mikrofiltrace. Primární rozdíl mezi MF a UF je dán menší velikostí pórů a rovněž menší porozitou ultrafiltračních membrán, což má za následek nejen zachycení menších částic, ale i větší hydrodynamický odpor při separaci. Provozní tlakové rozdíly jsou pak v rozmezí 0,1-1 MPa. Ultrafiltrační membrány spolehlivě zachytávají nejmenší částice s molekulovou hmotností v rozmezí 10^3 - 10^6 Da (makromolekulární a jemné koloidní látky). Své uplatnění nachází ultrafiltrace zejména v potravinářském průmyslu na zkoncentrování mléka, výrobu sýra, získávání bílkovin ze syrovátky a další aplikace. V ZLD systémech lze ultrafiltraci využít jako proces předřazený reverzní osmóze a dalším selektivnějším procesům, obdobně jako je tomu v případě MF (Mikulášek et al. 2013). Autoři Loganathan et al. (2016) popsali pilotní systém ZLD se zabudovanou RO a systémem předúpravy nástřiku, ve kterém se ultrafiltrací odstranila většina nerozpuštěných látek a železa. Taktéž bylo odstraněno 50 % olejových a ropných látek přítomných ve zpracovávaném nástřiku. To umožnilo, aby následná RO pracovala s vysokou účinností. Jako přímý příklad podpůrného využití UF v průmyslovém odsolování lze uvést také zařízení Thames Gateway ve východním Londýně, které využívá RO ke zpracování přílivové brakické vody z ústí Temže. Denní produkce vody dosahuje přibližně $150\,000 m^3$ vody, přičemž se zde

využívá UF jako účinná metoda pro odstranění koloidů, virů a dalších patogenů (Buonomenna 2013).

1.2.1.3 Nanofiltrace

Nanofiltrace je tlakově řízený membránový separační proces, který představuje předěl mezi ultrafiltrací a reverzní osmózou. Aktivní velikost pórů membrán je menší než 2 nm. Nanofiltrační membrány se obvykle získávají z porézních UF membrán, jejichž aktivní vrstva je chemicky modifikována tak, že cíleně vykazuje kladný nebo záporný náboj, popřípadě zvýšenou hydrofobnost, či hydrofilitu. Separace pak probíhá na základě síťového efektu doplněného elektrostatickými, případně povrchovými jevy. Některé typy NF membrán vykazují separační mechanismus blízký RO membránám (rozpuštění-difúze). Jelikož se při aplikaci NF začíná projevovat osmotický tlak, který je podrobněji popsán v kapitole zabývající se RO, musí být aplikovaný tlak zdatelně vyšší než u MF a UF (1-4 MPa). Ve srovnání s RO jsou nanofiltrační membrány charakterizovány menší separační schopností. Původně byly tyto membrány navrženy pro snižování tvrdosti vody, tedy k oddělování vícemocných iontů, zejména vápenatých, od iontů jednomocných a molekul vody.

Vyšší rejekce pouze pro vícemocné ionty staví nanofiltraci do pozice alternativy k reverzní osmóze, a to tam kde jsou kladeny menší nároky na úroveň výsledné demineralizace odpadní vody. Toto uspořádání je ekonomicky výhodné, protože provozní tlakový rozdíl je při NF o poznání nižší než tlak aplikovaný při RO, a tudíž i vysokotlaká čerpadla používaná při NF jsou méně výkonná a levnější. Dochází tak ke snížení investičních i provozních nákladů. Při výrobě pitné vody je částečná demineralizace realizovaná pomocí nanofiltrace dokonce mnohem výhodnější než úplná demineralizace vody reverzní osmózou, protože zde není potřeba začlenit krok zpětné remineralizace vody. Kromě toho jsou nanofiltrační membrány schopny zachytit většinu nízkomolekulárních organických látek s molekulovou hmotností v rozmezí přibližně 200-1000 Da (některé herbicidy, pesticidy, barviva a cukry) (Mikulášek et al. 2013).

1.2.1.4 Reverzní osmóza

Reverzní osmóza je v současné době jednou ze stěžejních technologií nově využívaných v rámci ZLD systémů. Obecně RO v posledních dvou desetiletích zaznamenala nebývalý rozvoj. Například více než 50 % celosvětově produkované odsolené mořské vody pochází právě z reverzní osmózy. Kromě odsolování vody nachází také RO velké uplatnění v produkci ultračisté vody (Altaee et al. 2014). RO je schopná z vody odstranit i nízkomolekulární látky a jednomocné ionty. K samotné separaci dochází mechanismem difúze-rozpuštění. To

znamená, že RO membrány jsou neporézní. Běžně se pracuje s pracovním tlakovým rozdílem v rozmezí 2-10 MPa, který musí převyšovat minimálně o 20% osmotický tlak systému. Přitom provozní tlak působí ve směru proti tlaku osmotickému. Odtud je i odvozován název reverzní osmóza. Polymerní RO membrány jsou již při výrobě zabudovávány do membránových modulů. Nejčastěji se používají moduly spirálově vinuté, okrajově moduly z dutých vláken. Provozně jsou moduly zapojeny v různých vsádkových nebo průtočných uspořádáních (Mikulášek et al. 2013). Při návrhu provozních RO jednotek lze využít různé softwarové produkty umožňující stanovit uspořádání a plochu membrán, průtoky jednotlivých procesních proudů a případné jejich úpravy s cílem omezení zanášení membrán. Přitom každý modelovací software je určený pro jiný typ membrán vyráběný různými společnostmi. V tabulce 1 jsou uvedeny běžně dostupné softwarové produkty (prostřednictvím internetu) předních výrobců RO membrán.

Tabulka 1 Typické příklady modelovacích softwarů pro RO

Navrhovací software	Společnost (vyráběné membrány pro RO)
ROSA	The Dow Chemical Company (FILMTEC™)
Winflows	Suez S.A.
IMSDesign	Hydranautics, Inc.
TorayDS	Toray Industries, Inc. (ROMEMBRA®, CSM®)

1.2.1.4.1 Osmotický tlak

Osmotický tlak je tlak, který se ustanoví v systému tvořeném dvěma roztoky navzájem oddělenými polopropustnou membránou, která je schopná propouštět pouze čisté rozpouštědlo. Pokud bude na jedné straně membrány čisté rozpouštědlo a na druhé roztok rozpuštěné nízkomolekulární látky, dojde k průniku čistého rozpouštědla přes membránu do roztoku nízkomolekulární látky ve snaze vyrovnat chemické potenciály (zjednodušeně koncentrace) rozpuštěné látky na obou stranách membrány. Tento děj bývá označován jako osmóza. Průchodem čistého rozpouštědla na druhou stranu membrány se bude na straně roztoku nízkomolekulární látky zvedat hladina (nebo zvyšovat tlak), tak dlouho, dokud se neustanoví rovnováha mezi hydrostatickým tlakem vodního sloupce a osmotickým tlakem čistého rozpouštědla.

RO je tedy děj, při kterém je do systému dodávána práce. Jinými slovy, osmotický tlak je překonáván vnějším tlakem a vzhledem k vlastnostem membrány, která nedovoluje průchod nízkomolekulární látky membránou, je tato látka zadržována a dochází tedy k jejímu zkoncentrování (Mikulášek et al. 2013, Čičmanec et al. 2019).

1.2.1.4.2 Specifika procesu při zpracování zasolených odpadních vod

Reverzní osmóza se od tepelně řízených odsolovacích procesů liší tím, že nevyžaduje, aby vyprodukovaná čistá voda prošla fázovou změnou. Dochází tak ke snížení nevratných energetických ztrát spojených s vypařováním a následným ochlazením (popřípadě i krystalizací). Začlenění RO do procesu odsolování lze tedy snížit energetickou náročnost odsolovacího procesu. Energie spotřebovaná RO při odsolování mořské vody s 50% návratností vstupní vody činí přibližně $2 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ vyprodukované vody (Elimelech a Phillip 2011). Při zpracování odpadních vod s nižším zasolením, než je voda mořská, bude tato spotřebovaná energie ještě nižší (Al-karaghoulí a Kazmerski 2013). Další autoři uvádějí, že zavedení reverzní osmózy, místo klasických tepelných procesů, sníží energetické náklady o 60-75 % a investiční náklady o 50-70 % (Bond a Veerapaneni 2008). Lentech (c1998-2018) uvádí, že zavedením RO se 45% návratností vody bude spotřebovaná energie celého primárního ZLD systému cca $3,5 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$, následným zavedením MD se návratnost vody zvýší na 86,3 % a spotřebovaná energie vzroste na $6,57 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$, po odpaření získaného roztoku vakuovou odparkou se zvýší návratnost vody až na 98 % a energie na přibližně $14,9 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ a s finálním zavedením krystalizátoru vzroste návratnost vody na 99,3 % vstupní vody a spotřeba energie vzroste až na $50 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$.

Nezpochybnitelnou výhodou RO systému je jeho schopnost produkovat vysoce kvalitní permeát, který prakticky neobsahuje žádné rozpuštěné sloučeniny. Avšak použití RO je neodmyslitelně limitováno membránovým znečištěním a horní hranicí zasolení odpadní vody, kterou je RO schopna zpracovávat. Jedná se o velmi závažný problém tohoto systému, protože průmyslové odpadní vody jsou často koncentrovanější než běžné mořské a brakické vody. Z tohoto důvodu je pro tyto systémy vyžadována předběžná úprava vstupní vody. Metody předběžné úpravy (např.: chemické změkčení, úprava pH, iontová výměna, atd.) se vyznačují velkou spotřebou chemikálií, a tudíž i vznikem dalšího podílu pevného odpadu a zvýšením provozních nákladů (Lenntech c1998-2018).

High efficiency RO (HERO) je proces úpravy vody, který dosahuje nízkého scalingu a zanášení kombinací rozsáhlého systému předúpravy nástřiku a vysokých hodnot pH během procesu odsolování. Kationtovou výměnou se odstraní vícemocné ionty, odplyněním se

odstraní CO₂ a následně se pH zvýší až na hodnotu cca 10. Toto vysoké pH zvyšuje rozpustnost křemičitanů a potlačuje tedy jejich srážení a rovněž potlačuje organické a biologické znečištění membrán RO. Tento systém umožňuje reverzní osmóze pracovat s vysokou návratností vstupní vody. Pro brakické vody činí návratnost více než 90 %.

1.2.1.5 Přímá osmóza

Přímá osmóza, zkráceně FO (Forward Osmosis), je proces samovolné difúze vody přes polopropustnou membránu vlivem rozdílu osmotických tlaků na obou stranách polopropustné membrány. Při procesu FO se využívá pomocný velmi koncentrovaný roztok tzv. tažný roztok („draw solution“), který má výrazně vyšší osmotický tlak než zpracovávaná odpadní voda, která je nástřikem do membránové jednotky. Tím dojde k průniku vody z nástřiku přes polopropustnou membránu do tažného roztoku. Z nástřiku se tedy stane koncentrát. Velkou výhodou FO je fakt, že je schopná zpracovávat velmi koncentrované odpadní vody a ke svému provozu nevyžaduje vysoký hydraulický tlak, což vede ke vzniku méně kompaktních a snadněji odstranitelných mezních vrstev zachycených nečistot a tím i ke snížení provozní zátěže (Tong a Elimelech 2016).

Využití klasických RO membrán není pro tyto aplikace obvykle vhodné. Příčinou je, že mají vysoký hydraulický odpor daný zejména podpůrnou vrstvou membrány kvůli zajištění mechanické odolnosti při vysokých provozních tlacích RO (CZEMP 2019). Z tohoto důvodu jsou vyvíjeny membrány s vysokou selektivitou při provozních hodnotách intenzity toku permeátu v rozmezí 0,5 až 8 l·m⁻²·h⁻¹·bar⁻¹. U FO je orientace aktivní vrstvy membrány situována směrem ke zpracovávanému nástřiku. Dopad koncentrační polarizace na průběh procesu je mnohem významnější než u RO; přitom ve větší míře tento nežádoucí jev ovlivňuje chování ze strany koncentrovanějšího tažného roztoku (Kim et al. 2015). Za účelem, potlačení tohoto jevu je nutná korektura cirkulačních okruhů zabezpečující účinnější rozrušování koncentračně polarizační vrstvy (CZEMP 2019). Energetické provozní náklady jsou u FO spojeny zejména s regenerací a recirkulací tažného roztoku.

FO začíná být pro ZLD systémy atraktivní zejména v souvislosti s vývojem nových tažných roztoků. Jedná se především o látky, které lze snadno regenerovat a opětovně použít jako tažný roztok, nebo je účinně rozkládat za vzniku bezproblémových látek. Své uplatnění nacházejí zejména tažné roztoky uvedené v tabulce 2.

Tabulka 2 Základní charakteristika typických tažných roztoků

Skupina tažných roztoků	Typické příklady	Výhody	Nevýhody
běžné anorganické soli	NaCl, Na ₂ SO ₄ , (NH ₄) ₂ SO ₄	vysoký osmotický tlak, cenově dostupné, pro regeneraci lze využít RO	vyšší difuze do nástríku, SO ₄ ²⁻ prekurzor srážení
snadno rozložitelné anorganické soli	(NH ₄)HCO ₃ → NH ₃ + CO ₂	vysoký osmotický tlak, cenově dostupné, pro regeneraci lze využít tepelný rozklad	vyšší difuze do nástríku, CO ₃ ²⁻ prekurzor srážení, vyšší obsah amonných iontů v produktu
běžné organické látky	sacharóza, fruktóza	vhodné pro potraviny/nápoje (riziko difuze do nástríku), cenově dostupné, pro regenerace lze využít NF	nižší osmotický tlak, vyšší viskozita
organické soli	zwitterionty, iontové kapaliny, tenzidy	zanedbatelná difuze do nástríku, nižší energetické náklady pro regeneraci	vysoká cena
další látky	magnetické nanočástice, reaktivní polymery atd.	potenciálně velmi nízké náklady na regeneraci	ve fázi výzkumu, vyšší cena

Zdroj: CZEMP 2019

Zajímavé jsou zejména systémy využívající termolytické tažné roztoky a systémy vycházející z koncentrátů z RO mořské vody. Termolytické roztoky jsou roztoky o vysokém osmotickém

tlaku, jako příklad lze uvést roztok uhličitanu amonného. Výhodou tohoto roztoku je i velmi jednoduchá regenerace, neboť se rozkládá za vzniku amoniaku a oxidu uhličitého již při cca 60 °C. Tyto komponenty se pak snadno uvolňují z roztoku a k regeneraci stačí pouhý nízkoteplotní rozklad s využitím průmyslového odpadního tepla. První komerční aplikace FO jako technologie na zpracování solanky z RO byla zavedena v elektrárně Changxing v Číně. Tento systém se skládá z RO, FO jako koncentrátoru solanky a finálního krystalizátoru. Systém zpracovává odpadní vodu z odsiřování plynu o celkové kapacitě až 650 m³ za den. Jako tažný roztok se zde využívá výše uvedený roztok uhličitanu amonného. (Tong a Elimelech 2016).

1.2.2 Elektromembránové procesy

1.2.2.1 Elektrodialýza

I když se ukazuje, že RO lze při zpracování odpadních efektivně využít k produkci velmi čisté odsolené vody, je zřejmé, že koncentrát, který je druhým produktem membránového procesu, má stále relativně nízkou koncentraci zachycených solí. Obvykle se jedná, s ohledem na hodnoty osmotického tlaku, o koncentrace cca 40 g·dm⁻³; maximálně 85 g·dm⁻³. K regeneraci solí z koncentrátu a ke zvýšení regeneračního poměru je nutné sekundární zpracování koncentrátů z RO. V poslední době byla pro tuto aplikaci studována elektrodialýza (ED) jako efektivní metoda pro zpracování zasolených roztoků a zlepšení celkového výtěžku solí nad 90 %. Bylo například prokázáno, že ED je v určitém rozmezí koncentrací efektivnější než běžné odpařování pro minimalizaci objemu vody v důsledku nižší spotřeby energie a schopnosti poměrně snadno koncentrovat sůl z 0,2% na 2% a následně na 12-20% roztok (Asraf-Snir et al. 2016). V závislosti na druhu iontů obsažených v nástríku lze pomocí ED dosáhnout maximálních koncentrací solí cca v rozmezí od 150 do 250 g·dm⁻³.

Elektrodialýza využívá jako hnací sílu k odstranění rozpuštěných iontů elektrický potenciál. Ionty přitom selektivně procházejí iontově výměnnými membránami. Na rozdíl od RO, která zadržuje téměř všechny ionty, umožňují iontově výměnné membrány selektivní transport protiiontů (s opačným nábojem, než je náboj membrány), ale neumožňují průchod koiontů, které mají stejný náboj jako membrána. Voda membránami prochází ve velmi omezeném množství, obvykle jako solvatační, tedy obklopující jednotlivé transportované ionty, nebo osmotická.

Procesní modul ED je tvořen pravidelně se střídajícími aniont a kationt selektivními membránami, které jsou vzájemně odděleny rozdělovači. Vzniklý svazek je umístěn mezi párem stahovacích desek, které jsou na vnitřní straně osazeny elektrodami. Rozdělovače

vymezují prostor pro průtok kapaliny mezi membránami a zajišťují tok kapaliny do jednotlivých průtočných komor aparátu. V membránovém svazku se kationty pohybují směrem k záporně nabitě katodě a procházejí pouze kationtově selektivními membránami (CM), zatímco anionty migrují v opačném směru přes aniontově selektivní membrány (AM). Tyto souběžné procesy mají za následek vznik dvou proudů. Diluát, ochuzený o rozpuštěné soli a koncentrát s vyšší koncentrací soli (Novák et al. 2014). Z pohledu zvažované ZLD aplikace tento systém představuje mnoho výhod, včetně vysokého stupně regenerace vody a vysoké selektivity. Ekonomickou efektivnost procesu zvyšuje především možnost zpracovávat vody s vyšší koncentrací solí (Banasiak et al. 2007). Kromě toho lze pro provoz ED, jako hlavní zdroj energie využít sluneční energii nebo jiný zdroj zelené energie, což může výrazně snížit provozní náklady a ekologické dopady technologie. Například Malek et al. (2016) navrhli systém přímé větrné ED, který nevyžaduje skladování energie a je schopen vyrábět pitnou vodu z brakických zdrojů podzemní vody s obsahem $<600 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ rozpuštěných anorganických solí. Přestože rychlost odsolování byla ovlivněna rychlostí větru a intenzitou turbulencí, tak spotřeba energie byla udržována na relativně nízké a stabilní úrovni.

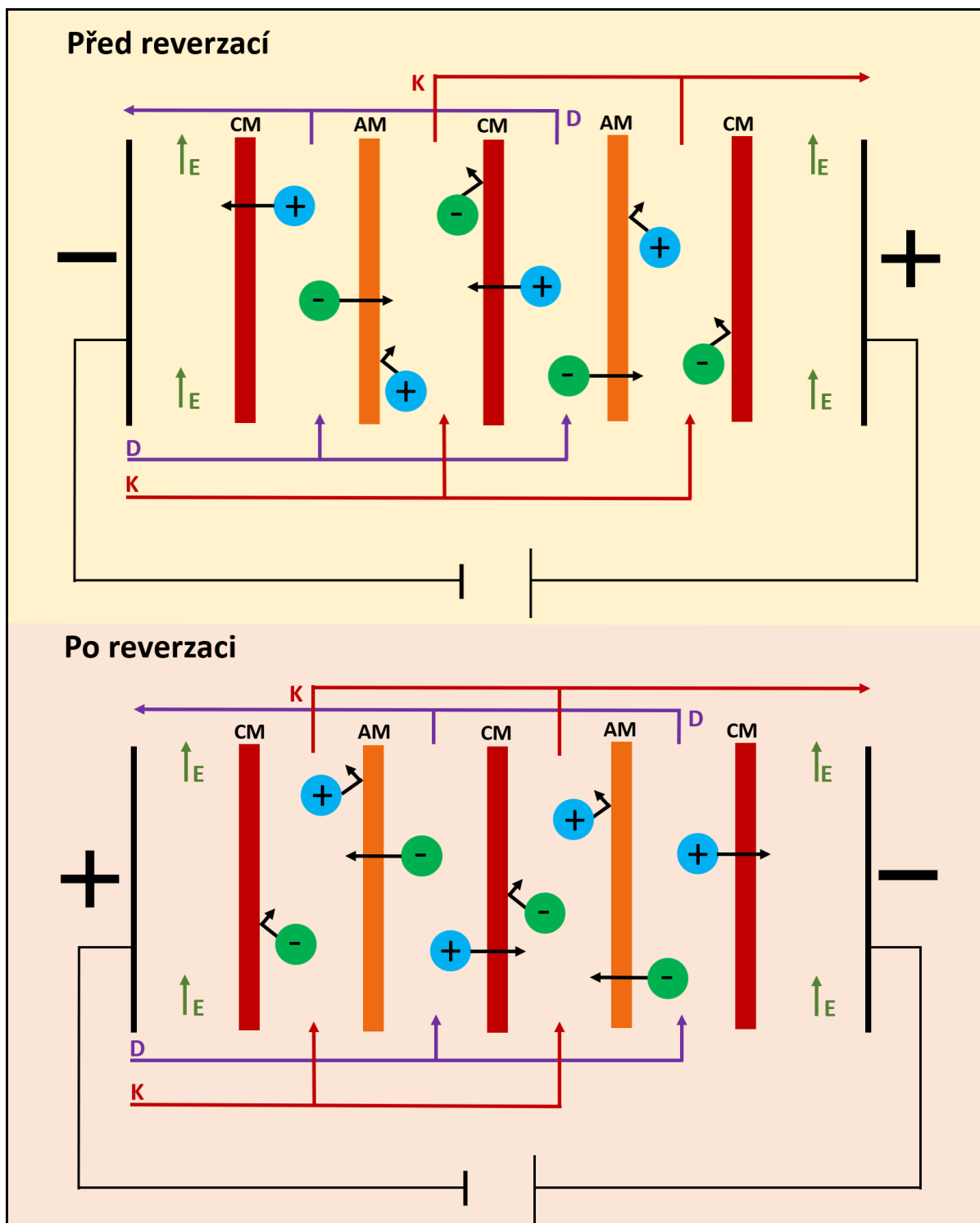
Výkonnost systému ED bývá obvykle hodnocena z hlediska množství separovaných iontů, limitní proudové hustoty, potřebného napětí vloženého na membránovém svazku a tlakové ztráty svazku. Limitní proudová hustota je v systému ED důležitým parametrem. Jedná se o maximální proud připadající na jednotku plochy membrány, při jehož překročení roste strmě vlivem koncentrační polarizace elektrický odpor membránového svazku. Na druhou stranu monitorování tlakové ztráty svazku a vloženého napětí je spojeno s obavami o zvýšenou spotřebu elektrické energie a o čerpací výkon. Koncentrační polarizace je jev, který vzniká na rozhraní iontově výměnné membrány a zpracovávaného roztoku tím, že je koncentrace solných iontů v tzv. mezní vrstvě jiná než v hlavním proudu; vzniká zde koncentrační gradient. Příčinou tohoto jevu je to, že transportní mechanismy (elektrická mobilita, difúze a hydrodynamická konvekce iontů) již nestačí dodávat ionty do hraniční vrstvy v diluátovém okruhu a tím se výrazně zvyšuje odpor této mezní vrstvy, což výrazně snižuje efektivitu procesu. V koncentrátovém proudu naopak při nedostatečném odvodu iontů vzniká v mezní vrstvě vyšší koncentrace iontů, která může způsobovat srážení (scaling) některých látek (Bai et al. 2018). Podle Campione et al. (2018) má koncentrační polarizace značný vliv na efektivitu transportu protiiontů přes membránu, protože se mění elektrický proud. Následně může docházet na odsolovacím povrchu membrány až ke štěpení vody, aby se zmírnil nedostatek vodivých iontů. Proudová hustota je v takovém případě nazývána jako

limitní proudová hustota. Nicméně intenzivní disociace vody generuje velké množství kyseliny a zásady a mění hodnotu pH, což může poškodit ionexové membrány. Proto je důležité zkoumání limitní proudové hustoty a hledání cest ke zvyšování její hodnoty (Bai et al. 2018).

Vysoké koncentrace, které se vytvářejí v koncentrátovém okruhu ED svazku, společně s koncentrační polarizací na membránovém rozhraní mohou vést ke srážení a krystalizaci scalingových sloučenin (jako je uhličitan vápenatý, fluorid vápenatý, síran vápenatý, oxid křemičitý atd.). To se může stát limitujícím pro zvládnutí hladkého a kontinuálního provozu ED roztoků koncentrovaných solí. Minerální sraženiny uvnitř ED jednotky mají nepříznivý vliv na výkon ED, protože způsobují významné a často nevratné zvýšení elektrického a hydraulického odporu, což má za následek vyšší spotřebu energie. V některých případech může scaling (vodní kámen) vytvořený na povrchu nebo uvnitř iontově výměnné membrány omezovat tok tekutiny cirkulačními okruhy a vytvářet tak stagnující oblasti, což má za následek další zvýšení koncentrační polarizace, která zase zvyšuje scaling (Asraf-Snir et al. 2016). V limitním případě může dojít k úplnému znemožnění procesu.

1.2.2.2 Elektrodialýza s reverzací polarity elektrod

V modifikované formě ED, obrácené elektrodialýze (EDR), je polarita elektrod v průběhu procesu periodicky obrácena. Souběžně se změnou polarity se vzájemně prohazují i diluátová a koncentrátová komora. Princip procesu je znázorněn na obrázku 3. Účelem reverzace je minimalizace foulingu (znečištění organickými látkami) a scalingu (srážení anorganických solí) na povrchu membrán (Tong a Elimelech 2016). Nevýhodou je komplikovanější provoz zařízení vyžadující obvykle elektronický řídicí systém a částečná ztráta produktů při přesměřování procesních proudů mezi diluátovou a koncentrátovou komorou.



Obrázek 3 Zjednodušené schéma ED/EDR svazku

Perioda reverzace se pro daný zpracovávaný systém stanovuje experimentálně. Pohybuje se v řádu desítek minut až několika hodin (Novák et al. 2014). Ve studii Korngolda et al. (2009) byla polarita obracena každé 2 hodiny. Ve studii Orena et al. (2010) pak každou hodinu. Asraf-Snir et al. (2016) ve své studii uvádějí, že pro stanovení vhodné periody obracení

polarity by měly být sledovány parametry, jako jsou rozdíly membránového potenciálu a změny pH. Loganathan et al. (2015) studovali hybridní systém RO, EDR a odparky/krytalizátoru, přičemž reverzace polarity probíhala ve 30-45 minutových intervalech v závislosti na odporu svazku. Reverzace byla prováděna vždy, jakmile odpor svazku dosáhl hodnoty 1,2 Ω .

EDR je obvykle určena pro 40% až 90% odsolení odpadních vod, přičemž se v technologickém návrhu nejčastěji počítá s 50% odsolením pro jeden hydraulický a elektrický stupeň a zasolení v rozmezí cca 2000-3000 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Pokud je zasolení vyšší, tak lze požadavek na odsolení splnit zahrnutím dalších hydraulických a elektrických stupňů. EDR je možné aplikovat samostatně nebo i v kombinaci s dalšími membránovými procesy (Novák et al. 2014). Ve výše uvedeném hybridním systému autoři (Loganathan et al. 2015) použili EDR ke zkoncentrování koncentrátu z RO a rovněž na změkčení nástřiku RO (místo klasického změkčování a iontové výměny). Návratnost vody ze systému RO-EDR činila přibližně 77 % vstupní vody a následná nízkoteplotní odparka byla schopna získanou solanku zkoncentrovat až na koncentrát o vodivosti cca 250 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.

1.2.2.3 Elektrodialýza s bipolární membránou

V případě že do procesu ED zařadíme ke klasickým iontově selektivním membránám další, tzv. bipolární membránu (BM), tak hovoříme o elektrodialýze s bipolárními membránami (EDBM). Bipolární membrána obsahuje kationtové i aniontové výměnné skupiny. Obvykle se připravují tak, že jsou klasické kationtové a aniontové selektivní membrány vhodnou technikou (např. laminování) spojeny k sobě, takže výsledná bipolární membrána je tvořena dvěma vrstvami, přičemž každá vrstva obsahuje pouze jeden typ funkčních skupin. Funkce BM je založena na skutečnosti, že v elektrickém poli se tvoří na rozhraní mezi oběma vrstvami vysoké gradienty elektrického potenciálu, což vede až ke štěpení vody na H^+ a OH^- ionty. BM tedy nemají, na rozdíl od klasických iontově selektivních membrán, separační charakter. Vzniklé H^+ a OH^- ionty jsou selektivně transportovány do komor sousedících s BM a zde mění hodnotu pH. Toho se využívá zejména při získávání kyselin a zásad štěpením příslušných solí. Dále lze tímto procesem vyrábět slabé organické kyseliny z příslušných solí a upravovat pH vín, moštů a ovocných džusů. Širšímu využívání procesu EDBM brání především vysoká cena a nižší životnosti bipolárních membrán a nižší odolnost aniontově selektivních částí membrán vůči vysokému pH.

1.2.2.4 Elektrodeionizace

Elektrodeionizace (EDI) je kontinuální hybridní deionizační proces kombinující ED a iontovou výměnu. V podstatě nahrazuje konvenční diskontinuální kolonovou iontovou demineralizaci (tzv. mixbed), při které dochází k postupnému vyčerpávání ionexů, což má za následek nutnost jejich periodické regenerace. Diluátové komory ED jednotky jsou v případě EDI vyplněny směsí kulových zrn silně kyselého katexu a silně zásaditého anexu. Po zavedení stejnosměrného elektrického proudu jsou ionty z nástřiku transportovány membránami do koncentrátového okruhu a současně je část zachytávána uloženými ionexy, které jsou však zároveň kontinuálně vloženým elektrickým napětím regenerovány. Výsledkem je pak možnost získávat diluát o nižší koncentraci než v samotném ED uspořádání. V případě EDI představuje právě lože ionexu s velkou iontovou vodivostí, při nízké vodivosti diluátu, alternativní způsob vedení elektrického proudu v diluátových komorách. Proto EDI slouží k hluboké demineralizaci roztoků o velmi nízké vodivosti, zpravidla permeátů z RO nebo demineralizované vody, které klasická ED již není schopna zpracovávat. Vyprodukovaná velmi čistá voda dosahuje vodivosti pouze $0,055-0,2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a je kontaminovaná jen velmi malým množstvím minerálních látek, které však splňuje požadavky většiny průmyslových aplikací (Novák et al. 2014).

1.2.3 Další membránové procesy

1.2.3.1 Pervaporace

Pervaporace je membránový separační proces, který slouží k dělení kapalných směsí. Princip metody spočívá v částečném vypařování kapalné směsi přes neporézní polymerní membránu, což má za následek vznik plynného permeátu, v tomto případě často označovaného jako pervaporát. Plynný pervaporát je poté odváděn buď proudem nosného plynu, v tom případě hovoříme o tzv. pervaporaci do nosného plynu, nebo zavedením podtlaku na straně permeátu (tzv. vakuová pervaporace). Hnací silou procesu je diference chemických potenciálů na obou stranách membrány. K popisu transportu hmoty pervaporační membránou se nejčastěji používá rozpustnostně-difuzní model. Dělicí funkce membrány je tedy založena na afinitě určité složky/složek kapalné (parní) směsi k membráně. Což má za následek vznik parní fáze, jejíž složení neodpovídá rovnovážnému složení danému systémem kapalina-pára. Porušení rovnováhy umožňuje použít pervaporaci i v případech, kdy klasické destilační techniky selhávají. Využití nachází zejména při dělení azeotropních a tepelně nestálých směsí, látek s blízkými body varu a při odstraňování vody z organických látek (Izák et al. 1999). V průmyslových výrobcích se pervaporace zavádí za účelem intenzifikace procesu výroby,

a to nejčastěji integrací s destilací nebo s určitým krokem chemické výroby. Integrací s reakcemi jako je například esterifikace nabízí možnost posunout rovnováhu odebráním produktů. Tím dojde překonání bodu inhibice reakce, vzhledem k chemické rovnováze, což vede ke zvýšení produkce (Jyoti et al. 2015).

1.2.3.2 Membránová destilace

Membránová destilace je novým a v poslední době velmi se rozvíjejícím procesem, který lze využít k čištění odpadních vod s vysokým obsahem rozpuštěných solí. Jedná se teplotně řízený membránový separační proces. Hnací silou separace je rozdíl tenze par na obou stranách membrány, který je generován teplotním rozdílem nástřikové a destilátové strany membrány. MD využívá hydrofobní mikroporézní membrány. Hydrofobní charakter membrány znemožňuje procházet kapalně vodě membránou v důsledku povrchového napětí. To však neplatí pro vodní páry, které vytvářejí tlakový gradient a procházejí systémem membránových pórů na druhou (chladnější) stranu membrány, kde kondenzují. Na rozdíl od klasické destilace nedochází při tomto procesu ke strhávání kapiček nástřiku generovanou parou. Membrána tedy působí obdobně jako odlučovač kapek v klasických odparech. Zároveň membrána vytváří významně větší mezifázovou stykovou plochu, než je tomu u běžných odparek. Z tohoto pohledu je membránová destilace řazena mezi procesy označované jako membránové kontraktory. Membrány pro MD jsou buď z dutých vláken, nebo ploché, přičemž výběr membrány je velmi důležitý a pro různé aplikace se liší. Jelikož hnací síla separace není, na rozdíl od konvenčních typů destilace, čistě termální, je možné proces vést při mnohem nižších teplotách, běžně 30-60 °C. Poměrně nízká teplota aplikovaná při procesu MD umožňuje využití odpadního tepla z průmyslových výrob, solární a geotermální energie nebo jiného alternativního zdroje tepla. Celková spotřeba energie (viz obrázek 1) při procesu je cca 47,41 kWh·m⁻³ z čehož činí přibližně 48,38 kWh·m⁻³ energie tepelná a elektrická tedy pouze cca 2,03 kWh·m⁻³. Mimo to je MD schopna zpracovávat i roztoky s celkovým obsahem rozpuštěných solí nad 70 g·dm⁻³, tedy nad limitem RO, s přibližně 85% návratností vody (Lentech c1998-2018). Martinetti et al. (2009) popsali laboratorní systém, na zpracování solanky z RO (z brakické vody), ve kterém kombinací FO a MD dosáhli celkové návratnosti vody přes 98 %. Hlavními zabraňujícími faktory pro použití MD v ZLD systémech je relativně nízký tok permeátu, ve srovnání s čistě tlakově řízenými membránovými procesy, koncentrační polarizace, znečištění a ucpávání pórů membrán, vysoká cena modulu a vysoká spotřeba tepelné energie (Lenntech c1998-2018).

1.2.3.3 Membránová krystalizace

Membránová krystalizace (MCr) je proces, který je v základním principu totožný s MD. Avšak s tím rozdílem, že v případě MCr se roztok na straně nástřiku, vlivem kontinuálního odvádění rozpouštědla, zkoncentruje až do přesyceného stavu, což má za následek vyloučení pevné (krystalické) fáze rozpuštěných solí. Výhodou MCr, oproti běžným způsobům krystalizace, je fakt, že umožňuje kontrolovat nukleaci a růst krystalů. Výsledkem je tedy jakýsi kontrolovaný krystalizační proces, který dává možnost regulovat výsledné charakteristiky krystalické fáze. Lze tak ovlivňovat krystalovou strukturu (v případě polymorfních solí), vzhled, tvar a velikost krystalů (možnost generování úzké velikostní škály). Při realizaci ZLD systémů je MCr potencionálně velmi slibnou technologií, protože i vzniklá pevná fáze je v mnoha případech průmyslového odsolování brána jako cenný produkt nebo se odsolování provádí přímo za účelem získání pevné fáze (Drioli et al. 2012). Například Grosjean et al. (2012) uvádí, že produkce lithia z odsolování vody může nahradit až 13 % těžby a stroncia až 90 % těžby z nerostů.

1.2.4 Znečištění membrán a předúprava nástřiku

Znalost různých typů nečistot obsažených v odpadních vodách a jejich dopadu na případné zanášení membrán je důležitou a neodmyslitelnou součástí návrhu membránových odsolovacích zařízení. Je nutné poznamenat, že velký podíl na prevenci znečištění membrán má systém předběžné úpravy nástřiku, ale svou roli hraje rovněž návrh celého systému. Obvykle se uvádí pět základních typů zanášení membrán, na které by měl být systém předběžné úpravy nástřiku zaměřen. Jedná se o znečištění pevnými částicemi, koloidní znečištění, srážení sloučenin balastních iontů na povrchu membrán (scaling) a dále biologické a organické znečištění.

1.2.4.1 Částice a koloidní částice

Znečištění pevnými částicemi se obvykle chápe jako znečištění dané částicemi suspendovanými ve vodě, které jsou mnohdy viditelné pouhým okem. Jedná se o typ znečištění, který lze poměrně snadno odstranit sedimentací, odstředováním, nebo, a to nejčastěji, filtrací. Všechny tyto procesy lze popřípadě intenzifikovat zařazením flokulace nebo koagulace. Pokud by částice nebyly odstraněny, tak by došlo k jejich hromadění na povrchu membrán, popřípadě v distributorech membránových modulů a ke vzniku fyzikální okluze.

Koloidní znečištění souvisí blízce se znečištěním částicemi, které nejsou viditelné v optickém mikroskopu. Může mít částicový charakter, tzv. sol, nebo složitější zesíťovanou strukturu gelu. Koloidní částice jsou z velké části ve vodě dobře dispergované a stabilní. K jejich odstranění je nezbytné použití mikrofiltrace, nebo musí být nejprve destabilizovány flokulací a koagulací a až poté klasicky filtrovány.

1.2.4.2 Biologické a organické znečištění

Při tomto znečištění je povrch membrány a případně i dalších částí zařízení pokryt vrstvou mikroorganismů, které se dále rozmnožují, produkují vedlejší produkty a šíří se v celém odsolovacím systému. Tyto mikroorganismy zpravidla snižují výkon systému, tím že zanášejí membrány. Předcházení biologickému znečištění zahrnuje mnohostranný přístup, jako je zvýšení systémové hygieny, profylaktické membránové čištění, zvýšená předúprava a chemické dávkování biocidů a dispergačních činidel.

Organické znečištění je důsledkem depozice, reakcí a interakcí velkých organických molekul s membránou. V závislosti na selektivitě membránového procesu jsou některé organické molekuly membránou buď zadrženy kvůli své vysoké molekulové hmotnosti, a tudíž přilnou k povrchu membrány, nebo jsou zachyceny uvnitř komplikované struktury aktivní vrstvy membrány. Oba tyto jevy mají za následek snížení přenosu hmoty a proudění membránou. Mezi přírodní organické látky nacházející se v povrchových vodách patří zejména huminové a fulvické kyseliny. V mírně zasolených vodách je možné tyto organické látky aglomerovat koagulací, například okyselením nebo přidávkem vícemocných iontů. Toto je z ekonomického hlediska těžko proveditelné u vysoce zasolených vod, zejména vody mořské. Protože by z důvodu vysoké iontové síly a velkého množství kyselosti byla potřebná velká množství koagulačních činidel (Hethorne a Boysen 2015).

1.2.4.3 Scaling

Tvorba scalingu spočívá ve srážení minerálních sloučenin na povrchu membrán, což má negativní vliv na průběh a efektivitu odsolovacího procesu. K vysrážení těchto sloučenin dojde za podmínek, kdy je překročena rozpustnost dané soli a kinetika je příznivá ke tvorbě sraženiny, popřípadě krystalů. Mezi zvláště nepříjemné druhy znečištění patří sraženiny sloučenin vápníku, hořčíku, barya a stroncia (Loganathan et al. 2015). Existuje mnoho způsobů, kterými lze znečištění membrán anorganickými sloučeninami potlačit, nebo dokonce předcházet. Jedná se například o vedení procesu za podmínek nepřekročení rozpustnosti minerální sloučeniny tvořící scaling, odstranění polyvalentních iontů, rozpouštění sraženin acidifikací a použití antiscalantů (Amjad 1985).

Rautenbach a Habbe (1991) ukázali například, že scalingu síranu vápenatého na povrchu membrán lze zabránit i při vysokém zpětném získávání vody pomocí očkovací techniky, přičemž přesycení je neustále udržováno na nízké úrovni, pomocí sádrových částic, které působí jako krystalizační jádra. Tohoto se dosáhlo integrací krystalizátoru-čističe do smyčky koncentráту ED jednotky. Obdobně Kornogold et al. (2009) použili kombinaci ED a precipitátoru k úpravě koncentráту z RO, který byl přesycen síranem vápenatým. Očkovací částice sádry byly použity pro vysrážení nadbytu síranu vápenatého. Též studii Orena et al. (2010) byla použita kombinace EDR a očkovacího krystalizátoru. Bylo dosaženo 97-98% stupně regenerace.

Použití EDR pro úpravu koncentrovaných roztoků síranu a uhličitanu vápenatého studovali Turek et al. (2006, 2007). Scalingu uvnitř jednotky EDR bylo zabráněno snížením retenčního času na hodnoty nižší, než je doba potřebná k nukleaci síranu vápenatého. V další jejich studii (Turek et al. 2012) byl navržen algoritmus pro predikci scalingu během EDR, založený na stanovení bodu, kdy součet průměrné doby zdržení a druhé odmocniny jeho rozptylu překročí dobu indukce krystalizace. Algoritmus byl shledán úspěšným pro analýzu rizika srážení síranu vápenatého, ale méně úspěšný pro predikci srážení uhličitanu vápenatého. Účinky faktorů jako je morfologie membrány a režim toku na nukleaci a rychlost růstu krystalů, je však třeba ještě důkladně prostudovat. Aby se stanovila maximální perioda mezi obrácením polarity, za účelem prevence scalingu. Navzdory četným studiím v oboru je však komplexní pochopení mechanismů zapojených do tvorby scalingu v ED ještě omezené (Asraf-Snir et al. 2016).

1.2.4.3.1 Antiscalanty

Antiscalanty jsou chemické látky, které se přidávají do odsolovaného roztoku za účelem inhibice nebo prevence vzniku scalingu. Mechanismus působení antiscalantů je založen na komplexním ovlivňování kroků při tvorbě scalingových sloučenin, např. při nukleaci, růstu krystalů, agregaci a podobně (Turek et al. 2017). Mechanismus působení anticalingových sloučenin lze rozdělit do několika základních kategorií (Darton 2000):

- prahová inhibice (substechiometrické množství inhibitoru brání vysrážení soli, která překročila součin rozpustnosti),
- chelatace (např. selektivní oddělení některých látek chelatací s antiscalantem, což je činí nedostupnými pro tvorbu scalingu. Sloučeniny, které tvoří z vysráženého krystalu rozpustnou sůl, jsou známé jako chelatační nebo sekvestrační činidla),

- dispergace (adsorpce antiscalantů na povrch krystalů v suspenzi, za účelem vzniku náboje, přičemž platí, že stejné náboje se navzájem odpuzují),
- modifikace krystalové struktury (sloučeniny ovlivňující obvyklé uspořádání a růst krystalů mají za následek vznik krystalů nepravidelných struktur se sníženou schopností tvorby kompaktních, nepropustných scalingových vrstev).

Komerčně dostupné antiscalanty lze rozdělit do tří hlavních skupin (Turek et al. 2017):

- kondenzované polyfosforečnany,
- polyelektrolyty (jedná se o látky s nízkou molekulovou hmotností a různými negativně nabitými funkčními skupinami, které jsou navázány na povrch polymeru. Může se jednat a homopolymery i kopolymery dvou a více monomerů i karboxylátové polymery).
- organofosfonáty (obvykle představují 2 základní typy-fosfonáty, kde je k atomu uhlíku v organické molekule vázána skupina $P(OH)_2$, druhou skupinu pak tvoří fosfino organické látky s vazbou CPC. Fosfonáty jsou estery a soli kyseliny fosfonové (fosforité).

Fosfonáty se často používají v technologiích úpravy vody jako inhibitory tvorby vodního kamene. Mezi nejčastěji používané antiscalanty na bázi fosfonátů patří AMP/ATMP (aminotri(methylen fosfonová kyselina)), POCA (kyselina fosfonkarboxylová), PBTC (kyselina 2-fosfonbutan-1,2,3-trikarboxylová), HEDP (kyselina 1-hydroxyethyliden-1,1-difosfonová). Na trhu je dostupné i velké množství polymerních antiscalantů, z nichž se nejčastěji jedná o kyselinu polyakrylovou (PAA). Způsob použití polymerů kyseliny akrylové se odvíjí od hodnoty jejich molekulové hmotnosti. V rozmezí M_w 1000-3000 se využívají jako inhibiční antiscalanty, při hodnotách 5000-10000 vykazují vlastnosti látky narušující pravidelné krystalové struktury a v rozmezí 20000-40000 se hojně využívají jako disperzní činidla. Dalším příkladem látky narušující pravidelné krystalové struktury (deformační činidlo) z řad polyelektrolytů je rovněž kyselina polymaleinová (Darton 2000).

Navzdory rozšířenému použití antiscalantů existují i některé nevýhody, které jejich použití limitují. Rozhodující je optimální dávkování antiscalantů. Při nadměrném dávkování se samy antiskalanaty mohou stát zanášeujícími látkami. Taktéž bylo prokázáno, že některé antiscalanty mohou zvýšit potenciál biologického znečištění membrán. Některé antiscalanty mohou dokonce zvýšit rychlost růstu mikroorganismů až desetkrát oproti normálnímu růstu. Dále zbytky kationtových flokulantů používaných pro standardní předběžnou úpravu vody mohou

reagovat s některými typy antiscalantů a vytvářet lepidlo nečistoty. Polyakryláty se mohou v přítomnosti železa a dalších kovových iontů stát znečišťujícími látkami, stejně tak HEDP (1-hydroxyethane-1,1-diphosphonate acid) ztrácí při vysokém pH nebo přítomnosti chlóru své antiscalingové vlastnosti a stává se látkou znečišťující. Použití antiscalantů může být velmi náročné i technologicky pokud se má koncentrovaný solný roztok použít až k výrobě tuhých krystalů, a to zejména je-li vyžadována řízená krystalizace těžko rozpustných solí. Například pokud se sádra a chlorid sodný vyrábějí a fázově oddělují v krystalizátoru a jako napájecí voda pro srážení se používá odsolená mořská voda z reverzní osmózy, tak antiscalanty inhibující srážení sádry sice zlepšují výkon RO, ale zůstávají v retentátu a mají následný negativní vliv na výkon krystalizátoru (Antony et al. 2011).

1.2.4.3.2 Scalingové sloučeniny

Základní scalingové sloučeniny, se kterými se můžeme setkat při realizaci membránových separací, jsou uvedeny v tabulce 3. Jsou zde uvedeny i jejich součiny rozpustnosti K_s , které jsou dány součinem rovnovážných koncentrací (aktivit) iontů v roztoku nad sraženinou, umocněných na stechiometrické koeficienty dané chemické reakce.

Tyto sloučeniny jsou pak podrobněji popsány v příloze A. Kde jsou uvedeny jejich základní vlastnosti jako je zejména rozpustnost ve vodě, popř. i v jiném rozpouštědle. Dále výskyt v přírodě, průmyslová výroba, modifikace, stabilita a jiné charakteristické vlastnosti.

Tabulka 3 Scalingové sloučeniny

Vzorec	Sloučenina	T [°C]	Ks
BaCO ₃	Uhličitan barnatý	25	^a 2,58·10 ⁻⁹
BaF ₂	Fluorid barnatý	25	^a 1,84·10 ⁻⁷
Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	Oktahydrát hydroxidu barnatého	25	^a 2,55·10 ⁻⁴
Ba ₃ (PO ₄) ₂	Fosforečnan barnatý	25	^b 3,40·10 ⁻²³
BaSO ₄	Síran barnatý	25	^a 1,08·10 ⁻¹⁰
BaSO ₃	Sířičitan barnatý	25	^a 5,00·10 ⁻¹⁰
CaCO ₃	Uhličitan vápenatý	25	^a 3,36·10 ⁻¹⁰
CaF ₂	Fluorid vápenatý	25	^a 3,45·10 ⁻¹¹
Ca(OH) ₂	hydroxid vápenatý	25	^a 5,02·10 ⁻⁶
Ca ₃ (PO ₄) ₂	Fosforečnan vápenatý	25	^a 2,07·10 ⁻³³
CaSO ₄	Síran vápenatý	25	^a 4,93·10 ⁻⁵
CaSO ₃ ·2H ₂ O	Dihydrát síranu vápenatého	25	^a 3,14·10 ⁻⁵
CaSO ₄ ·1/2H ₂ O	Hemihydrát siřičitanu vápenatého	25	^a 3,10·10 ⁻⁷
FeCO ₃	Uhličitan železnatý	25	^a 3,13·10 ⁻¹¹
FeF ₂	Fluorid železnatý	25	^a 2,36·10 ⁻⁶
Fe(OH) ₂	Hydroxid železnatý	25	^a 4,87·10 ⁻¹⁷
FeSO ₄	Síran železnatý	25	-
Fe(OH) ₃	Hydroxid železitý	25	^a 2,79·10 ⁻³⁹
FePO ₄ ·2H ₂ O	Dihydrát fosforečnanu železitého	25	^a 9,91·10 ⁻¹⁶
Fe ₂ (SO ₄) ₃	Síran železitý	25	-
MgCO ₃	Uhličitan hořečnatý	25	^a 6,82·10 ⁻⁶
MgCO ₃ ·3H ₂ O	Trihydrát uhličitanu hořečnatého	25	^a 2,38·10 ⁻⁶
MgCO ₃ ·5H ₂ O	Penta hydrát uhličitanu hořečnatého	25	^a 3,79·10 ⁻⁶
MgF ₂	Fluorid hořečnatý	25	^a 5,16·10 ⁻¹¹
Mg(OH) ₂	Hydroxid hořečnatý	25	^a 5,61·10 ⁻¹²
Mg ₃ (PO ₄) ₂	Fosforečnan hořečnatý	25	^a 1,04·10 ⁻²⁴
MgSO ₄	Síran hořečnatý	25	-
MgSO ₃	Sířičitan hořečnatý	25	^a 3,20·10 ⁻³
MnCO ₃	Uhličitan manganatý	25	^b 2,34·10 ⁻¹¹
Mn(OH) ₂	Hydroxid manganatý	25	^b 1,90·10 ⁻¹³
SrCO ₃	Uhličitan strontnatý	25	^a 5,60·10 ⁻¹⁰
SrF ₂	Fluorid strontnatý	25	^a 4,33·10 ⁻⁹
SrSO ₄	Síran strontnatý	25	^a 3,44·10 ⁻⁷
Sr(OH) ₂	Hydroxid strontnatý	25	-

^a**Zdroj:** Haynes a Lide c2011^b**Zdroj:** Lange a Dean 1973

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V rámci experimentální části práce byly realizovány tři druhy experimentů. První část se zabývala studiem vlivu iontového prostředí na srážení uhličitanu hořečnatého. K tomu byly využity klasické kádinkové testy. Další experimenty byly realizovány v jednoduché laboratorní sestavě modelující srážení uhličitanu hořečnatého v koncentrátovém cirkulačním okruhu ED jednotky. Komplexní reverzační ED experimenty pak byly realizovány v laboratorní jednotce P EDR-Z (MemBrain, Česká republika).

2.1 Membrány a zařízení

2.1.1 Membrány

Při experimentech byly použity heterogenní kationtové (CMH-PES) a aniontové (AMH-PES) selektivní membrány RALEX[®] (MEGA a.s., Česká republika). Základní parametry membrán jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4 Základní vlastnosti membrán RALEX[®]

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

^aIEC: iontově výměnná kapacita

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

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

^dKromě silných oxidačních činidel

2.1.2 Elektrodialyzační laboratorní jednotka P EDR-Z

Základní experimenty ED při vysokých koncentracích solí (ED-HC) byly provedeny pomocí elektrodialyzační laboratorní jednotky P EDR-Z (MemBrain, Česká republika). Zapojení zobrazené na obrázku 4 se skládalo ze tří samostatných cirkulačních okruhů s 2 l zásobními nádobami na koncentrátový a diluátový roztok a s 0,25 l zásobní nádobou na elektrodový omývací roztok. Laboratorní ED svazek použitý k experimentům obsahoval 10 párů membrán s celkovou efektivní plochou 0,064 m². Membrány byly periodicky uspořádány v pořadí

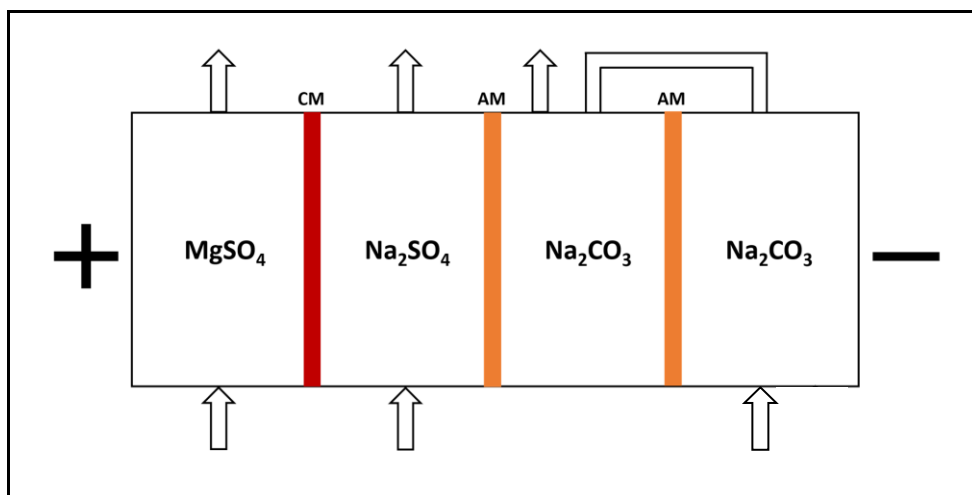
kationtová -aniontová ... - kationtová iontově selektivní membrána (CAC). Celý svazek obsahoval 11 kationtově selektivních a 10 aniontově selektivních membrán. Vodivost a teplota v byly v průběhu experimentů měřeny pomocí elektrod TetraCon 325 (WTW GmbH, Německo) a pH pomocí elektrod SenTix® 41 (WTW GmbH, Německo). Elektrody koncentrátového a diluátového okruhu byly připojeny na multimetr WTW Multi 3420 (WTW GmbH, Německo) a elektrody okruhu elektrodového omývacího roztoku byly připojeny na multimetr WTW Multi 340i (WTW GmbH, Německo).



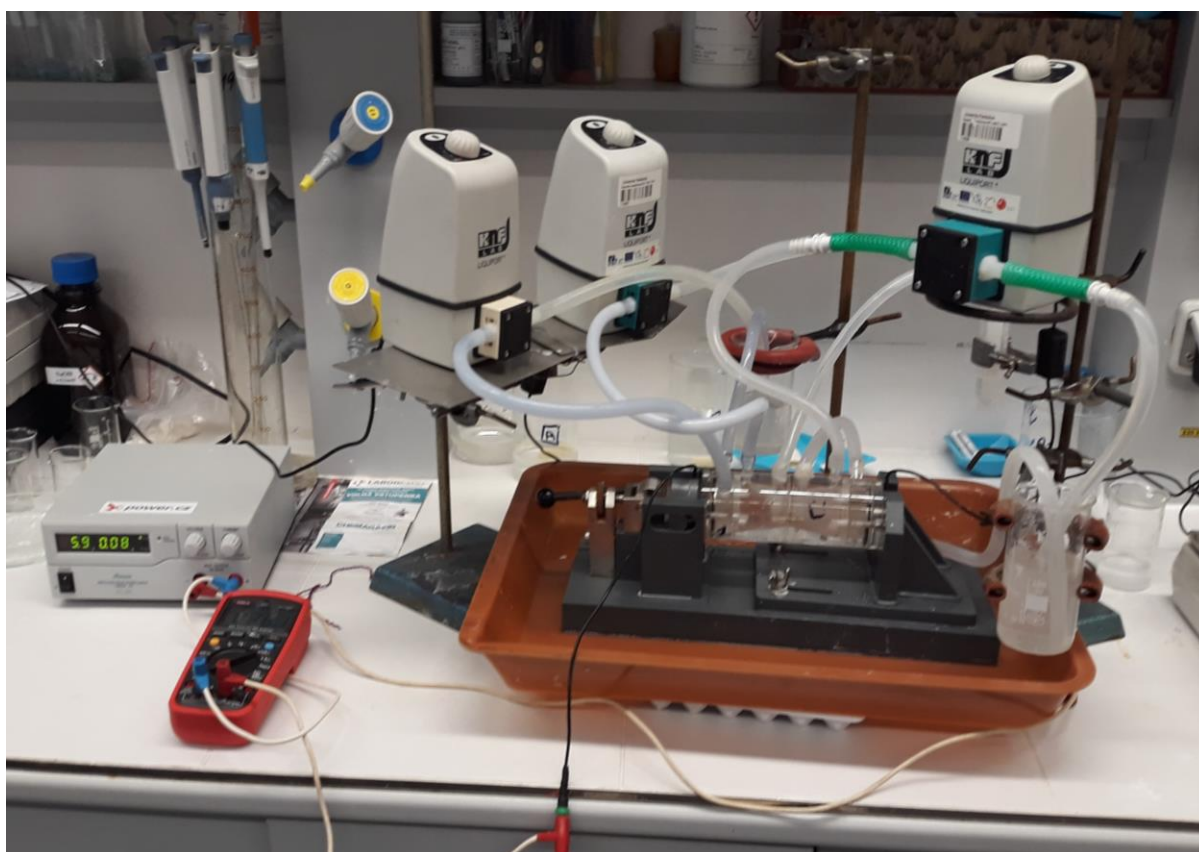
Obrázek 4 Laboratorní elektrodialyzační jednotka P EDR-Z

2.1.3 Experimentální laboratorní sestava

Experimentální laboratorní sestava (viz obrázky 5 a 6) byla navržena jako jednodušší alternativa k laboratornímu ED zařízení sloužící pro monitorování scalingu v koncentrátovém okruhu ED jednotky. Zjednodušené schéma sestavy je znázorněno na obrázku 5.



Obrázek 5 Zapojení okruhů roztoků při studiu srážení MgCO_3 v laboratorní sestavě



Obrázek 6 Experimentální sestava pro predikci srážení sloučenin na povrchu membrán

Sestava se skládala z modulu vyrobeného z průhledného organického skla se třemi samostatnými cirkulačními okruhy vzájemně oddělenými kruhovými iontově selektivními membránami o průměrech 3,7 a 2,5 cm. Opět byly použity iontově selektivní membrány RALEX[®] (MEGA a. s., Česká republika) s polyesterovým nosným skeletem (viz tabulka 4).

Průtok roztoků v cirkulačních smyčkách byl zajišťován pomocí membránových čerpadel. V případě okruhu síranu sodného a okruhu síranu hořečnatého se jednalo o čerpadla KNF LAB LIQUIPORT® NF1.100TT.18RC (KNF Neuberger, Inc., USA) a pro okruh uhličitanu sodného bylo použito čerpadlo typu KNF LAB LIQUIPORT® NF1.300KT.18RC (KNF Neuberger, Inc., USA). Proud byl měřen pomocí multimeru (UNI-T UT139C, Uni-Trend.Technology Co., Ltd., Čína) a pH pomocí pH metru (pH 213, Hanna Instruments, USA).

2.2 Příprava roztoků

Všechny roztoky byly připraveny z chemikálií čistoty pro analýzu (Penta s.r.o., Česká republika). Práškové materiály byly naváženy na laboratorních předvážkách a rozpuštěny v demineralizované vodě (laboratorní rozvod Univerzity Pardubice). Tato voda produkovaná pomocí RO měla vodivost cca $8 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

2.3 Pracovní postupy

2.3.1 Srážecí experimenty v závislosti na koncentraci inertní soli

Cílem těchto experimentů bylo zjištění vlivu koncentrace inertní soli (síranu sodného) na srážecí rovnováhu hořečnatých a uhličitanových iontů. Bylo připraveno celkem 7 roztoků síranu sodného s rozdílnou koncentrací v rozmezí 0 až $150 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Do 50 ml každého připraveného roztoku byly poté pomocí byret, za intenzivního míchání magnetickým míchadlem, přidávány ekvimolárně roztoky uhličitanu sodného (koncentrace $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) a síranu hořečnatého (koncentrace $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$). Jakmile byla v reakční směsi trvale přítomna sraženina, byly zapsány spotřeby přidávaných látek a reakční směsi ponechány 3 dny v klidu, aby se ustanovila rovnováha mezi pevnou a kapalnou fází. Poté byly odebrány vzorky kapalné fáze nad sraženinou, které byly následně podrobeny analýze (ICP, TC) v laboratoři ÚEnChI.

2.3.2 Studium srážení v laboratorní sestavě

Tyto experimenty byly provedeny pomocí zjednodušené laboratorní sestavy (viz obrázky 5 a 6). Do koncentrátového okruhu byl předložen roztok síranu sodného (dvě různé koncentrace $150 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ a $25 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$). Roztok byl zbaven vzduchových bublin a na průhledné zásobní nádrži označeno jeho počáteční množství. Změny objemu roztoku v zásobní nádrži byly poté sledovány po celou dobu experimentů. Do dalších komor byl předložen roztok síranu hořečnatého a roztok uhličitanu sodného, tak jak je znázorněno na obrázku 5. Byla zvolena koncentrace, která odpovídala zhruba hodnotě 90 % rozpustnosti dané soli při $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Koncentrace síranu hořečnatého byla tedy cca $88,5 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ a koncentrace uhličitanu sodného

cca $15,9 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Po vložení napětí byly hořečnaté a uhličitanové ionty transportovány přes membrány do koncentrátového okruhu a po překročení kritického množství se v tomto okruhu srážely. Napětí na zdroji bylo nastavováno individuálně pro každý systém tak, že proud byl na počátku experimentu vždy nastaven na 80 A, napětí odpovídající tomuto proudu pak bylo udržováno konstantní po celou dobu experimentu. Sledované veličiny, tj. napětí, proud a vizuální hodnocení zákalu koncentrátu byly zaznamenávány v pravidelných intervalech. Obvykle se jednalo o každých 5 minut. U delších experimentů byl interval prodloužen až na 15 minut. V průběhu experimentu bylo několikrát kontrolováno i pH všech cirkulujících roztoků. V závěru experimentu byl odebrán vzorek koncentrátu pro stanovení koncentrace hořečnatých a uhličitanových iontů.

2.3.3 Přípravné srážecí experimenty pro EDR

Jednoduché srážecí experimenty byly provedeny s cílem odhadnout koncentrační poměry jednotlivých složek charakterizující počátek srážení sloučenin hořčíku na povrchu membrán v koncentrátovém okruhu EDR zařízení. Bylo připraveno 5 koncentrátových roztoků obsahujících vždy $150 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ síranu sodného, které se lišily koncentrací uhličitanu sodného (v rozmezí od 5 do $20 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$). Do 100 g každého koncentrátového roztoku bylo poté přidáno, za intenzivního míchání magnetickým míchadlem, 40 g transmembránového roztoku, tedy roztoku přecházejícího hypoteticky ze strany diluátu přes membránu na stranu koncentrátu EDR zařízení. Tento roztok obsahoval vždy $40 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ síranu sodného a rovněž $40 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ síranu hořečnatého. Následně byly pozorovány změny v jednotlivých systémech, tj. případný vznik sraženiny a její intenzita. Souběžně byla měřena vodivost a pH reakční směsi. Z naměřených dat byla stanovena koncentrace uhličitanu sodného v koncentrátovém okruhu vhodná pro realizaci následných reverzačních testů

2.3.4 Studium reverzace polarity v EDR svazku

Experimenty byly provedeny ve feed-and-bleed módu EDR zařízení. Vodivost diluátu byla po celou dobu experimentu udržována na konstantní úrovni odpovídající obsahu síranu sodného a síranu hořečnatého v počátečním roztoku, a to přidáváním zásobního roztoku nástřiku. Do koncentrátové části zařízení byl vložen počáteční roztok síranu sodného s přidavkem uhličitanu sodného. Hořečnaté ionty procházely do koncentrátu v průběhu EDR kationtové selektivní membránou. Každý experiment začínal s 1 kg roztoku diluátu, 0,5 kg roztoku koncentrátu a 0,25 kg elektrodového omývacího roztoku. Napětí bylo nastaveno na zdroji stejnosměrného napětí a pomocí regulátoru udržováno tak, aby na celém svazku bylo stále napětí 10 V. To znamená, že svazek pracoval s konstantním napětím 1 V připadajícím na

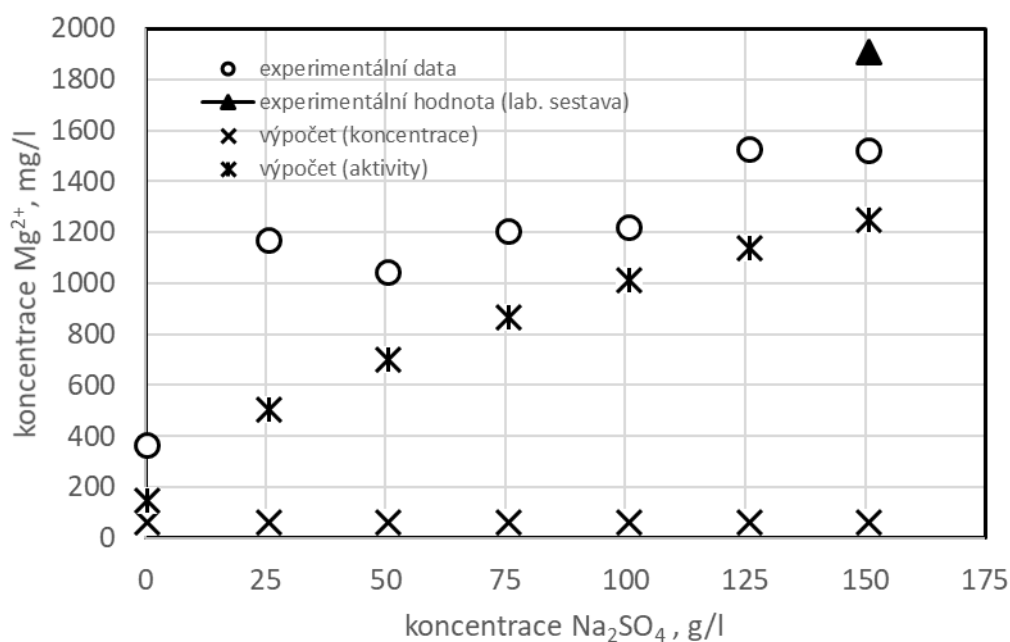
jeden membránový pár. Průtok roztoků v každé cirkulační smyčce byl nastaven na $50 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ a udržován pomocí odstředivých čerpadel. Při nastaveném průtoku svazkem měla lineární rychlost proudění komorou ohraničenou membránami hodnotu $4,3 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Všechny veličiny, tj. napětí, proud, vodivost, pH a teplota byly zaznamenávány každých 5 minut. Základním sledovaným parametrem charakterizujícím míru zanášení svazku byla hodnota proudu procházejícího svazkem. Přehození polarity elektrod na svazku a toků koncentráту a diluátu probíhalo ve vždy stanoveném časovém intervalu pro každý experiment.

3. VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ A JEJICH DISKUZE

Jak vyplývá z Tabulky 3, může se sraženina uhličitanu hořečnatého vyskytovat jako bezvodý produkt, trihydrát nebo pentahydrát. V závislosti na vznikající formě se pohybuje i odpovídající součin rozpustnosti v rozmezí od $2,38\cdot 10^{-6}$ po $6,82\cdot 10^{-6}$. V silně alkalickém prostředí se může navíc přednostně srážet hydroxid hořečnatý se součinem rozpustnosti $5,61\cdot 10^{-12}$. Pro velmi zředěné roztoky, v nichž lze aktivity látek nahradit jejich koncentracemi, lze z definice součinu rozpustnosti snadno určit, že například pro systém, v němž vzniká bezvodá sraženina uhličitanu hořečnatého je koncentrace hořečnatých iontů v nasyceném vodném roztoku rovna hodnotě $63,46 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Jinými slovy, pokud v koncentrátovém cirkulačním okruhu překročí koncentrace hořečnatých iontů při $25 \text{ }^\circ\text{C}$ výše uvedenou hodnotu, začne se v systému vylučovat sraženina uhličitanu hořečnatého, která negativně ovlivní průběh celého ED procesu. Při nasazení ED v ZLD systémech však pracujeme s extrémně vysokou solností zpracovávaných směsí. V těch nelze ztotožnit aktivity látek s jejich koncentracemi. Proto jsou v první části diskutovány výsledky experimentů popisujících vliv přítomnosti inertních solí (zde Na_2SO_4) na srážecí rovnováhu, respektive iontovou sílu, aktivitní koeficient a výslednou koncentraci hořečnatých iontů v roztoku. Další otázkou zůstává, ve kterém místě elektrodialyzační jednotky se sraženina začne přednostně vytvářet, tj. buď na povrchu CM nebo AM membrány, nebo v hlavním proudu, či na povrchu vestaveb a přírodních (odtokových) kanálků membránového svazku a zdali nelze tvorbu sraženiny ovlivnit reverzací polarity membránové jednotky. To bude diskutováno na základě cílených experimentů v další části této kapitoly.

3.1 Vliv solnosti koncentrátu na srážecí rovnováhu

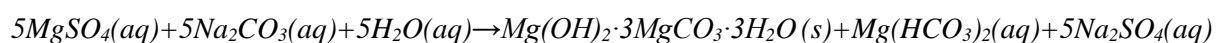
Výsledky „kádinkových“ testů modelujících srážení uhličitanu hořečnatého v závislosti na koncentraci síranu sodného v reakční směsi jsou znázorněny na obrázku 7. Kruhové body odpovídají naměřeným hodnotám koncentrace Mg^{2+} iontů v nasyceném roztoku nad sraženinou uhličitanu. Plný trojúhelník odpovídá experimentální hodnotě koncentrace Mg^{2+} získané při měřeních v laboratorní sestavě (viz kapitola 3.2). Křížky odpovídají teoretické hodnotě za předpokladu, že lze aktivity nahradit koncentracemi.



Obrázek 7 Závislost koncentrace Mg^{2+} iontů na koncentraci Na_2SO_4 v reakční směsi

Z obrázku je zřejmé, že již při koncentraci Na_2SO_4 rovné hodnotě $0,24 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, která odpovídá množství vzniklému při srážecí reakci (žádný přídavek soli), přesahuje experimentálně stanovená hodnota koncentrace Mg^{2+} teoretický předpoklad 5,7krát a nabývá hodnotu $361,9 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Se zvyšující se koncentrací síranu sodného se rozdíl mezi naměřenou a předpokládanou koncentrací dále zvětšuje. Pro koncentraci síranu sodného rovnu $150,9 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ je již naměřená hodnota koncentrace Mg^{2+} iontů 23,9násobkem teoretické hodnoty založené na koncentracích iontů. Proto byla vypočtena iontová síla jednotlivých roztoků, stanoveny aktivní koeficienty iontů a z definice součinu rozpustnosti vypočteny koncentrace Mg^{2+} v roztoku. K výpočtům byl použit kalkulátor firmy Lenntech (c1998-2020b), který vychází ze zjednodušené Debye-Hückelovy rovnice. Iontová síla jednotlivých roztoků se pohybovala od

0,049 až do 3,35 mol·l⁻¹ a odpovídající aktivitní koeficienty nabývaly hodnot v rozmezí od 0,433 do 0,0509. Vypočtené hodnoty koncentrací jsou na obrázku 7 znázorněny jako hvězdičky. Je patrné, že takto vypočtené odhady koncentrací jsou výrazně bližší experimentálně naměřeným hodnotám. Platnost použitého vztahu je však omezena na iontovou sílu $I < 0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. To znamená, že v tomto případě platí pouze pro koncentrace Na₂SO₄ menší než 3,3 g·l⁻¹. V další práci bude nezbytné ověřit platnost dalších, složitějších modelů pro stanovení aktivitních koeficientů. Kromě hořečnatých iontů byly v reakčním roztoku stanoveny i koncentrace anorganického uhlíku, tedy zprostředkovaně koncentrace uhličitanových iontů. Výsledky ukazují, že v roztocích zůstává o 22 % až 51 % uhličitanových iontů více, než odpovídá stechiometrickému poměru v molekule MgCO₃. Je tedy pravděpodobné, že v popisovaných experimentech při srážení vznikl hydratovaný komplex uhličitanu a hydroxidu hořečnatého. Někteří autoři (Wikipedie 2020) navrhuji následující rovnici pro popis tohoto srážecího procesu:

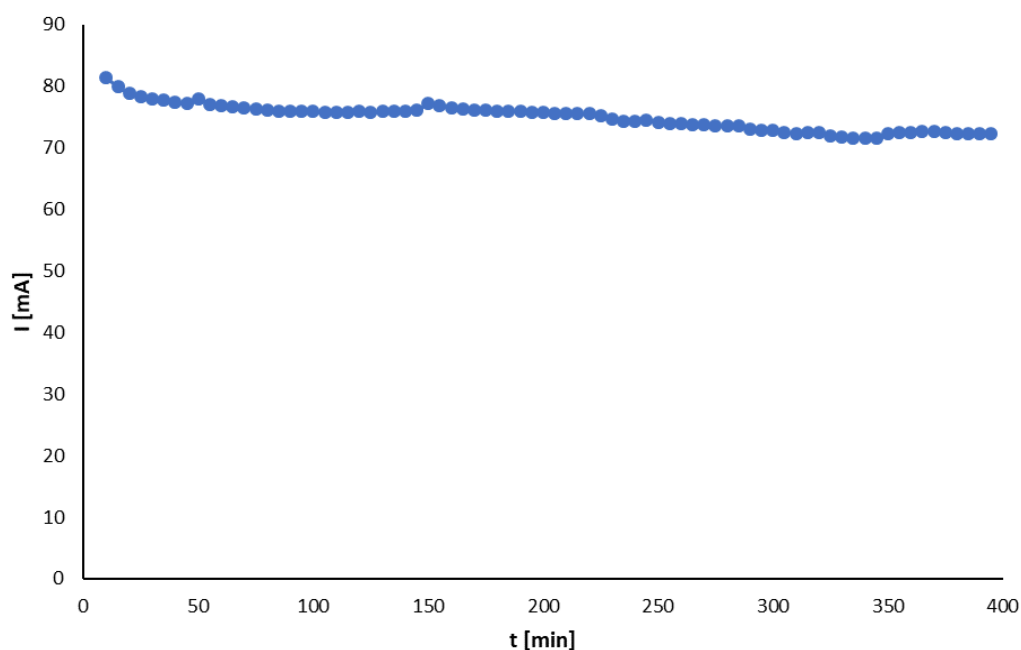


Ověření tohoto reakčního mechanismu bude vyžadovat další cílené experimenty.

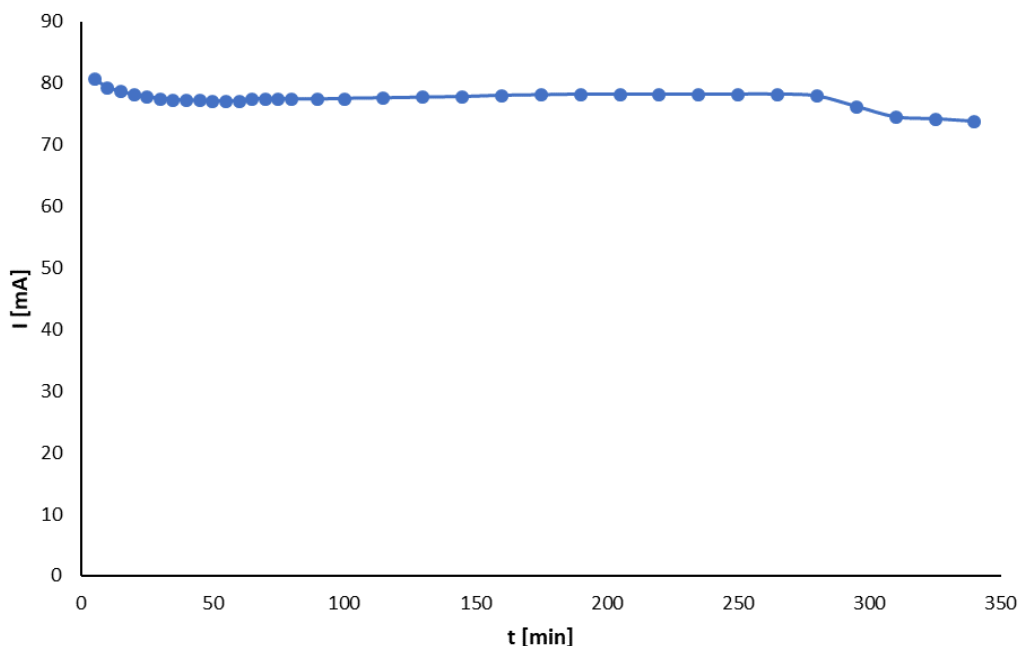
3.2 Studium srážení MgCO₃ v membránové jednotce

Při prvním experimentu v laboratorní sestavě byla použita koncentrace síranu sodného 150 g·kg⁻¹. I po 400 minutách trvání experimentu nebyla patrná žádná známka vzniku hořečnatých precipitátů a procházející proud se držel stále na přibližně stejné úrovni (viz obrázek 8). Z analýzy koncentráту vyplynulo, že koncentrace Mg²⁺ dosáhla 1905 mg·l⁻¹ (trojúhelníkový bod na obrázku 7), tedy hodnotu vyšší, než odpovídala kádinkovým testům. Z toho lze usuzovat, že pomalý přísun hořečnatých i uhličitanových iontů přes membrány do koncentrátového okruhu může ovlivňovat kinetiku srážení, a že se v okruhu může vytvářet přesycený roztok hořečnatých iontů. Proto byla při dalším experimentu použita nižší koncentrace Na₂SO₄ (25 g·kg⁻¹), při které by mělo docházet ke srážení MgCO₃ již při nižších koncentracích hořečnatých a uhličitanových iontů. Po přibližně 280 minutách trvání experimentu byla v cirkulačním okruhu inertního roztoku patrná sraženina, která se záhy rozšířila do celého objemu cirkulačního okruhu inertního roztoku. Vznik takto rozsáhlé sraženiny však nevyvolal rapidní pokles proudu (viz obrázek 9). Je tedy zřejmé, že indikace počátku srážení pomocí změn v proudové hustotě nebyla pro tento systém vhodná. Po rozebrání modulu byla na všech částech zařízení, včetně povrchu membrán, nalezena

nesouvislá vrstva hořčnatých precipitátů. Ukazuje se tedy, že při tomto uspořádání nebylo pozorováno preferenční místo pro srážení. Je třeba poznamenat, že průběh srážení mohl být ovlivněn i použitými cirkulačními membránovými čerpadly, která pulsovala a jejich vlivem mohlo docházet k oddělování precipitátů od povrchu membrán a zařízení. Z toho důvodu byla navržena indikace měřením zákalu roztoku inertní soli. Z časových důvodů však tyto experimenty nebyly realizovány a jsou ponechány na další studium.



Obrázek 8 Experiment s koncentrací síranu sodného jako inertní soli $150 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$



Obrázek 9 Experiment s koncentrací síranu sodného jako inertní soli $25 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$

3.3 Přípravné srážecí experimenty pro EDR

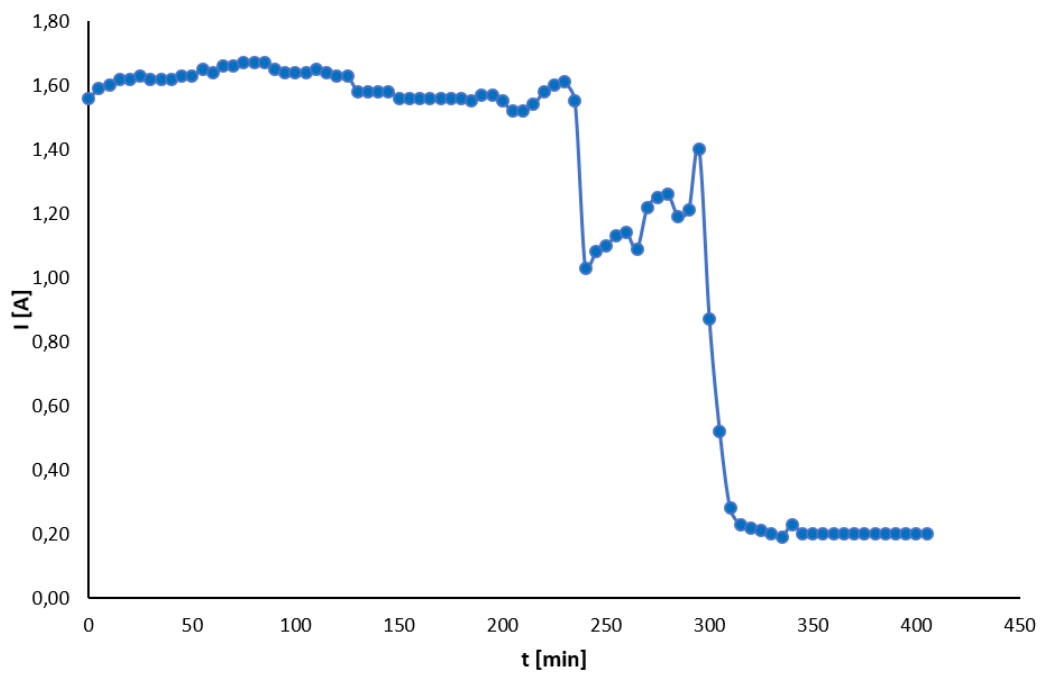
V tabulce 5 jsou uvedeny koncentrace síranu a uhličitanu použité pro jednotlivé srážecí experimenty. V prvních dvou experimentech byl pozorován vznik sraženiny ihned po přidání „hypotetického transmembránového“ roztoku. Ve třetím byl vznik sraženiny pomalejší a velikost vzniklých částic byla zřetelně menší. Produktem čtvrtého srážecího experimentu byl slabě zakalený roztok. V posledním experimentu nebyl pozorován vznik žádné sraženiny. Na základě výsledků těchto experimentů byl jako optimální roztok pro počáteční složení koncentráту při následných ED-HC experimentech, sledán roztok s obsahem uhličitanu sodného $10 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Roztoky s vyšší koncentrací by totiž mohly způsobit intenzivní vznik scalingu na povrchu membrán a rovněž ucpávání kanálů cirkulačních okruhů sraženinami sloučenin hořčíku. Naopak při použití roztoků s nižší koncentrací uhličitanu sodného by nemuselo docházet ke srážení (scalingu) v rozumném časovém horizontu.

Tabulka 5 Výsledky srážecích experimentů pro EDR

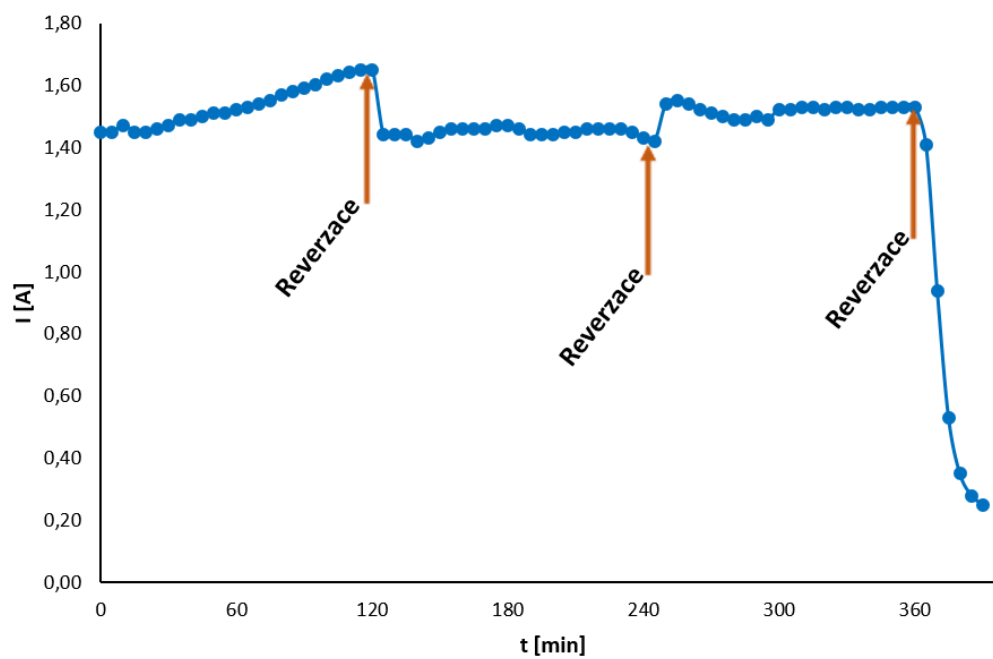
Číslo experimentu	Koncentrace Na ₂ SO ₄ (g·kg ⁻¹)	Koncentrace Na ₂ CO ₃ (g·kg ⁻¹)	Vodivost koncentráту (mS·cm ⁻¹)	Přítomnost sraženiny	Finální pH
1	150	20	110,9	Ano	10,79
2	150	15	110,4	Ano	10,72
3	150	10	108,6	Ano	10,68
4	150	8	105,2	Ano	10,50
5	150	5	104,8	Ne	10,44

3.4 Vliv obracení polarity na průběh elektrodialýzy

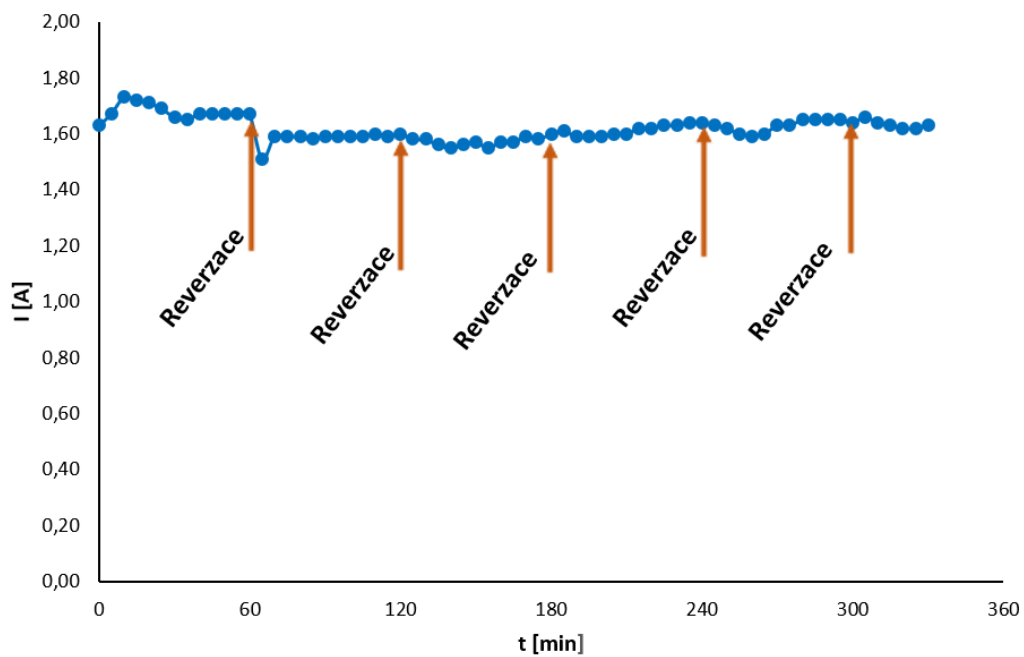
První experiment byl proveden v režimu bez reverzace polarity. Přibližně po 230 minutách experimentu při konstantním napětí byl pozorován rapidní pokles proudu z hodnoty přibližně 1,6 A na hodnotu 1 A. V následujících 60-70 minutách pak proud mírně rostl až na cca 1,4 A, a poté prudce klesl až na 0,2 A (viz obrázek 10). To znamená, že v průběhu experimentu se měnil, a v závěru výrazně vzrostl, odpor membránového svazku. Po ukončení experimentu byl celý svazek rozebrán a na povrchu kationtově selektivních membrán byla nalezena tenká kompaktní vrstvička hořečnatých precipitátů (viz obrázek 14). Proto se při dalších experimentech přistoupilo k reverzaci polarity. Experiment s reverzací polarity každé 2 hodiny byl během prvních dvou cyklů doprovázen relativně malými změnami proudu, téměř v rámci rozsahu experimentálních chyb, avšak po třetí reverzaci došlo k rapidnímu poklesu proudu, a to až na hodnotu téměř 0,2 A, což indikovalo značný nárůst odporu spojený s dříve popsaným membránovým scalingem (viz obrázek 11). Bylo tedy zřejmé, že pro další experiment musí být aplikována kratší perioda obracení polarity, která by zabránila tvorbě scalingové vrstvy. Výsledky experimentů s jednohodinovým intervalem reverzace ukázaly, že tento interval mezi reverzacemi polarity byl dostatečný na udržení hodnoty proudu na přibližně konstantní úrovni (viz obrázek 12) po dobu 5,5 hod. V průběhu experimentu tedy bylo provedeno pět změn polarity, aniž by došlo ke zvýšení odporu membránového svazku. Následně byl tento svazek (použitý v experimentu s reverzací polarity každou hodinu) provozován v režimu bez reverzace polarity. Narušení plynulého průběhu ED, tedy pokles proudu, zde bylo pozorováno v přibližně stejném okamžiku jako v prvním experimentu bez reverzace polarity se svazkem po chemickém čištění (obrázek 13), tedy po cca 250 min.



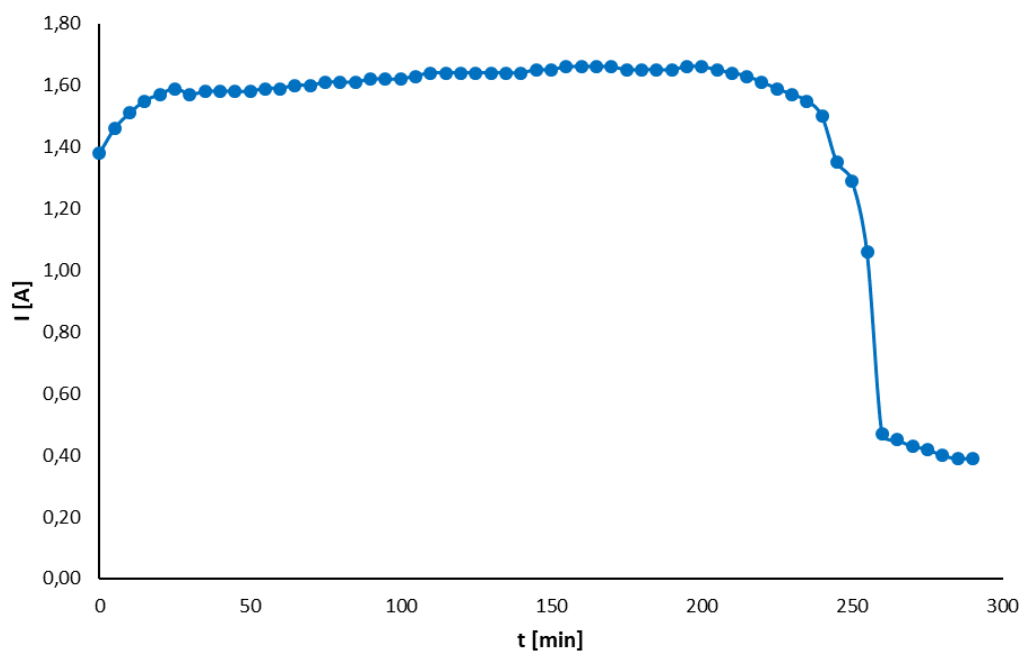
Obrázek 10 Průběh elektrodialýzy bez reverzace polarity se svazkem po chemickém čištění



Obrázek 11 Průběh elektrodialýzy s reverzací polarity ve dvou hodinových intervalech



Obrázek 12 Průběh elektrodialýzy s reverzací polaroty v jednohodinových intervalech



Obrázek 13 Průběh ED bez reverzace polaroty se svazkem nejdříve použitým při 1 hod reverzaci (viz obrázek 12, bez chemického čištění)



Obrázek 14 Rozebraný svazek po prvním experimentu

4. ZÁVĚR

Výsledky provedených srážecích experimentů ukazují, že experimentálně stanovené koncentrace Mg^{2+} jsou několikanásobně vyšší než teoretické koncentrace vypočítané ze součinu rozpustnosti uhličitanu hořečnatého. Navíc se tyto rozdíly mezi naměřenou a předpokládanou koncentrací zvyšují s rostoucí koncentrací přidávaného Na_2SO_4 . Ukazuje se, že pro odhad rovnovážné (srážecí) koncentrace Mg^{2+} v roztocích s vysokou iontovou silou, která je typická pro roztoky zpracovávané v ZLD systémech, je nezbytné vycházet z modelů, které v sobě zahrnují aktivitní koeficienty jednotlivých iontů. Již koncentrace Mg^{2+} iontů stanovené podle zjednodušené Debye-Hückelovy rovnice jsou výrazně bližší experimentálně naměřeným hodnotám. Tuto rovnici lze tedy použít k primárním odhadům koncentrací, při kterých se v koncentrátovém okruhu ED jednotky začnou srážet Mg^{2+} ionty. Další práci je však nezbytné zaměřit na přesnější výpočtové modely. Výsledky experimentů dále ukázaly, že v roztocích zůstalo až o 51 % uhličitanových iontů více, než odpovídá stechiometrickému poměru v molekule $MgCO_3$. Je tedy pravděpodobné, že v popisovaných experimentech při srážení vznikl hydratovaný komplex uhličitanu a hydroxidu hořečnatého.

Výsledky srážecích experimentů $MgCO_3$ v laboratorní sestavě ukazují, že koncentrace Mg^{2+} v koncentrátu dosahuje vyšší hodnoty než hodnota odpovídající kádinkovým experimentům. Diference těchto koncentrací je pravděpodobně zapříčiněna velmi pomalým přísunem Mg^{2+} a CO_3^{2-} přes membránu do koncentrátového okruhu. Navíc každý z iontů přichází do okruhu jinou membránou a z protilehlé strany membránové komory. Může tak docházet k ovlivňování srážecí rovnováhy a vzniku přesyceného roztoku Mg^{2+} iontů. Rovněž nebylo pozorováno žádné preferenční místo, na kterém by v membránovém modulu laboratorní sestavy přednostně docházelo k tvorbě sraženiny. Výsledky navíc jasně ukazují, že indikace počátku tvorby scalingu v laboratorní sestavě procházejícím proudem není příliš vhodná. Proto je další práci nutné zaměřit i na nalezení vhodnější metody identifikace počátku tvorby hořečnatých precipitátů.

Výsledky elektrodialyzačních experimentů za vysokých koncentrací Na_2SO_4 , ukazují, že v případě, kdy je v koncentrátovém okruhu od počátku procesu vysoká koncentrace uhličitanových iontů a limitujícím krokem srážení je tedy přívod hořečnatých iontů kationtově selektivní membránou, tak má zavedení reverzace polarit elektrod do procesu elektrodialýzy pozitivní vliv na předcházení tvorby scalingu hořečnatých precipitátů na povrchu kationtově selektivní membrány. Jako vhodná perioda reverzace polarit elektrod se pro daný systém ukazuje perioda s jednohodinovým intervalem mezi reverzacemi polarit. Tyto výsledky

mohou být zařazeny do procesu návrhu průmyslového ED zařízení. Je však nutné prostudovat další systémy připadající v úvahu při zpracování odpadních vod v ZLD systémech.

LITERATURA

- AL-KARAGHOULI, A.; KAZMERSKI, L. L., 2013. Energy consumption and water production cost of conventional and renewable-energy-powered desalination processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2**, 343–356. ISSN 1364-0321.
- AITAEE, A.; ZARAGOZA, G.; VAN TONNIGEN, H. R., 2014 Comparison between Forward Osmosis-Reverse Osmosis and Reverse Osmosis processes for seawater desalination. *Desalination*. **334**, 50-57. ISSN 0011-9164.
- AMJAD, Z., 1985. Applications of antiscalants to control calcium sulfate scaling in reverse osmosis systems. *Desalination*. **54**, 263-276. ISSN 0011-9164.
- ANTONY, A.; LOW, J. H.; GRAY, S.; CHILDRESS, A. E.; LE-CLECH, P.; LESLIE, G., 2011. Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems: A review. *Journal of Membrane Science*. **383**(1-2), 1-16. ISSN 0376-7388
- ASRAF-SNIR, M.; GILRON, J.; OREN, Y., 2016. Gypsum scaling of anion exchange membranes in electrodialysis. *Journal of Membrane Science*. **520**, 176-186. ISSN 03767388.
- BAI, X.; SANO, Y.; AMAGAI, S.; NAKAYAMA, A., 2018. An experimental study on the performance of an electro-dialysis desalination using hollow cubic assembled porous spacers fabricated by a 3D printer. *Desalination*. **445**,6-14. ISSN 0011-9164.
- BANASIAK, L. J.; KRUTTSCHNITT, T. W.; SCHÄFER, A. I., 2007. Desalination using electrodialysis as a function of voltage and salt concentration. *Desalination*. **205**(1-3), 38-46. ISSN 0011-9164
- BOND, R.; VEERAPANENI, S., 2008. Zeroing in on ZLD Technologies for Inland Desalination. *Journal-American Water Works Association*. **100**(9), 76-89. ISSN 0003-150X.
- BUONOMENNA, M. G., 2013. Membrane processes for a sustainable industrial growth. *RSC Advances*. **3**(17), 5694-5740. ISSN 2046-2069.
- CAMACHO, L.; DUMEE, L.; ZHANG, J.; LI, J.; DUKE, M.; GOMEZ, J.; GRAY, S., 2013. Advances in Membrane Distillation for Water Desalination and Purification Applications. *Water*. **5**(1), 94-196.

- CAMPIONE, A.; GURRERI, L.; CIOFALO, M.; MICALE, G.; TAMBURINI, A.; CIPOLLINA, A., 2018. Electrodialysis for water desalination: A critical assessment of recent developments on process fundamentals, models and applications. *Desalination*. **434**, 121-160. ISSN 0011-9164.
- CATH, T. Y.; CHILDRESS, A. E.; ELIMELECH, M., 2006. Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments. *Journal of Membrane Science*. **281**(1-2), 70-87. ISSN 0376-7388.
- CINGOLANI, D.; EUSEBI, A. L.; BATTISTONI, P., 2017. Osmosis process for leachate treatment in industrial platform: Economic and performances evaluations to zero liquid discharge. *Journal of Environmental Management*. **203**, 782-790. ISSN 0301-4797.
- CZEMP, z.s., 2019. *Strategická výzkumná agenda* [online]. Česká Lípa: Česká membránová platforma [cit. 2020-04-15]. ISBN 978-80-906831-6-7. Dostupné z: http://www.czemp.cz/sites/default/files/0_sva_final_k_tisku-b5.pdf
- ČIČMANEC, P.; HÁJEK, M.; DROBNÁ, H.; FROLICH, K., 2016. *Fyzikální chemie pro bakalářské studium*. Vyd. 1. Pardubice: Univerzita Pardubice, 395 s. ISBN 978-80-7560-244-2.
- DARTON, E.G., 2000. Membrane chemical research: centuries apart. *Desalination*. **132**(1-3), 121-131. ISSN 0011-9164.
- DRIOLI, E.; DI PROFIO, G.; CURCIO, E., 2012. Progress in membrane crystallization. *Current Opinion in Chemical Engineering*. **1**(2), 178-182. ISSN 2211-3398.
- ELIMELECH, M.; PHILLIP, W., 2011. The Future of Seawater Desalination: Energy, Technology, and the Environment. *Science*. **333**(6043), 712-717. ISSN 0036-8075.
- GROSJEAN, C.; MIRANDA, P. H.; PERRIN, M.; POGGI, P., 2012. Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **16**(3), 1735-1744. ISSN 1364-0321
- HAYNES, W. M.; LIDE, D. R., c2011. *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. 92nd ed. Boca Raton: CRC Press. ISBN 978-1-4398-5511-9.

HENTHORNE, L.; BOYSEN, B., 2015. State-of-the-art of reverse osmosis desalination pretreatment. *Desalination*. **356**, 129-139. ISSN 0011-9164.

IZÁK, P., ŠÍPEK, M., HODEK, J., 1999. Aparatura pro pervaporační dělení kapalných směsí plochými polymerními membránami. *Chem. Listy*, **93**.

JYOTI, G.; KESHAV, A.; ANANDKUMAR, J., 2015 Review on Pervaporation: Theory, Membrane Performance, and Application to Intensification of Esterification Reaction. *Journal of Engineering*, **24**. ISSN 2314-4904

KIM, J.; JEONG, K.; PARK, M.; SHON, H.; KIM, J., 2015 Recent Advances in Osmotic Energy Generation via Pressure-Retarded Osmosis (PRO): A Review. *Energies*, **8**(10), 11821-11845.

Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, c2004-2007. 5th ed. Hoboken: John Wiley, 26 sv. ISBN 0-471-48494-6.

KORNGOLD, E, L ARONOV a N DALTROPHE., 2009. Electrodialysis of brine solutions discharged from an RO plant. *Desalination*. 242(1-3), 215-227. ISSN 0011-9164

LANGE, N. A.; DEAN, J., 1973. *A. Lange's handbook of chemistry*. 11th ed. New York: McGraw-Hill. ISBN 0-07-016190-9.

LENNTECH, c1998-2018. *Brine Zero Liquid Discharge (ZLD) Fundamentals and Design: A guide to the basic conceptualization of the ZLD/MLD process design and the relative technologies involved* [online]. [cit. 2020-5-4]. Dostupné z: <https://www.lenntech.com/Data-sheets/ZLD-booklet-for-Lenntech-site-min-L.pdf>

LENNTECH, c1998-2020a. *ZLD Technology map* [online]. [cit. 2020-7-1]. Dostupné z: <https://www.lenntech.com/processes/Brine-Treatment/zld-technology-map.htm>

LENNTECH, c1998-2020b. *Ionic strength, activity coefficient and solubility* [online]. [cit. 2020-7-1]. Dostupné z: <https://www.lenntech.com/calculators/activity/activity-coefficient.htm>

LOGANATHAN, K.; CHELME-AYALA, P.; GAMAL EL-DIN, M., 2015 Treatment of basal water using a hybrid electrodialysis reversal–reverse osmosis system combined with a low-temperature crystallizer for near-zero liquid discharge. *Desalination*. **363**, 92-98. ISSN 00119164.

- LOGANATHAN, K.; CHELME-AYALA, P.; GAMAL EL-DIN, M., 2016. Pilot-scale study on the treatment of basal aquifer water using ultrafiltration, reverse osmosis and evaporation/crystallization to achieve zero-liquid discharge. *Journal of Environmental Management*. **165**, 213-223. ISSN 0301-4797.
- MALEK, P.; ORTIZ, J. M.; SCHULTE-HERBRÜGGEN, H.M.A., 2016. Decentralized desalination of brackish water using an electrodialysis system directly powered by wind energy. *Desalination*. **377**, 54-64. ISSN 0011-9164.
- MARTINETTI, C. R.; CHILDRESS, A. E.; CATH, T. Y., 2009. High recovery of concentrated RO brines using forward osmosis and membrane distillation. *Journal of Membrane Science*. **331**(1-2), 31-39. ISSN 0376-7388.
- MIKULÁŠEK, P. a kol., 2013. *Tlakové membránové procesy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 254 s. ISBN 978-80-7080-862-7.
- NING, R. Y.; TROYER, T. L., 2009. Tandem reverse osmosis process for zero-liquid discharge. *Desalination*. **237**(1-3), 238-242. ISSN 0011-9164.
- NOVÁK, L. ed., 2014. *Elektromembránové procesy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 308 s. ISBN 978-80-7080-865-8
- OREN, Y.; KORNGOLD, E.; DALTROPHE, N. et al., 2010. Pilot studies on high recovery BWRO-EDR for near zero liquid discharge approach. *Desalination*. **261**(3), 321-330. ISSN 0011-9164.
- PATNAIK, P., c2003. *Handbook of Inorganic Chemicals*. McGraw-Hill: New York. ISBN 0-07-049439-8.
- RAUTENBACH, R.; HABBE, R., 1991. Seeding technique for “Zero-Discharge” processes, adaption to electrodialysis. *Desalination*. **84**(1-3), 153-161. ISSN 0011-9164.
- SEIDELL, A., 1953. *Solubilities of inorganic and metal organic compounds: a compitalion of quantitative solubility data from the periodical literature. Volume 1*. 3rd ed. New York: Van Nostrand, 1698 s.
- TONG, T.; ELIMELECH, M., 2016. The Global Rise of Zero Liquid Discharge for Wastewater Management: Drivers, Technologies, and Future Directions. *Environ. Sci. Technol.* **50**. ISSN 0013-936X.

- TUREK, M.; DYDO, D.; WAŚ, J., 2006. Electrodialysis reversal in high CaSO₄ supersaturation mode. *Desalination*. **198**(1-3), 288-294. ISSN 0011-9164.
- TUREK, M.; DYDO, D.; WAŚ, J., 2007. High efficiency electrodialysis reversal of concentrated calcium sulfate and calcium carbonate solutions. *Desalination*. **205**(1-3), 62-66. ISSN 0011-9164.
- TUREK, M.; WAŚ, J.; MITKO, K., 2012. Scaling prediction in electro-dialytic desalination. *Desalination and Water Treatment*. **44**, 255-260; citováno podle Asraf-Snir et al. 2016.
- TUREK, M.; MITKO, K.; PIOTROWSKI, K.; DYDO, P.; LASKOWSKA, E.; JAKÓBIK-KOLON, A., 2017. Prospects for high water recovery membrane desalination. *Desalination*. **401**, 180-189. ISSN 0011-9164.
- Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, c2011. 7th, completely rev. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 40 sv. ISBN 978-3-527-32943-4.
- VELENTURF, A. P. M.; ARCHER, S. A.; GOMES, H. I.; CHRISTGEN, B.; LAG-BROTONS, A. J.; PURNELL, P., 2019. Circular economy and the matter of integrated resources. *Science of the Total Environment*. **689**, 963-969. ISSN 0048-9697.
- WIKIPEDIA, 2020. *Magnesium carbonate* [online]. [cit. 2020-5-4]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Magnesium_carbonate
- XU, T.; HUANG, Ch., 2008. Electrodialysis-based separation technologies: A critical review. *AIChE Journal*. **54**(12), 3147-3159. ISSN 0001-1541
- YAQUB, M.; LEE, W., 2019. Zero-liquid discharge (ZLD) technology for resource recovery from wastewater: A review. *Science of the Total Environment*. **681**, 551-563. ISSN 0048-9697.

PŘÍLOHY

Příloha A-Scalingové sloučeniny