

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2020

Martin Chejn

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko – technologická

Využití elektrodialýzy v „Zero Liquid Discharge“ procesech

Martin Chejn

Diplomová práce

2020

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

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

Jméno a příjmení: **Bc. Martin Chejn**
Osobní číslo: **C18512**
Studijní program: **N2807 Chemické a procesní inženýrství**
Studijní obor: **Chemické inženýrství**
Téma práce: **Využití elektrodialýzy v „zero liquid discharge“ procesech**
Zadávající katedra: **Ústav environmentálního a chemického inženýrství**

Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši v oblasti využití elektrodialýzy v ZLD (zero liquid discharge) technologiích (technologie s nulovými kapalnými odpady) a jejímu spojení s dalšími procesy (reverzní osmóza, odparky apod.). Specifikujte hlavní faktory ovlivňující proces ED; pozornost věnujte především zanášení membrán špatně rozpustnými solemi (scaling) a metodám, které slouží k jeho potlačení.
2. Na základě literární rešerše vyberte vhodné špatně rozpustné soli pro zkoušky zanášení membrán. Navrhněte laboratorní zařízení a metodiku zkoušek. Ověřte vliv dostupných antiscalantů na proces zanášení.
3. Výsledky experimentů vhodným způsobem zpracujte a proveďte jejich diskusi.
4. Diplomovou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 9/2012 „Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní jednotnou formální úpravu“ v platném znění

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

Seznam doporučené literatury:

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

Datum zadání diplomové práce: **5. února 2020**
Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 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 26. 6. 2020

Martin Chejn

PODĚKOVÁNÍ

Zde bych chtěl poděkovat panu doc. Ing. Petru Dolečkovi, CSc., za odborné vedení, pomoc a vstřícnost-při zpracování této diplomové práce. Dále bych chtěl také poděkovat paní Ing. Heleně Bendové, Ph.D. a paní Dagmar Kopicové za analytickou práci a čas při ověřování výsledků.

ANOTACE

Tato diplomová práce se zabývá zpracováním literární rešerše v oblasti využití elektrodialýzy jako součásti technologie ZLD. Je zde věnována pozornost na dopad odpadů během čištění těchto odpadních vod. Dále je zde prověřena schopnost funkce chloridu sodného jako antiscalant.

Součástí experimentálního měření bylo proměření modelových roztoků chloridu sodného obsahující rozpuštěný CaSO_4 . Tato část práce probíhala na laboratorní cele a poté byla přiveдена na elektrodialyzační jednotku. Součástí těchto experimentů byly doplňující pokusy stanovení rozpustnosti CaSO_4 v roztocích s různou koncentrací NaCl .

KLÍČOVÁ SLOVA

Elektrodialýza, elektromembránové procesy, zero liquid discharge, antiscalant, síran sodný, chlorid vápenatý, chlorid sodný

TITLE

Use of electrodialysis in "zero liquid discharge" processes

ANNOTATION

This diploma thesis deals with the processing of literary research in the use of electrodialysis as part of ZLD technology. Attention is paid to the impact of waste during the treatment of this wastewater. Furthermore, the ability of sodium chloride to function as an antiscalant is tested here.

Part of the experimental measurement was the measurement of model solutions of sodium chloride containing dissolved CaSO_4 . This part of the work took place in a laboratory cell and was then brought to the electrodialysis unit. These experiments included additional experiments to determine the solubility of CaSO_4 in solutions with different concentrations of NaCl .

KEYWORDS

Electrodialysis, electromembrane processes, zero liquid discharge, antiscalant, sodium sulfate, calcium chloride, sodium chloride

OBSAH

ÚVOD.....	13
1 Zero liquid discharge – ZLD.....	14
1.1 Důležitost procesu ZLD	14
1.2 Environmentální dopad ZLD	15
2 Elektromembránové procesy	16
2.1 Základní pojmy a zákonitosti elektrochemie	17
2.2 Základní princip elektrodialýzy	19
2.3 Prvky elektrodialýzy	22
2.3.1 Membránové svazky	22
2.3.2 Membrány	23
2.3.3 Spacery	24
2.3.4 Elektrody	25
2.3.5 Přenos hmoty při elektrodialýze	25
2.3.6 Transportní a přenosové číslo	26
2.4 Výkonové parametry elektrodialýzy	26
2.5 Antiscalanty	27
2.5.1 Funkce antiscalantu	28
2.5.2 Mechanismy antiscalantů	29
3 Experimentální část	31
3.1 Popis zařízení elektrodialyzační jednotky	31
3.1.1 Elektrodialyzační jednotka série P s automatickou regulací EDR-Z.....	31
3.1.2 Membránový modul – vlastnosti a sestavení	33
3.1.3 Obsluha zařízení - ovládání	34
3.1.4 Zprovoznění elektrodialyzéru	35
3.1.5 Použité přístroje a zařízení	36
3.1.6 Použité chemikálie a roztoky	36
3.1.7 Solný test.....	37
3.2 Popis zařízení – Laboratorní cela.....	38
3.2.1 Membrány	39
3.2.2 Uvedení membránové cely do provozu	39

3.2.3	Obsluha zařízení	39
3.2.4	Použité přístroje a zařízení.....	39
3.2.5	Použité chemikálie a roztoky	40
3.2.6	Analýza experimentů	40
3.3	Ověřovací srážecí pokusy	40
4	Výsledky a diskuze.....	41
4.1.1	Kalibrace čerpadel	41
4.1.2	CaSO ₄ – Experiment 1 (laboratorní cela)	41
4.1.3	CaSO ₄ – Experiment 2 (laboratorní cela)	44
4.1.4	CaSO ₄ – Experiment 3 (elektrodialyzér)	45
4.1.5	CaSO ₄ – Experiment 4 (elektrodialyzér)	48
4.1.6	CaSO ₄ – Experiment 5 (elektrodialyzér)	50
4.1.7	CaSO ₄ – Experiment 6 (elektrodialyzér)	53
4.1.8	CaSO ₄ – Experiment 7 (elektrodialyzér)	55
4.1.9	CaSO ₄ – Experiment 8 (elektrodialyzér)	57
4.1.10	Vliv iontové síly na rozpustnost sraženiny CaSO ₄	60
	ZÁVĚR	64
	POUŽITÁ LITERATURA.....	66
	PŘÍLOHY.....	71

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 - Schématické znázornění procesu ZLD [2]	15
Obrázek 2 - Elektrodialýza - schématické znázornění separačního procesu [9].....	20
Obrázek 3 - Grafické znázornění transportu hmoty (upraveno) [6].....	21
Obrázek 4 - Separátor – spacer (vlastní fotografie)	25
Obrázek 5 - Schématické zobrazení využití antiscalantu v procesu [13].....	28
Obrázek 6 - Grafické znázornění elektrodialyzéru [16].....	32
Obrázek 7 - Postup skládání modulu [17].....	34
Obrázek 8 - Zobrazení předního panelu elektrodialyzéru [16]	35
Obrázek 9 - Schématické zobrazení laboratorní cely.....	38

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 - Popis funkcí předního panelu elektrodialyzéru	35
Tabulka 2 - Podmínky pro splnění solného testu	37
Tabulka 3 - Rozpis koncentrací jednotlivých roztoků	40
Tabulka 4 - Experiment 1 - Roztoky	41
Tabulka 5 – Experiment 2 - Roztoky	44
Tabulka 6 - Experiment 3 - Roztoky	45
Tabulka 7 - Experiment 3 - Výsledky solného testu	47
Tabulka 8 – Experiment 4 - Roztoky	48
Tabulka 9 - Experiment 4 - Výsledky solného testu	50
Tabulka 10 - Experiment 5 - Roztoky	50
Tabulka 11 - Experiment 5 - Výsledky solného testu	52
Tabulka 12 - Experiment 6 - Roztoky	53
Tabulka 13 - Experiment 6 - Výsledky solného testu	55
Tabulka 14 - Experiment 7 - Roztoky	55
Tabulka 15 - Experiment 7 - Výsledky solného testu	57
Tabulka 16 - Experiment 8 - Roztoky	58
Tabulka 17 - Experiment 8 - Výsledky solného testu	60
Tabulka 18 - Vliv iontové síly - Experiment 1	61
Tabulka 19 - Vliv iontové síly - Experiment 2	61

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 - závislost vodivosti diluátu a koncentrátu v čase.....	38
Graf 2 - Kalibrace čerpadla	41
Graf 3 - Experiment 1 - Změna proudu v čase.....	42
Graf 4 - Experiment 1 - Změna vodivosti v čase	43
Graf 5 - Experiment 2 - Změna proudu v čase.....	44
Graf 6 - Experiment 3 - Změna vodivosti v čase	46
Graf 7 - Experiment 3 - Změna proudu a napětí na elektrodách v čase.....	46
Graf 8 - Experiment 3 - Změna teploty v čase	47
Graf 9 - Experiment 4 - Změna vodivosti v čase	48
Graf 10 - Experiment 4 - Změna proudu a napětí na elektrodách v čase.....	49
Graf 11 - Experiment 4 - Změna teploty v čase	49
Graf 12 - Experiment 5 - Změna vodivosti v čase	51
Graf 13 - Experiment 5 - Změna proudu a napětí na elektrodách v čase.....	51
Graf 14 - Experiment 5 - Změna teploty v čase	52
Graf 15 - Experiment 6 - Změna vodivosti v čase	53
Graf 16 - Experiment 6 - Změna proudu a napětí na elektrodách v čase.....	54
Graf 17 - Experiment 6 - Změna teploty v čase	54
Graf 18 - Experiment 7 - Změna vodivosti v čase	56
Graf 19 - Experiment 7 - Změna proudu a napětí na elektrodách v čase.....	56
Graf 20 - Experiment 7 - Změna teploty v čase	57
Graf 21 - Experiment 8 - Změna vodivosti v čase	58
Graf 22 - Experiment 8 - Změna proudu a napětí na elektrodách v čase.....	59
Graf 23 - Experiment 8 - Změna teploty v čase	59
Graf 24 - Závislost rozpustnosti CaSO_4 na iontové síle (model vs. experiment)	62

SEZNAM SYMBOLŮ

Značení	Veličina	Jednotka
a	Aktivita	-
C	Koncentrace	mol l^{-1}
e	elementární náboj	$1,602176 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
E	měrná spotřeba energie	Wh kg^{-1}
F	Faradayova konstanta	96485 C mol^{-1}
i	iontová síla	J mol^{-1}
I	elektrický proud	A
J	intenzita hmotnostního toku solí	$\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
K_{sp}	termodynamický součin rozpustnosti (součin aktivit)	-
l	délka efektivní části membrány	m
m	mobilita iontů v membráně	$\text{m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
M	molární hmotnost	g mol^{-1}
m_0	hmotnost roztoku na začátku testu	kg
m_k	hmotnost roztoku po ukončení testu	kg
n	látkové množství	mol
N	počet membránových párů	-
N_a	počet částic v jednotkovém látkovém množství	$6,022140 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Q	prošlý elektrický náboj	C
R	univerzální plynová konstanta	$\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
t	Čas	s
T	absolutní teplota	K
t_i	přenosové číslo i-tého iontu	-

T_i	transportní číslo i-tého iontu	-
U	elektrické napětí	V
ν_k	stechiometrický koeficient kationtu	-
w	šířka efektivní části membrány	m
w_0	koncentrace roztoku na začátku testu	kg kg ⁻¹
w_k	koncentrace roztoku po ukončení testu	kg kg ⁻¹
Δm_t	hmotnost transportovaných solí	kg
Δt	doba testu	s
γ	střední aktivitní koeficient	-
φ	elektrický potenciál	V
η	elektrochemický potenciál	J mol ⁻¹

ÚVOD

Nedostatek sladké vody hlavně během letních měsíců se stává aktuálním tématem každého roku. Vlivem tohoto nedostatku dochází k půdní degradaci a snížení ekologické stability. Spotřeba pitné a nezávadné vody každým rokem neustále stoupá a voda se stává drahým zdrojem pro průmysl a domácnost. Vlivem průmyslového rozvoje dochází k značné spotřebě těchto vod a vzniku velkého množství průmyslových odpadních vod, které jsou vypouštěny zpět do recipientu. Cílem vodního hospodářství je vynalézat takové postupy, které by eliminovali takto nadměrné užití vod a snížili dopad odběru vod z toků.

Slibným procesem se stává technologie ZLD, neboli Zero Liquid Discharge. Tato technologie nabízí postup, díky kterému lze zpracovávat veškerý kapalný odpad ze systému. Záměrem této technologie je převést odpad vznikající v systému na produktovou vodu a pevný odpad. Tato voda není vypouštěna zpět do recipientu jako u běžných technologií, ale je vracena zpět do okruhu. ZLD má však své omezení, ale největším problémem je zanášení membrán. Při aplikaci této metody vznikají dva proudy, a to diluát a koncentrát. Vlivem koncentrace iontů v proudě koncentrátu dochází k přesycení roztoku a může dojít k vykrystalizování na povrchu membrány nebo v objemu roztoku.

Cílem práce bylo nalézt koncentraci soli, který už fungovala jako antiscalant a posouvala vysrážení CaSO_4 do mezí koncentrace, kam se reálně nepřiblížíme. Během experimentů byla sledována vodivost, pH, teplota, proud a napětí v zařízení jako hlavní charakteristiky měření.

1 ZERO LIQUID DISCHARGE – ZLD

Název Zero Liquid Discharge (ZLD), v češtině volně přeložený jako nulové kapalné odpady, je proces určený ke zpracování veškerého kapalného odpadu ze systému. Hlavním záměrem ZLD je ekonomicky redukovat odpadní vody a zároveň produkovat čistou vodu, která má potenciál být použita opět v systému, popřípadě v jiných aplikacích. Příkladem lze uvést zavlažování polí, použití jako chladicí voda nebo jako užitková voda na zahradách. Výhodou tohoto systému je fakt, že využívá pokročilé technologie čištění odpadních vod a poradí si s většinou odpadních vod vypouštěných do recipientů [1, 3].

Díky technologii ZLD dochází k:

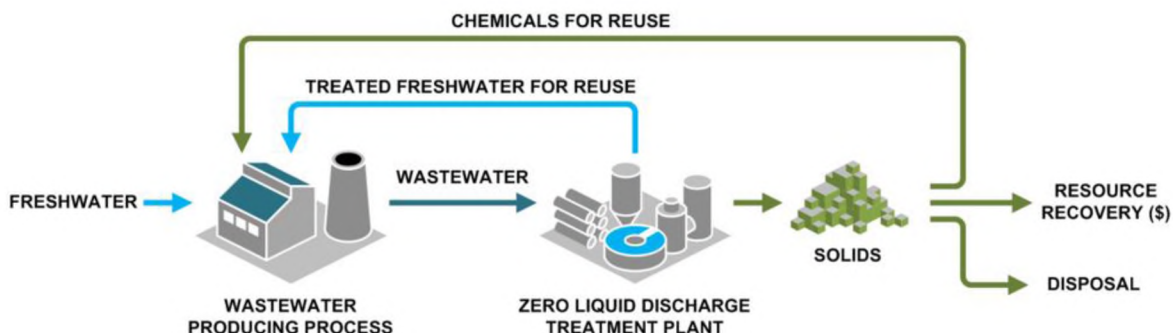
- Dodržování nařízení a schopnosti plnit limity
- Dosažení vyššího procentuálního využití vody
- Dochází k získávání solí, které jsou drahou komoditou v odpadních vodách. Příkladem je síran draselný, hydroxid sodný, síran sodný a lithium
- K vzniku pevného odpadu, který je lépe zpracovatelný [1]

1.1 Důležitost procesu ZLD

Nedostatek sladké vody, jedna z nejdůležitějších globálních výzev naší doby, představuje hlavní hrozbu pro hospodářský růst a zdraví ekosystémů. Výzva zajistit přiměřeně čistou a bezpečnou pitnou vodu je dále komplikována změnou klimatu. Obecně dochází ke značné spotřebě velkého množství vod a tím pádem vzniká i nepředstavitelné množství odpadních vod, které se často hromadí a čistí v čističkách. Při nedostatečném čištění způsobí vypouštění odpadních vod do vodního prostředí vážné znečištění, které má nepříznivý dopad na vodní ekosystémy a veřejné zdraví [3]. Opakovaným použitím již není odpadní voda považována za „čistý odpad“, který potenciálně poškozuje životní prostředí, ale spíše za další zdroj, který lze využít k dosažení udržitelnosti vody [2].

Technologie ZLD je ambiciózní technologií na hospodaření s odpadními vodami, která určuje, kolik vody lze regenerovat a využít ji například při dalším cyklu v jiném systému. Využívání ZLD se však obecně vyznačuje vysokou spotřebou elektrické energie a vysokými náklady [20].

Výsledkem je, že ZLD se již dlouho považuje za životaschopnou technologii. V posledních letech se většího uznání dvojího problému nedostatku vody a znečištění vodního prostředí oživil globální zájem o ZLD [2].



Obrázek 1 - Schématické znázornění procesu ZLD [2]

1.2 Environmentální dopad ZLD

I přes hlavní cíl metody ZLD snížit znečištění vod a zlepšit udržitelnost vod na území, aplikace ZLD také nese velká rizika z pohledu vzniku velkého množství tuhého odpadu. Tuhé odpady vznikají v odpařovacích jezírkách, což může mít negativní dopad na volně žijící zvěř případně na riziko úniku při přírodních katastrofách. Jelikož dochází ke kumulaci odpadu, může vlivem dešťů dojít k vyluhování chemikálií do podzemních vod. Je proto vyžadován neustálý monitoring těchto skladovacích míst [18, 23].

Dále procesy spojené s ZLD mají velkou spotřebu energie, což vede k výrazným emisím skleníkových plynů. Většinou tyto plyny vznikají předúpravou nástríku. Můžeme zde uvést příklad okyselení a následné odplynění, které vede k uvolňování oxidu uhličitého do atmosféry. Začleněním technologie s vyšší energetickou účinností jako je například reverzní osmóza výrazně snižuje emise skleníkových plynů [20].

Pokrokem dále vznikají technologie, které dovolují používat obnovitelné zdroje energií, jako je odpadní teplo, sluneční energie nebo geotermální energie [4].

Rostoucí trend urbanizace a industrializace vytváří celosvětový tlak na sladkovodní zdroje. Jedná se o jednu z největších globálních výzev, která způsobuje závažné ohrožení kvality vody, bezpečnosti, ekosystémů a hospodářského růstu. Sladká voda je v průmyslu široce využívána a výsledkem je vznik značného množství odpadní vody. Pokud jsou odpadní vody vypouštěny do vodních toků bez dostatečného čištění, mohou způsobit vážnou kontaminaci [21].

Od průmyslových odvětví se vyžaduje, aby přijaly udržitelné strategie vodního hospodářství. Dále aby došlo k snížení produkce odpadních vod a minimalizaci kontaminace vodních toků. V současné době se znovupoužití průmyslových odpadních vod stalo v důsledku stále rostoucí poptávky po vodě velmi aktivní oblastí výzkumu [23].

Obnovení vodních zdrojů technologií ZLD přináší cenné řešení problému vodního hospodářství průmyslových odpadních vod. Technologie ZLD využívá uzavřený vodní cyklus, takže žádná voda není vypouštěna ze systému. To může eliminovat riziko kontaminace vody vypouštěním odpadních vod a také maximalizovat účinnost využití těchto vod.

V poslední době se technologie ZLD stává více atraktivní kvůli vážnému nedostatku vody a kontaminaci vodního prostředí. Kromě toho přísná politika regulace životního prostředí, zvyšující se hodnota sladké vody a rostoucí náklady na odstraňování odpadních vod jsou hnací silou, aby se ZLD stal cenným prostředkem čištění průmyslových odpadních vod.

Technologie ZLD se využívá ve spojení s tepelnými procesy. Tento způsob je ovšem velmi energeticky náročným, tak se především využívá spojení s membránovými, popřípadě s elektro-membránovými technologiemi. Využívá se například začlenění reverzní osmózy. Přestože začlenění technologie RO může zlepšit energetickou efektivnost oproti tepelně poháněným systémům ZLD, je použitelná pouze pro napájecí vody s omezeným rozsahem koncentrace solí. V poslední době se jako alternativní technologie ZLD objevily techniky koncentrace solí, včetně membránové destilace, přímé osmózy a elektrodialýzy [5].

2 ELEKTROMEMBRÁNOVÉ PROCESY

Elektromembránové procesy jsou velkou skupinou patřící do membránových procesů. Hlavním principem této metody je, že hnací silou je gradient elektrického potenciálu. Samotný proces je aplikován na membránách, které jsou nejčastěji iontově výměnné nebo bipolární. Podle charakteru membrány můžeme proces rozdělit na:

- Elektromembránové separační procesy
- Elektromembránové syntézní procesy
- Elektromembránové systémy pro konverzi energie

Elektromembránové separační procesy, jak vyplývá z názvu, mají za úkol separaci záporně nabitých částic od kladně nabitých podle migrace k příslušným elektrodám. Dále jsou schopny obecně oddělovat roztoky, kde jeden je elektrolyt a druhý neelektrolyt. Aby tento proces

byl aplikovatelný, je nutné použít membránu, která bude mít danou schopnost separace. K řízení tohoto procesu se používá iontově výměnná membrána.

Do skupiny elektromembránových syntézních procesů řadíme procesy jako vícekomorovou elektrodialýzu, elektrodialýzu s bipolárními membránami, elektroforézu a další. Jeden z nejvýznamnějších procesů, které řadíme do této skupiny, je elektrolýza, pomocí které se vyrábějí chemikálie jako například hydroxid sodný. Principem těchto metod je transport iontů v elektrickém poli řízený pomocí iontově selektivních membrán.

Poslední skupinou jsou elektromembránové systémy pro konverzi energie. Patří sem například palivové články, průtočné baterie s iontově výměnou membránou, reverzní elektrodialýza a membránové superkondenzátory [6].

2.1 Základní pojmy a zákonitosti elektrochemie

Elektrochemie je spojená s transportem náboje v prostředí. Samotný transport můžeme pozorovat i kolem nás, vhodným příkladem je vznik blesku, koroze kovového předmětu, popřípadě šíření signálu nervovou buňkou v mozku. Podle druhu nosiče náboje můžeme vodivá prostředí rozdělit na dvě hlavní skupiny:

- Elektronové vodiče: Tyto vodiče často nazýváme vodiči prvního druhu a transport náboje skrz prostředí je obstaráván pomocí pohybu elektronů. Nejčastěji se jedná o kovy a polokovy.
- Iontové vodiče: Nazývané vodiči druhého druhu nebo častěji jako elektrolyty. Transport iontů je zajišťován pomocí iontů. Většinou se jedná o kapalné skupenství. Kapalný elektrolyt je tvořen rozpouštědlem a látkou, která v roztoku disociuje. Elektrolyty mohou být také taveniny iontových sloučenin a pevné polymery nesoucí skupiny schopné disociovat [7].

Součástí každého zařízení, ve kterém probíhá elektrochemický proces je elektroda. Obvykle je tvořena kovem s elektronovou vodivostí, v některých případech může být tvořena speciálním materiálem polovodičového typu. Hlavním úkolem elektrody je přivést/odpudit daný elektrický náboj na rozhraní elektrody s elektrolytem. Veškeré děje se tedy odehrávají na povrchu elektrody, dochází zde k elektrodové reakci. Při styku elektrody s elektrolytem dochází k přenosu náboje přes fázové rozhraní. Zároveň dochází i k změně oxidačního stavu absorbované látky na povrchu elektrody. Dále musí být splněna podmínka negativní změny Gibbsovy energie, která je definována podle vztahu [6]:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E_r \quad (2-1)$$

Kde nF je celkový náboj přenesený při jednotkovém reakčním obratu elektrodové reakce

E_r je rovnovážný elektrodový potenciál

Dalším důležitým pojmem je elektrodový potenciál. Jedná se o fyzikální veličinu charakterizující energetické spojitosti mezi kladnou a zápornou částí elektrické dvojvrstvy na povrchu elektrody.

Při vložení elektricky vodivého předmětu do roztoku elektrolytu se na povrchu vytváří zmiňovaná elektrická dvojvrstva. Ionty vloženého kovu se začínají uvolňovat do roztoku. Samozřejmě děj může běžet i směrem opačným. Elektroda se tedy může nabíjet jak kladně, tak záporně. Opustí-li kation elektrodu, zanechá zde své valenční elektrony a vytvoří se na elektrodě záporný náboj, který přitahuje kladně nabitě částice z roztoku elektrolytu. Na povrchu elektrody vzniká elektrická dvojvrstva, která je tvořena záporně nabitou elektrodou a kladně nabitými částicemi z roztoku. Vznikající potenciálový spád mezi vrstvami je velmi vysoký, dosahující hodnot až kV/m. Po určité době se ustaví rovnováha a vzniká tzv. elektrický poločlánek. Každý kov v periodické soustavě prvků má svoji vlastní tendenci vypouštět své kationty a anionty do roztoku. Uvolňuje své ionty podle vaznosti valenčních elektronů. Platí, že čím jsou elektrony volněji vázány, tím má větší snahu vypouštět ionty do roztoku. Snaha elektrody přijímat nebo odevzdávat elektrony je definována pomocí redukčního potenciálu. Odtud vychází pojem standardní redukční potenciál, jedná se o systém, kdy všechny složky elektrodové reakce v roztoku mají aktivitu rovnou jedné, anebo se nacházejí v takové podobě, ke které je standardní stav vztažen.

Elektrodový potenciál nelze měřit přímo, ale pouze ve srovnání s jinou elektrodou. Ke srovnání se používá vodíková elektroda. Je tvořena platinovým drátkem, který je potažený platinovou černí. Meziprostory elektrody jsou syceny vodíkem pod standardním tlakem 101325 Pa. Elektroda je ponořena do roztoku se střední aktivitou H^+ iontu = 1. Standardní potenciál této elektrody je roven nule při všech teplotách. Kovy, ze kterých jsou elektrody vytvořeny, jsou seřazeny do tzv. Becketovy řady kovů. Kovy nacházející se v tabulce vlevo od vodíku mají záporný standardní redoxní potenciál (lithium, draslík, sodík...). Naopak kovy nacházející se vpravo od vodíku mají kladný standardní redoxní potenciál (měď, platina, zlato...). Čím má kov negativnější standardní redoxní potenciál, tím se snáze oxiduje a má dobré redukční vlastnosti.

Napětí celého článku je definováno vztahem:

$$U = E_1 - E_2 = E_1^0 - E_2^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{1,red}}{a_{1,ox}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{2,red}}{a_{2,ox}} \quad (2-2)$$

Pro galvanické články platí, že změna Gibbsovy energie je záporná. Pokud na článek vkládáme napětí, tzn. vynucujeme si děj, můžeme mluvit o článku elektrolytickým. Změna Gibbsovy energie je kladná [8].

Elektromembránové procesy se řídí různými zákony, jako jeden nejvýznamnější je Faradayův zákon. Je definován:

$$n = \frac{Q}{zF} \quad (2-3)$$

Faradayova konstanta je tvořena součinem elementárního náboje a Avogadrovy konstanty

$$F = eN_a \quad (2-4)$$

Druhým základním zákonem využívaným v elektrochemii je zákon zachování náboje. Definuje, že elektrický náboj nelze zničit. Třetím postulátem je makroskopický zákon elektroneutality. Říká, že celkový náboj v objemu fáze je nulový. Lze ho vyjádřit:

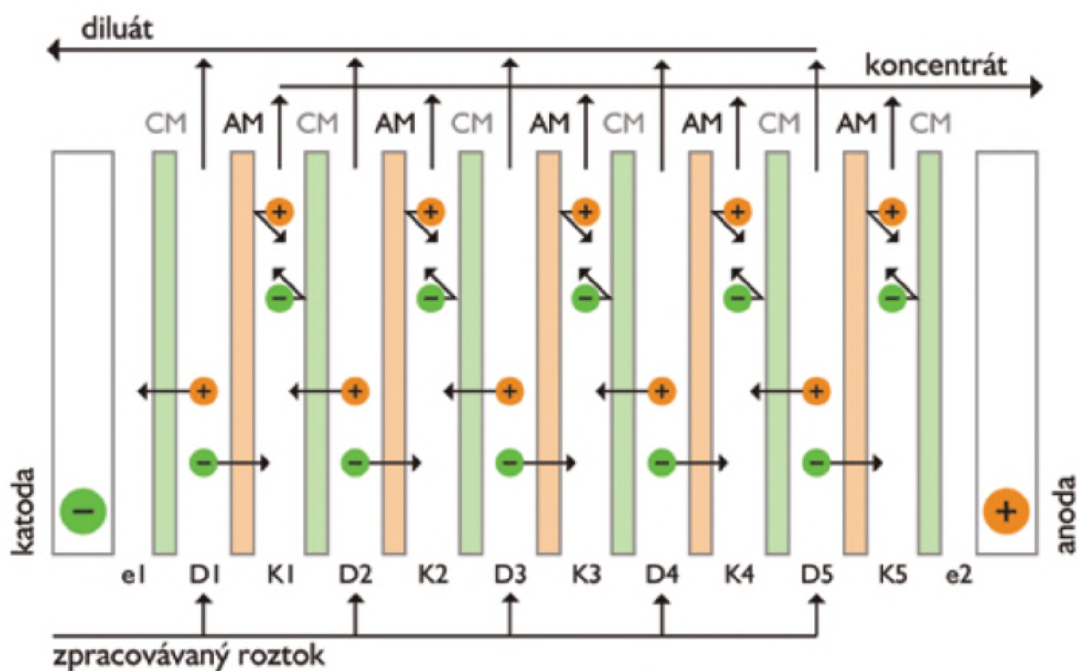
$$F \int_V \sum z_i c_i dV = 0 \quad (2-5)$$

Tento zákon platí v důsledku termodynamické práce potřebné na oddálení opačných nábojů, popřípadě k přiblížení stejných nábojů. Platnost zákona nacházíme pouze v makroměřítku [7].

2.2 Základní princip elektrodialýzy

Elektrodialýza je membránový separační proces, která se řadí mezi děje, kde působí stejnosměrné elektrické pole. Zpracovávaný roztok přichází ve formě diluátu. Kationty jsou přitahovány katodou a prochází skrz kation výměnnou membránu, zatímco anionty jsou přitahovány anodou a prochází skrz anion výměnnou membránu. Během procesu dochází k odsolování diluátu a zvýšení koncentrace v roztoku koncentrátu.

Vhodnou kombinací těchto membrán lze dosáhnout separačních efektů. Při elektrodialýze vznikají procesní proudy, které nazýváme diluát (D) a koncentrát (K). Diluát je proud, který má nižší koncentraci rozpuštěné soli, tedy jedná se o proud odsolený. Koncentrát má obecně vyšší koncentraci soli než diluát.



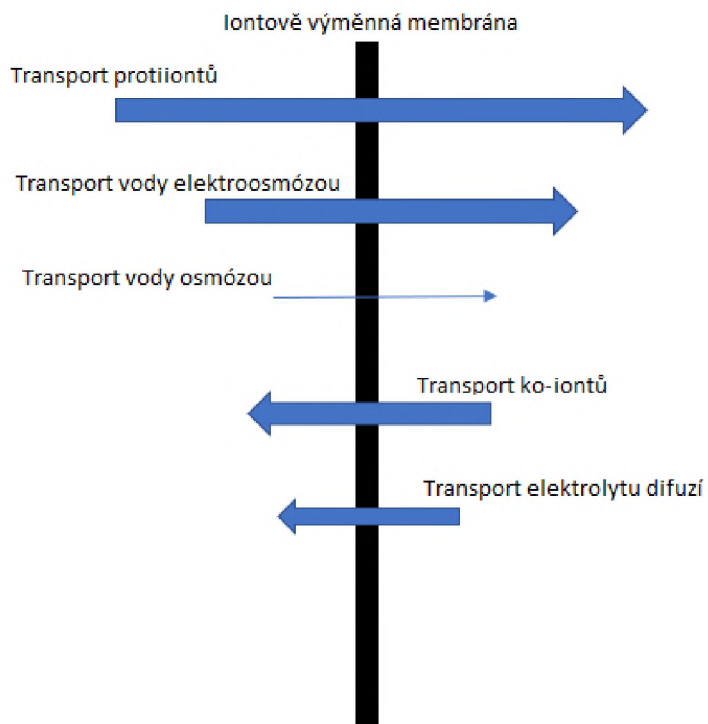
Obrázek 2 - Elektrodialýza - schématické znázornění separačního procesu [9]

Separace je docílena pomocí elektrického pole nebo na základě rozdílné permselectivity membrán pro složky v roztoku. V systému se často používá tzv. elektrodový roztok soli, který má za úkol pravidelné omývání povrchu elektrod a neúčastní se membránové separace.

Při elektrodialýze se uplatňuje několik mechanismů transportu hmoty:

- Hlavní částí převážených složek z diluátových do koncentrátových komor je transport protiiontů migrací. Zároveň však dochází i k transportu určité části vody vlivem elektroosmotického tlaku.
- Transport ko-iontů je minimální a závisí především na permselectivitě iontově výměnných membrán. Dalším parametrem, který ovlivňuje transport ko-iontů je koncentrace roztoků, ve které se membrány nacházejí.
- Transport elektrolytu skrz iontově výměnnou membránu difuzí probíhá vždy z koncentrátových do diluátových komor. Vždy v důsledku koncentračního gradientu soli.

- Transport vody elektroosmózou probíhá z diluátových do koncentratových komor společně s migrací protiiontů
- Transport vody osmózou probíhá vždy z prostor o nižší koncentraci soli do prostor s vyšší koncentrací soli [6].



Obrázek 3 - Grafické znázornění transportu hmoty (upraveno) [6]

2.3 Prvky elektrodialýzy

Elektrodialyzér je zařízení, ve kterém probíhá samotný proces elektrodialýzy. Hlavní částí elektrodialyzéru je membránový svazek. Tento svazek je tvořen mnoha membránovými páry anion a kation výměnných membrán. Membrány jsou od sebe odděleny distanční sítkou. Elektrický proud je přiváděn do systému pomocí elektrod.

2.3.1 Membránové svazky

Veškeré systémy elektrodialýzy jsou navrženy speciálně pro konkrétní aplikaci. Množství iontů, které má být odstraněno, je určeno konfigurací svazku membrán. Membránový svazek může být orientován buďto v horizontální nebo vertikální poloze.

Dvojice membrán tvoří základní stavební bloky membránové sady elektrodialýzy. Každý sestavený svazek má dvě elektrody a skupiny membránových párů. Počet párů membrán potřebných k dosažení dané kvality produktu je primárně určen kvalitou zdroje elektrického napětí a můžeme navrhovat membránové svazky se stovkami membránových párů.

Membránový pár se skládá z následujících prvků:

- Anion výměnná membrána
- Rozdělovač
- Kation výměnná membrána

Diluát (odsolovaný proud) proudí podél membrán, a přitom ionty migrují vlivem elektrického pole přes membrány do proudu koncentrátu.

V systémech se může nacházet odplyňovač, který plní funkci odvodu plynů vznikajících během procesu na elektrodách a odvádí je mimo systém.

Horní a spodní deska jsou zpevněné bloky, které stlačují membrány a separátory. Jejich hlavním úkolem je vytvořit uzavřený systém, aby nedocházelo k odkapu z membránových prostor.

[10]

Systémy elektrodialýzy můžeme rozdělit na dva typy. Prvním typem komerčního ED systému je vsádkový systém. V tomto typu ED systému diluát recirkuluje ze zásobní nádrže přes membránový svazek zpět do zásobní nádrže, dokud se nedosáhne konečné čistoty. Rychlost produkce závisí na koncentraci rozpuštěných solí v diluátu a na požadovaném stupni demine-

ralizace. Proud koncentrátu je také recirkulován, aby se snížil objem odpadní vody, a je nutné nepřetržitě přidávání kyseliny, aby se zabránilo usazování na membráně.

Druhým typem komerčně dostupného systému je jednosměrná kontinuální ED. Demineralizovaný proud prochází svazkem pouze jednou a vystupuje jako odsolený diluát. Proud koncentrátu je částečně recyklován, aby se snížil objem odpadní vody, a vstříkuje se kyselina, aby se zabránilo vzniku nerozpustných látek (scalingu). EDR je variantou tohoto systému, který využívá obrácení polarity elektrod pro automatické čištění povrchů membrány [10].

2.3.2 Membrány

Membrány jsou vyráběny ve formě fólií složených z jemných polymerních částic s iontoměničovými skupinami ukotvenými polymerní maticí. Membrány jsou vyztuženy syntetickým vláknem, které zlepšuje mechanické vlastnosti membrány.

V elektrodialýze existují dva typy iontově výměnných membrán:

- Membrány pro přenos kationtů, což jsou elektricky vodivé membrány, které umožňují průchod pouze pozitivně nabitým iontům. Komerční kationt-selektivní membrány obecně sestávají ze zesítěného polystyrenu, který byl sulfonován za vzniku skupin $-SO_3H$ připojených k polymeru, ve vodě tato skupina ionizuje za vzniku mobilního protiiontu (H^+) a fixního náboje ($-SO_3^-$).
- Membrány pro přenos aniontů, což jsou elektricky vodivé membrány, které umožňují průchod pouze negativně nabitým iontům. Matrice aniont-selektivních membrán má obvykle pevné kladné náboje z kvartérních amoniových skupin ($-NR_3 + OH^-$), které odpuzují pozitivní ionty.

Oba typy membrán vykazují společné vlastnosti: nízký elektrický odpor, nerozpustný ve vodných roztocích, odolný vůči změně pH od 1 do 10, provozní teploty vyšší než $46\text{ }^\circ\text{C}$, dlouhá doba životnosti a odolnost vůči znečištění [22].

Membrány jsou permselektivní (nebo iontově selektivní). Jedná se o schopnost rozlišovat ionty, tj. umožnit průnik nebo průchod jen určitým iontům. V tomto smyslu mohou být membrány uzpůsobeny tak, aby inhibovaly průchod dvojmocných aniontů nebo kationtů, jako jsou sírany, vápník a hořčík. Například některé membrány vykazují dobrou permeabilitu nebo vysoká transportní čísla pro monovalentní anionty, jako je Cl^- nebo NO_3^- , ale mají nízká transportní čísla a vykazují velmi nízké permeační poměry pro dvojmocné nebo trojmocné ionty,

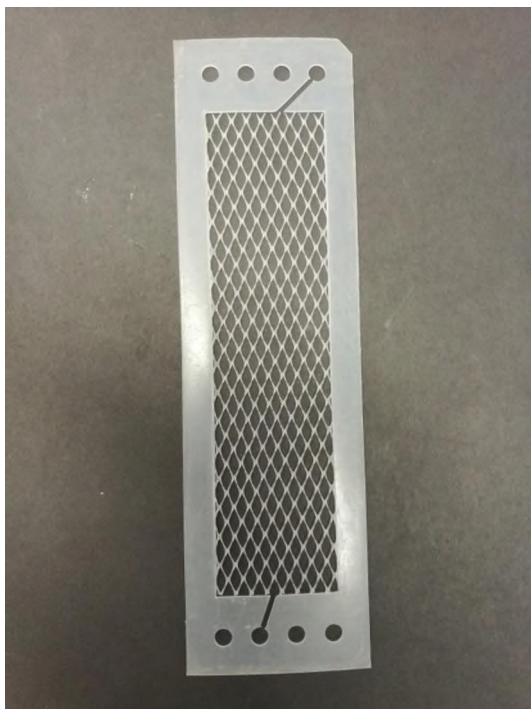
jako je SO_4^{2-} , PO_4^{3-} nebo podobné anionty. Toho je dosaženo speciálním zpracováním aniontové membrány a účinek lze využít k oddělení různých iontů. Relativní specifcity se liší, přičemž monovalentní aniontová membrána vykazuje největší specifcitu, například poměr transportu chloridových iontů k síranovým iontům [10].

Ve světě existuje několik předních výrobců membrán. Patří sem například firmy MEGA a.s., Asahi Chemical Industry Co., DuPont Co., Tokuyama Co-Astom a další. Výrobci jsou převážně z Japonska, Německa ale také České republiky, kam řadíme firmu MEGA a.s.

2.3.3 Spacery

Prostory mezi membránami představují tokové cesty demineralizovaných a koncentrovaných proudů vytvořené plastovými separátory, spacery. Tyto separátory jsou vyrobeny z polypropylenu nebo polyethylenu o nízké hustotě a jsou střídavě umístěny mezi membránami ve svazku, aby vytvořily nezávislé tokové cesty.

Maximální tlak pro systémy ED je obecně omezen na 50 psi (345 kPa). Protože tlak musí být udržován v celém systému, vliv separátorů na tlak je důležitým konstrukčním hlediskem. Různé modely a velikosti separátorů vyhovují specifickým aplikacím. Hlavním rozdílem v spacerových modelech je počet průtokových cest, které určují rychlost roztoků napříč membránovým svazkem a dobu kontaktu protékajícího proudu s membránou. Protože rychlost roztoku je zodpovědná za stupeň míchání, je rychlost důležitým konstrukčním parametrem pro výběr spaceru. Protože se pro demineralizovaný i koncentrovaný proud v EDR systémech používají stejné spacery, měly by být průtoky obou těchto proudů vyrovnány, aby se zabránilo vysokým diferenciálním tlakům přes membrány [10].



Obrázek 4 - Separátor – spacer (vlastní fotografie)

2.3.4 Elektrody

Kovová elektroda na každém konci svazku membrán vede stejnosměrný proud. Modul se skládá z elektrody, distanční vložky a membrány. Kvůli korozivní povaze anodových oddílů jsou elektrody obvykle vyrobeny z titanu a pokoveny platinou. Jejich životnost závisí na složení elektrodového roztoku a nástřiku. Životnost elektrod zkracuje velké množství chloridů v nástřiku a vysoké proudové intenzity [10].

2.3.5 Přenos hmoty při elektrodialýze

Přenos hmoty v elektrolytických roztocích je určen hnacími silami působícími na jednotlivé ionty roztoku a třením iontů s ostatními složkami v roztoku. Hnací síly mohou být vyjádřeny gradienty elektrochemického potenciálu jednotlivých komponent. Tření, které musí být překonáno hnací silou, může být vyjádřeno iontovou pohyblivostí nebo difuzivitou. K popisu hromadného transportu v systému musí být termodynamické a kinetické parametry matematicky příbuzné (analogické). V literatuře je popsáno několik vztahů. Nejčastěji používanou je Nernst-Planckova rovnice, která popisuje transport iontů za izobarických a izotermálních podmínek v iontově-selektivní membráně následovně:

$$J_i = m_i C_i \frac{d\eta_i}{dz} = m_i C_i \left(z_i F \frac{d\varphi}{dz} + \frac{d\mu_i}{dz} \right) = m_i C_i \left(z_i F \frac{d\varphi}{dz} + RT \frac{d \ln a_i}{dz} \right) \quad (2-6)$$

Okrajovou podmínkou pro popis hromadného transportu v elektrolytových roztocích je požadavek na elektroneutralitu, který předpokládá, že v makroskopickém měřítku nedochází k přebytku kladných ani záporných nábojů. Lze psát [6]:

$$\sum_i z_i C_i = 0 \quad (i = 1, 2, 3 \dots n) \quad (2-7)$$

2.3.6 Transportní a přenosové číslo

Transportní číslo T_i a přenosové číslo t_i jsou definovány podle následujících vztahů:

$$T_i = \frac{z_i J_i}{\sum_i z_i J_i} \quad \text{a} \quad t_i = \frac{T_i}{z_i} = \frac{J_i}{\sum_i z_i J_i} \quad (2-8)$$

Kde T_i označuje zlomek celkového proudu přenášeného iontem i , a t_i určuje počet molů iontů transportovaných na mol elektronů [6].

2.4 Výkonové parametry elektrodialýzy

Mezi další měřené fyzikální veličiny, které dobře kvantifikují proces elektrodialýzy můžeme zařadit [11]:

- Hmotnostní tok solí
- Spotřeba energie na přenos solí
- Proudová účinnost

Hmotnostní tok solí

Hmotnostní tok solí J se vypočte dle rovnice:

$$J = \frac{\Delta m_t}{N \cdot w \cdot l \cdot \Delta t} \quad (2-9)$$

Množství transportovaných solí Δm_t [kg] se vypočte dle rovnice:

$$\Delta m_t = w_0 m_0 - w_k m_k \quad (2-10)$$

Vzorec (2-10) vyjadřuje množství převedené soli, jestliže hmotnosti a koncentrace v něm uvedené jsou hmotnosti a koncentrace diluátu.

Spotřeba energie na přenos soli

Spotřeba energie E [Wh kg^{-1}] vztažena na převedenou sůl se vypočte dle rovnice:

$$E = \frac{U \cdot Q}{\Delta m_t \cdot 3600} \quad (2-11)$$

Prošlý elektrický náboj Q [C] se vypočte podle rovnice:

$$Q = \int_0^t I(t) \cdot dt \quad (2-12)$$

Je-li proud konstantní, pak:

$$Q = I \cdot t \quad (2-13)$$

Proudová účinnost

Proudová účinnost η [%] se vypočte podle rovnice:

$$\eta = 100 \cdot \frac{v_k \cdot z_k \cdot F \cdot \Delta n}{N \cdot Q} \quad (2-14)$$

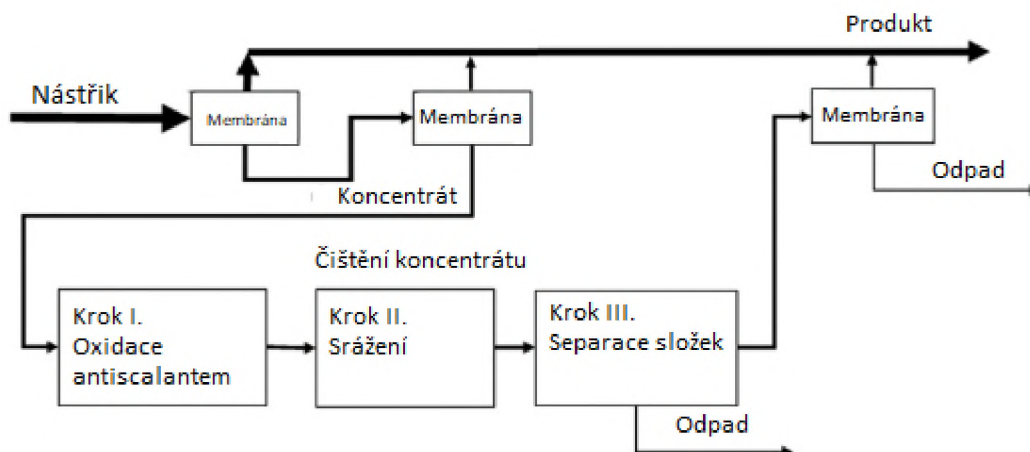
Látkové množství transportovaných solí Δn se vypočte dle rovnice:

$$\Delta n = 1000 \cdot \frac{\Delta m_t}{M} \quad (2-15)$$

2.5 Antiscalanty

Antiscalanty jsou syntetické látky, které jsou přidávány do nástřiků například na reverzní osmózu nebo elektrodialýzu. Jejich hlavním úkolem je zabránit srážení v objemu nebo na povrchu membrán. Jejich mechanismus funguje tak, že se jako krystaly adsorbují na růstová místa a zabraňují dalšímu srážení. Také mohou zabránit srážení prostřednictvím disperze částic. Hlavním cílem užití těchto látek je tedy potlačit vznik sraženiny [12].

Zapojení antiscalantů do procesu lze vyjádřit schématem:



Obrázek 5 - Schématické zobrazení využití antiscalantu v procesu [13]

2.5.1 Funkce antiscalantu

Během elektrodialýzy dochází ke zkoncentrování jednoho z roztoku dle zvolené funkce elektrodialyzéru. Roztok přechází do stavu přesycení a dochází k vylučování sraženiny na povrchu membrány. Mechanismus můžeme popsat ve čtyřech krocích:

1. Shlukování iontů
2. Nukleace
3. Formování krystalu
4. Růst krystalu

Na povrchu membrány se začínají tvořit nerozpustné usazeniny (sraženiny), které způsobují pokles toku. To má za následek výši provozní náklady (zvýšený čerpací tlak, čistící frekvence a výměna membrán). Existují i sraženiny, které se během procesu uvolní a mohou nenávratně znehodnotit membránu. Proto je hlavním cílem zabránit srážení solí.

Existuje mnoho metod, jak zabránit srážení. Často se využívá pryskyřic, které fungují jako iontoměničové membrány. Bohužel tato metoda vyžaduje regeneraci pomocí kyselin. Další možností je vstříkávání kyseliny do roztoku nástřiku. Tato metoda snižuje riziko vzniku sraženiny úpravou pH. Využívá se hlavně při vyšších koncentracích uhličitanu vápenatého a fosforečnanu vápenatého. Bohužel má nepříznivý vliv na rozpustnost oxidu křemičitého. Významnou nevýhodou dávkování kyseliny jsou problémy s manipulací a množství potřebné k tomu, aby mělo malé snížení pH vliv na inhibici sraženiny [24].

Antiscalanty nabízejí oproti jiným metodám určité výhody, například kapitálové a provozní náklady jsou nižší než náklady na změkčení vody. Mohou být navrženy tak, aby kontrolovaly specifické problematické ionty. Avšak ne všechny antiscalanty jsou stejné: různé molekuly znamenají různé mechanismy působení a nerovnoměrné úrovně účinnosti [14].

2.5.2 Mechanismy antiscalantů

Antiscalanty mohou narušovat vznik sraženiny různými mechanismy:

- **Prahová inhibice:** Antiscalant působí ve fázi nukleace krystalu. Dojde k inhibici uspořádání protonukleů, a tím brání nukleaci. Využívají se látky na bázi polyfosfátů, polymetafosfátů a fosfonátů.
- **Narušení krystalové struktury:** Antiscalant působí ve třetí fázi vzniku krystalu, tj. formace krystalů. Brání tedy vzniku samotného krystalu. Využívají se látky na bázi organických polymerů, zejména kyselina polyakrylová, polymaleická nebo polykarboxylová.
- **Dispergace:** Využívá se zde dispergačních prostředků, jejichž cílem je vznik odporu mezi sraženinou a membránou, což brání k přilnutí sraženiny k povrchu membrány.
- **Komplexace:** Schopnost těchto látek přitahovat ionty a vytvářet rozpustné a stabilní molekuly. Používají se hlavně chelatační činidla, jako je EDTA.

Většina moderních antiscalantových formulací je založena na polymerech nebo fosfonátech.

Polymerní antiscalanty zabraňují dále také tvorbě vodního kamene hlavně mechanismy prahové inhibice, narušení krystalové struktury a dispergace. Ačkoli jsou relativně levné, mají polymery ve srovnání s fosfonáty jistá chemická omezení:

- Omezená funkčnost vůči kovovým iontům
- Polyakryláty mohou reagovat se železem za vzniku nerozpustného akrylátu železa
- Představují potenciální zdroj živin pro mikroorganismy podporující mikrobiologické zanášení membrán
- Omezená funkčnost vůči SiO_2

Fosfonáty jsou prakticky univerzální antiscalant, který zamezuje vzniku sraženiny. Nabízí nejlepší kombinaci účinnosti, stability a schopnosti reagovat za různých podmínek teploty a pH. Ve srovnání polymerů s fosfonáty lze vypsát následující výhody:

- Je prokázáno, že fosfonáty dobré kvality nepřispívají k potenciálu biologického znečištění
- Různorodá spektra látek proti širokému rozsahu měřítek a usazenin, včetně SiO_2
- Přispívají k dispergačnímu účinku na koloidy a organické látky a mají mírný chelatační účinek
- Nepřispívají k eutrofizaci vody [14]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

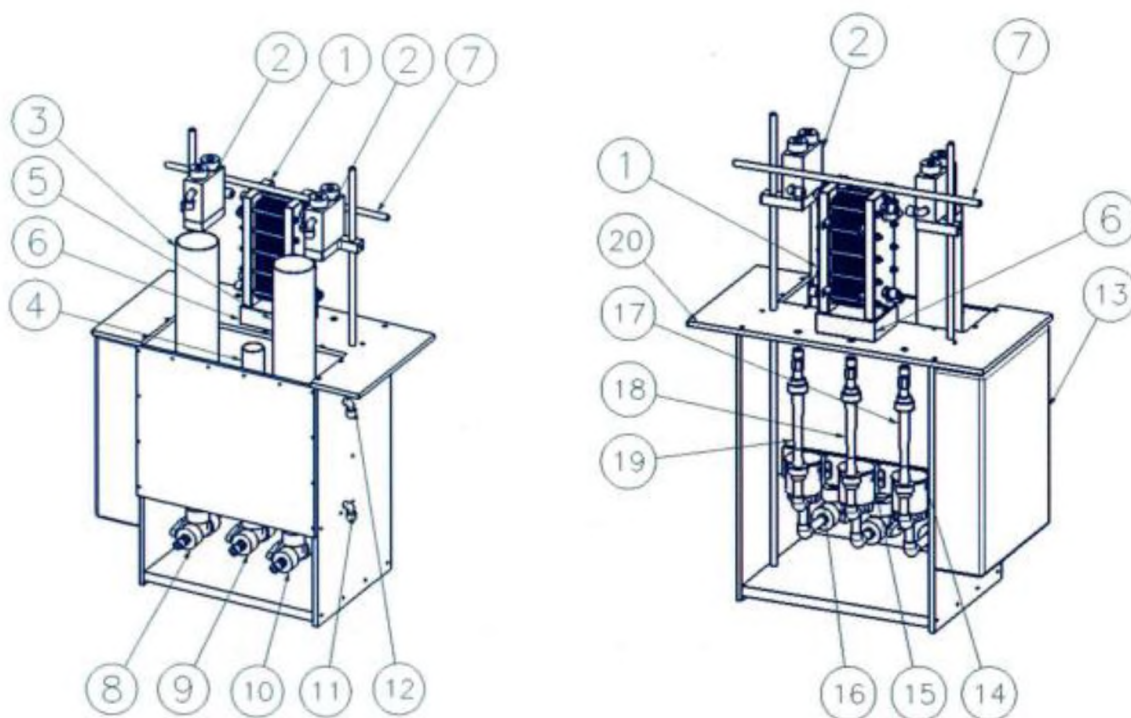
Hlavním cílem experimentální části bylo seznámení s funkcemi a ovládáním elektrodialyzéru série P s automatickou regulací (později EDR-Z). Měření nejdříve probíhalo na malé, experimentální jed noučelové ce le pro testování srážecích reakcí. Práce na tomto zařízení byla využívána na seznámení s problematikou elektrodialýzy. Poté byly pokusy přeneseny na experimentální jednotku EDR-Z, kde probíhalo samotné měření. Během měření byly simulovány koncentrace roztoků, na které můžeme narazit v průmyslu. Hlavní náplní práce bylo zjišťování podmínek, za kterých dojde ke vzniku sraženiny z nasyceného roztoku. Pro ověření správnosti měření jsem využíval měřicí přístroje dodané s elektrodialyzérem EDR-Z. Po každém experimentu byl prováděn solný test, díky němuž jsme mohli správně kvantifikovat funkčnost elektrodialyzéru [15].

3.1 Popis zařízení elektrodialyzační jednotky

3.1.1 Elektrodialyzační jednotka série P s automatickou regulací EDR-Z

Jednotka je složena z několika základních částí. Jedná se o zásobníky diluátu, elektrodového roztoku, koncentrátu. Průtok v zařízení je řízen pomocí odstředivých čerpadel. Pro sledování průtoku jsou na zařízení umístěny rotometry. Propojení mezi částmi zařízení je zprostředkováno pomocí teflonových hadiček. Na těchto hadičkách jsou umístěny trojcestné ventily, díky kterým lze provést reverzaci proudů. Měření fyzikálních veličin je zprostředkováno pomocí cel pro pH a vodivostních sond. Elektrodialyzér je napájen pomocí stejnosměrného napětí (3 A, 30 V).

Diluát, koncentrát a elektrodový roztok prochází přes zařízení víceprůchodově – tzn. je možné pracovat v režimu „batch“ neboli vsádkově. Hydraulická část obsahuje celkem tři cirkulační okruhy. Každý okruh má svoje bezucpávkové odstředivé čerpadlo, rotometr, potrubní spoje a zařízení na měření fyzikálních veličin jako pH, vodivost, teplota. Jednotka je dále vybavena elektrickým rozvaděčem a stejnosměrným elektrickým zdrojem.



Obrázek 6 - Grafické znázornění elektrodialyzéru [16]

Legenda ke schématu elektrodialyzéru.

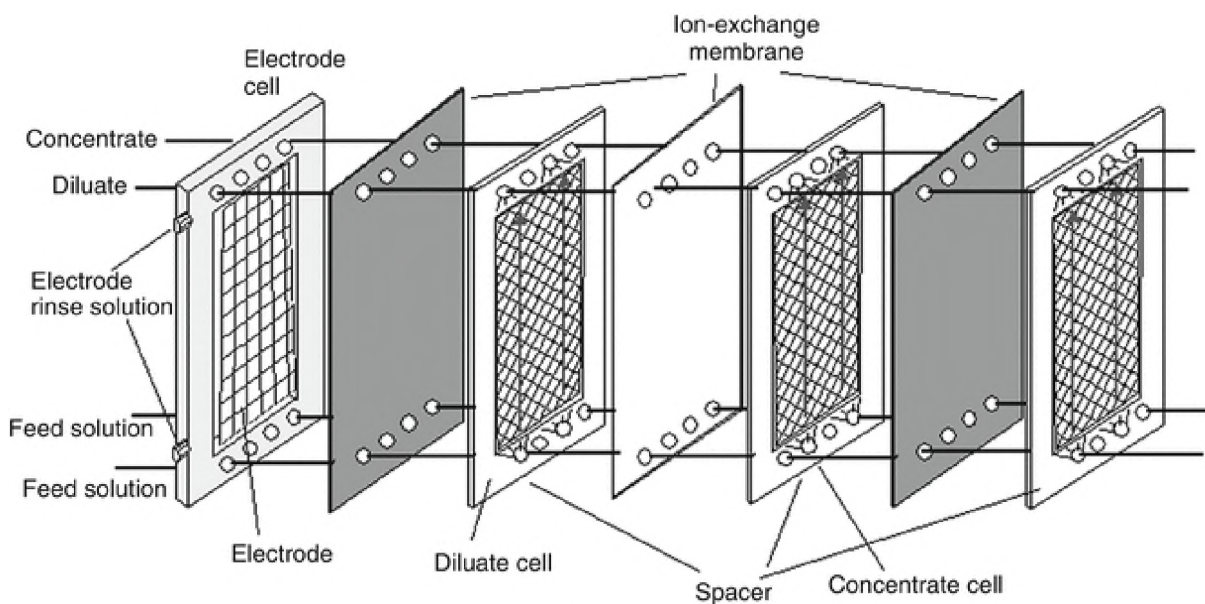
Komponenty jednotky		Ks	Materiál
1	Membránový svazek	1	-
2	Cela pro pH a vodivostní sondy	2	PP
3	Zásobník pro diluát (D)	1	PE
4	Zásobník pro elektrodotový roztok (E)	1	PE
5	Zásobník pro koncentrát (C)	1	PE
6	Podstavec	1	PP
7	Příčnick s vodícími tyčemi	1+2	Nerezová ocel
8, 9, 10	Trojcestný ventil	3	PP/EPDM
11, 12	Výstup, přetok	2	PP
13	Zdroj stejnosměrného proudu	1	-
14, 15, 16	Čerpadla D, E, C	3	-
17, 18, 19	Rotametry D, E, C	3	PSU
20	Kryt	1	PP

3.1.2 Membránový modul – vlastnosti a sestavení

Pro správný chod elektrodialyzéru je nutné zajistit, aby byl membránový modul správně sestaven. Modul obsahuje dvě stahovací desky s elektrodami. Na každé straně desky je jedna elektroda. Obsah membránového svazku je tvořen systémem membrán, anion a kation výměnných, které jsou od sebe odděleny pomocí rozdělovačů. Na rozdělovačích, které jsou mezi elektrodou a první membránou, je umístěn platinový drátek tak, aby se nedotýkal plochy elektrody. Tyto drátky slouží k měření napětí na membránovém svazku.

Membránový modul se tedy skládá v následujícím pořadí. Do stahovací desky se umístí vzpěry, které slouží jako vodící tyče. Oka jednotlivých membrán a rozdělovačů se poté umísťují do těchto vzpěr, aby nedocházelo k vychýlení svazku během utahování a skládání. První se vkládá rozdělovač, který obsahuje platinový drátek. Rozdělovač je uložen tak, aby se konce platinových drátku nedotýkali elektrod. Na tento rozdělovač vždy vkládáme kation-selektivní membránu. Dále na tuto membránu vložíme a zajistíme rozdělovač (tentokrát už bez platinového drátku) a poté vložíme membránu, které je opačného druhu než ta předchozí, tj. (CM-rozdělovač-AM-rozdělovač-CM) a takto postupujeme až do složení všech membránových párů. Rozdělovače umísťujeme tak, aby mezera ve struktuře byla u otvoru tam, kde je třeba, aby roztok protékal. Na poslední membránu opět přijde rozdělovač s platinovým drátkem tak, aby nedocházelo ke kontaktu s elektrodou. Tak sestavený modul mírně dotáhneme pomocí šroubu. Utahujeme vždy křížem, tj. po utáhnutí pravého dolního šroubu bude další utahovaný šroub levý horní [16].

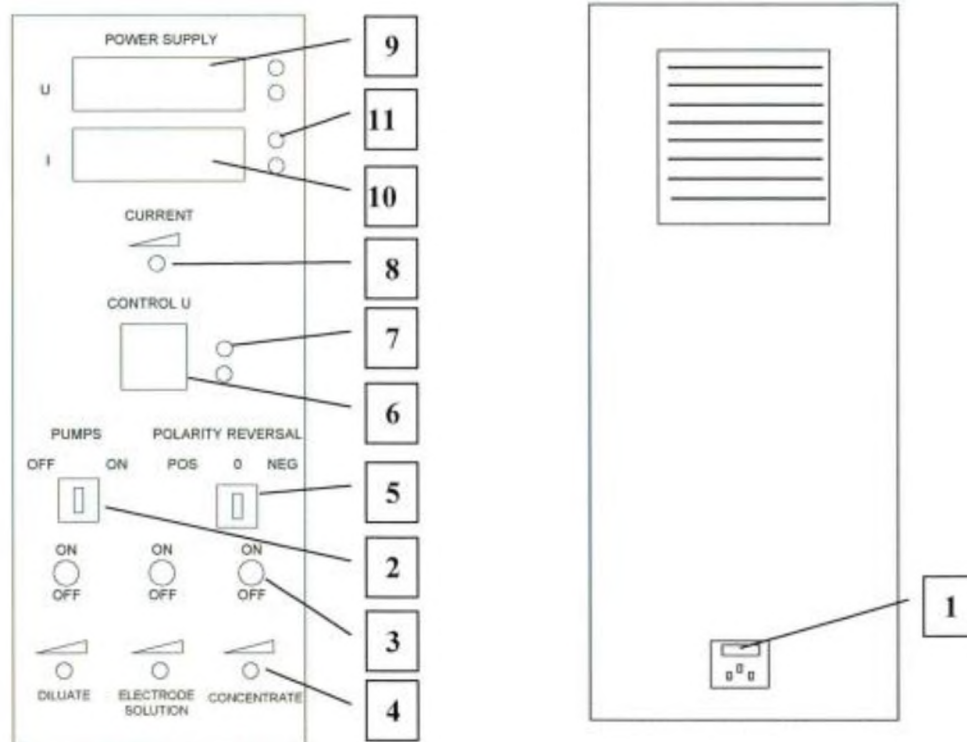
Na obrázku je navyobrazené schématické znázornění modulu:



Obrázek 7 - Postup skládání modulu [17]

3.1.3 Obsluha zařízení - ovládání

Po zapojení do sítě elektrodialyzační jednotku zapneme přepnutím hlavního spínače do polohy I neboli zapnuto. Všechny čerpadla lze zapnout/vypnout pomocí spínače č. 2. Čerpadla lze zapínat/vypínat postupně, a to pomocí jednotlivých spínačů na obrázku zobrazených pod číslem 3. Jejich průtoky lze regulovat pomocí potenciometrů, které jsou vyobrazeny na schématu číslem 4. Po nastavení požadovaných průtoků jednotlivých hydraulických okruhů zapneme zdroj stejnosměrného napětí do polohy POS vyobrazeném na schématu číslem 5. Pomocí regulátoru nastavíme požadované napětí. Jsou-li ke konektorům (7) připojeny referenční elektrody, regulátor reguluje celkové napětí vložené na modul podle hodnot v zadání regulátoru. Pomocí potenciometru (8) lze nastavit maximální proud, který může procházet modulem. Během našeho měření je vždy otočen na maximální hodnotu. Při přepnutí do polohy POS dochází k odsolení z nádoby diluátu. Naopak při přepnutí do polohy NEG dochází k odsolení z hydraulického okruhu koncentrátu. Napětí (9) a proud (10) jsou vyobrazeny na displeji. Konektory (11) jsou během měření propojeny pomocí drátku. Je-li k dispozici zařízení s automatickým ukládáním dat, lze hodnoty průběžně ukládat tím, že zapojíme externí ampérmetr s funkcí ukládání dat do okruhu. Konektory musí být vždy propojeny, jinak nedojde k uzavření elektrického obvodu [16].



Obrázek 8 - Zobrazení předního panelu elektrodialyzéru [16]

Tabulka 1 - Popis funkcí předního panelu elektrodialyzéru

Číslo	Popis
2	Hlavní vypínač pro čerpadla
3	Individuální vypínač pro čerpadla
4	Potenciometr na regulaci průtoku
5	Zapnutí/vypnutí stejnosměrného proudu
6	Automatický regulátor
7	Konektory na referenční elektrody
8	Potenciometr na nastavení proudu
9	Zobrazení napětí
10	Zobrazení proudu
11	Konektor pro připojení externího ampérmetru

3.1.4 Zprovoznění elektrodialyzéru

Pro proměření roztoků (experimentu) nejdříve předcházelo samotné zprovoznění elektrodialyzační jednotky. Jelikož na jednotce lze provádět reverzaci, tak zde byla velká pozornost věnována ventilům, které byly nastaveny tak, aby došlo ke správnému průtoku měřených roz-

toku skrz elektrodialyzační modul. Poté byl připojen sestavený modul (kap. 3.1.2 – Membránový modul) dle značek na modulu. Poté byly zavedeny měrné sondy na pH a vodivost na příslušná místa (měřící cely). Zpracovávané roztoky byly umístěny do příslušných odměrných nádob. Do diluátu a koncentrátu vždy konkrétní hmotnost přibližně okolo 1 kg roztoku. Elektrodotový roztok o hmotnosti kolem 250 g roztoku o koncentraci 20 g Na₂SO₄/kg. Po naplnění odměrných válců se roztoky nechali vždy 5 minut protékat modulem za účelem ustanovení rovnováhy a vyrovnání měrných parametrů jako je teplota, vodivost a pH. Následně přepnutím spínače do polohy POS nebo NEG (dle zadání) přivedeme elektrodialyzační jednotku do chodu.

3.1.5 Použité přístroje a zařízení

Měření fyzikálních veličin bylo zprostředkováno pomocí přenosného multimetru na pH, vodivost a teplotu pH/Cond 340i / SET firmy WTW Wissenschaftlich.

3.1.6 Použité chemikálie a roztoky

Pro přípravu a promývání elektrodialyzační jednotky byla použita demineralizovaná voda o průměrné vodivosti 27-40 μS/cm.

Pro uchování modulu byl použit roztok 1 g Na₂S₂O₅/kg roztoku.

Pro solný test byl připravován roztok o Na₂SO₄ o koncentraci 20 g/kg roztoku. Síran sodný je bílá krystalická látka bez zápachu o rozpustnosti 27,9 g/100 ml vody při 25 °C s molární hmotností 142,041 g/mol.

Pro vlastní experimenty byly použity různé koncentrace NaCl a to od 10 g/ kg roztoku až po 100 g/kg roztoku. Chlorid sodný je bílá krystalická látka bez zápachu o rozpustnosti 35,86g/100 g vody při 20 °C. Dále byl použit Na₂SO₄ jako elektrodotový roztok o koncentraci 20 g/kg roztoku.

Pro tvorbu nasyceného roztoku CaSO₄ byl použit CaCl₂·2H₂O a Na₂SO₄. Jedná se o bílou krystalickou látku bez zápachu. Rozpustnost chloridu vápenatého je 74,5 g/100 g vody při 20 °C. Molární hmotnost 147,02 g/mol.

3.1.7 Solný test

Standartní solný test slouží k ověření a funkčnosti elektrodialyzační jednotky. Testem se stanovují výkonové parametry, které jsou popsány v kapitole 2.4. Data získaná ze solného testu musí odpovídat následujícím podmínkám, aby byla splněna funkčnost modulu:

Tabulka 2 - Podmínky pro splnění solného testu

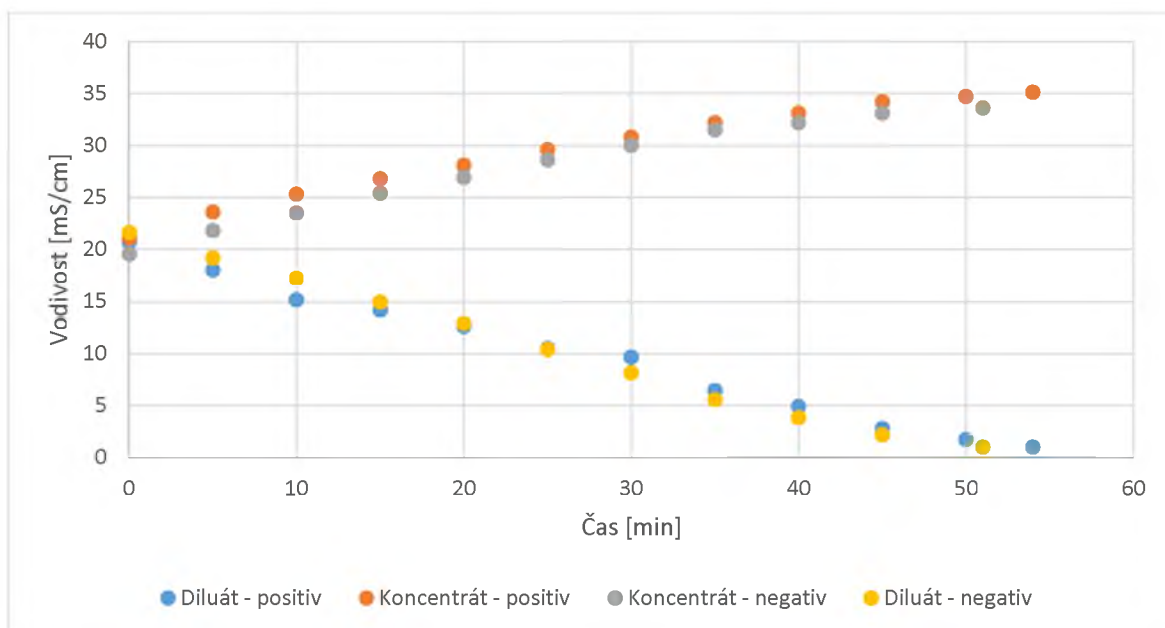
Veličina	Požadavek	Hodnota	Jednotka
Proudová účinnost	min.	90	%
Intenzita hmotnostního toku soli	min	330	$\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$
Měrná spotřeba elektrické energie	max	430	Wh kg^{-1}
Doba testu	max	55	min
Chyba bilance	max. \pm	2,5	%

Provedení solného testu

Do každé z nádrží byl přidán roztok síranu sodného o koncentraci 20 g $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{kg}$ roztoku. Do koncentrátu a diluátu po jednom kg, do zásobníku pro elektrodový roztok 250 g. Pro ustavení rovnováhy se čerpadla nastavila na požadovaný průtok (30 l/h). Hodnota oproti standardnímu průtoku 50 l/hod byla snížena díky velkému odporu membránového modulu. Měření započalo po přepnutí spínače do pozice POS a probíhalo v délce do 60 min a sledovaným parametrem byla vodivost diluátu, která musela být menší než 1 mS/cm. Během měření byly zapisovány hodnoty vodivosti, pH, teploty, proudu, napětí a napětí na elektrodách každých 5 minut.

Pokud klesla vodivost diluátu pod 1 mS/cm, jednotlivé roztoky byly zváženy a opět všechny smíchány. Poté se provedl stejný test, jen spínač byl přepnut do polohy NEG.

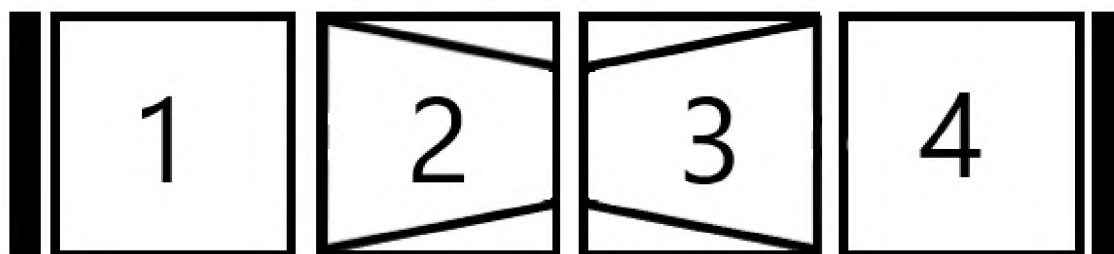
Ukázka vyhodnocení závislosti vodivosti koncentrátu a diluátu v čase:



Graf 1 - závislost vodivosti diluátu a koncentrátu v čase

3.2 Popis zařízení – Laboratorní cela

Jednoučelová laboratorní cela je zařízení, kde probíhaly počáteční testy pro srážecí reakce. Jedná se o čtyři válce, které jsou speciálně upraveny tak, aby mohli být použity pro potřeby elektrodialýzy. Schématické zobrazení je na obrázku 9. Válce 1 a 4 obsahují elektrody, pomocí kterých lze přivést elektrický proud do systému. Na nákrese nejsou zakresleny přívod a odvod roztoku. Válce č. 2 a 3 mají vnitřní konický tvar, jak je znázorněno na obrázku. Na tomto zařízení lze pracovat v režimu membrán AM-CM-CM nebo CM-CM-AM. Membrány mezi členy 1-2 a 3-4 jsou průměru 37,5 mm, zatímco membrány mezi členy 2-3 mají průměr 20 mm.



Obrázek 9 - Schématické zobrazení laboratorní cely

3.2.1 Membrány

Na měření byly vybrány standartní membrány používané při měření na elektrodialyzační jednotce. Úprava spočívala ve vyseknutí požadovaného průměru z membrány. Před vyseknutím byly tyto membrány nejméně 24 hodin v demineralizované vodě a po „nabobtnání“ vyseknuty na přesný průměr.

3.2.2 Uvedení membránové cely do provozu

Membrány byly ve správném pořadí umístěny do cely a poté staženy stahovacím zařízením, které zajistilo těsnost modulu a minimální úkap během měření. Příslušné roztoky byly přiváděny čerpadly. Čerpadla byla vždy napojena pomocí silikonových hadic, která zajistila výbornou těsnost a dobrou manipulovatelnost během měření. Členy 3 a 4 byly vždy propojeny, tudíž zde membrána sloužila pouze jako těsnicí prvek. Jakmile nebyl pozorován úkap a byla zajištěna těsnost systému, byl modul připojen ke zdroji.

3.2.3 Obsluha zařízení

Je-li zařízení sestaveno dle kapitoly 3.2.2, lze jej uvést do provozu. Nejdříve se připojí čerpadla. Jelikož při pokusech byly použita membránová čerpadla, bylo nutné je zapojit tak, aby celý proces výměny roztoku v cele probíhal na sání. Důvodem byla vysoká pulsace membrán a riziko protržení membrány během delšího experimentu. Objemy roztoků byly vždy upraveny tak, aby roztok přicházející do cely 1,3 a 4 byl co největší (500 ml) a naopak objem roztoku 2 byl co nejmenší (50 ml). Během měření dále byly zavedeny sondy na vodivost a pH. V rámci měření vodivosti byla zaznamenávána i teplota.

3.2.4 Použité přístroje a zařízení

Měření vodivosti bylo zprostředkováno přístrojem inoLab Cond 7110, měření pH pomocí pH metru HANNA pH 213. Ověřování proudu pomocí multimetru LINI-R 6000 Count True EMS Multimeter UT139C. Při měření byla použita čerpadla membránové NF1.300KT.18RC a NF 1.100 TT.18RC.

3.2.5 Použité chemikálie a roztoky

Pro experimenty s laboratorní celou byly použity stejné chemikálie jako pro elektrodialyzér. (Viz kapitola 3.1.6)

3.2.6 Analýza experimentů

Veškeré experimenty byly analyzovány minimálně na začátku a nakonec experimentu. Vždy byly odebrány dva vzorky pro analýzu kationtů a aniontů. Anionty byly stanoveny pomocí iontové chromatografie a kationty pomocí optické emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem.

3.3 Ověřovací srážecí pokusy

Pro zjištění vlivu rozpuštěné soli na součin rozpustnosti byly provedeny srážecí pokusy. Měření spočívalo na přípravě roztoků o různých koncentracích solí podle tabulky 3. Pokusy byly připraveny v 50 ml kádinkách a tabulkové koncentrace byly přepočítány. Roztoky byly titrovány ekvimolárními roztoky 1M Na₂SO₄ a CaCl₂ do první opalescence vůči černému podkladu.

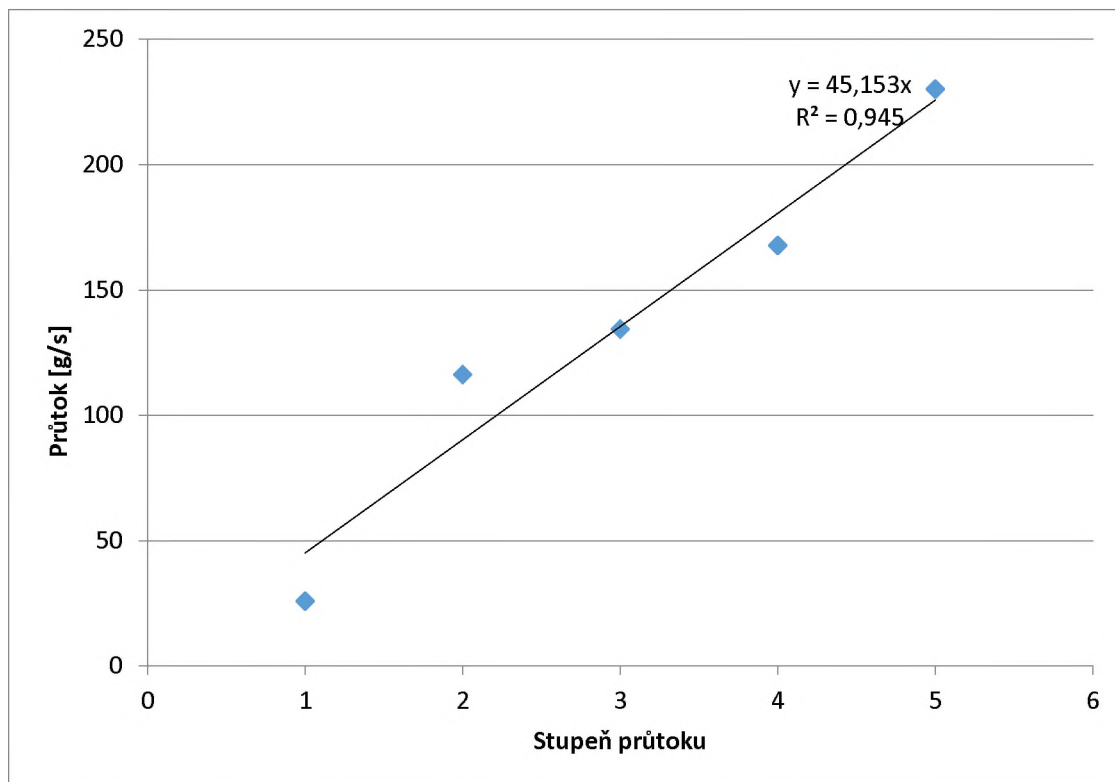
Tabulka 3 - Rozpis koncentrací jednotlivých roztoků

Roztok	Teoretická navážka NaCl (g NaCl/kg roztoku)
1	0
2	10
3	20
4	50
5	100
6	150
7	200

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1.1 Kalibrace čerpadel

Kalibrace byla nutností z důvodu, že nelze navolit určitý průtok kapaliny, ale pouze hodnotu od 1-6. Hodnota 1 vyjadřovala nejmenší průtok a naopak hodnota 6 největší průtok.



Graf 2 - Kalibrace čerpadla

Odchylka během kalibrace průtokoměru byla způsobena nepřesností při nastavování stupně průtoku. Tato skutečnost je způsobena tím, že hodnoty jednotlivých průtoků lze nastavit v spodní nebo horní hladině, kdy ještě lze udržet daný stupeň průtoku. Při zjištění tohoto problému byly všechny experimenty měřeny na minimální hodnotu, aby nedošlo ke ztrátě informace ohledně průtoku.

4.1.2 CaSO₄ – Experiment 1 (laboratorní cela)

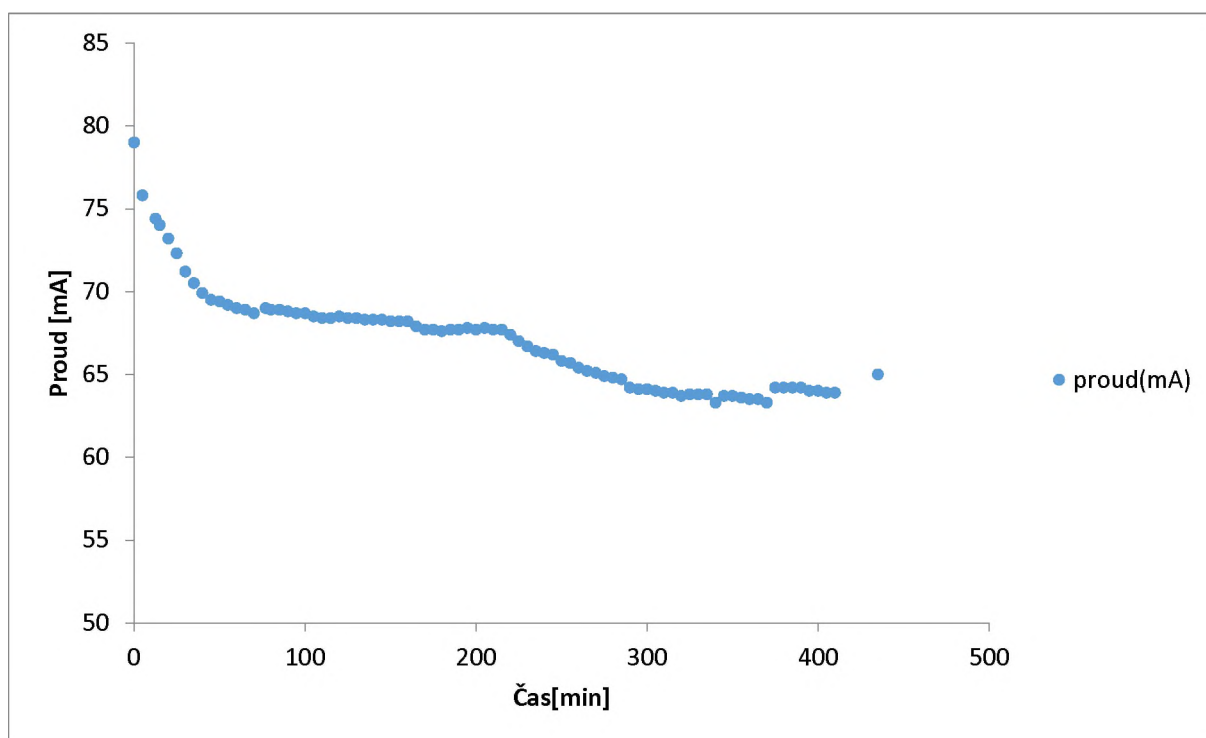
Pro tento experiment byly připraveny následující roztoky o přesně známých koncentracích

Tabulka 4 - Experiment 1 - Roztoky

Chemická látka	Koncentrace
----------------	-------------

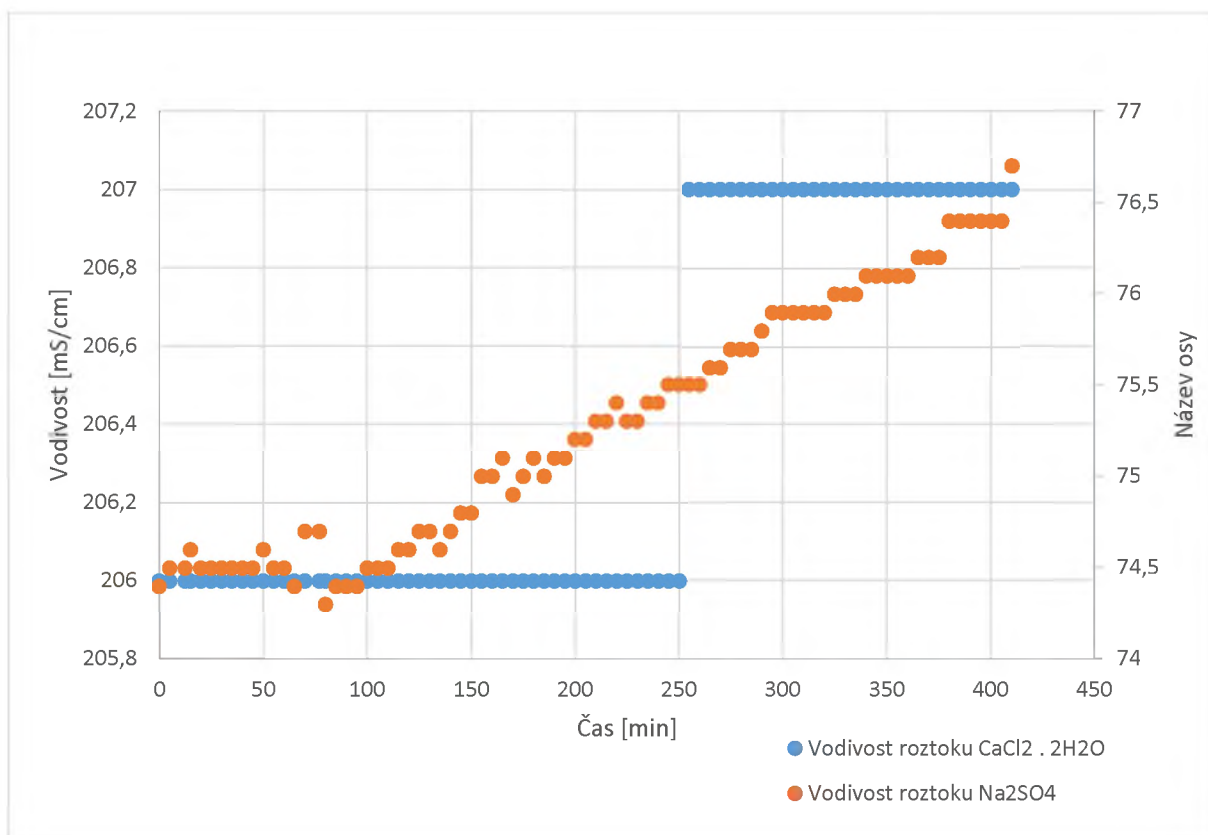
Chlorid sodný	180 g NaCl/l vody
Síran sodný	99 g Na ₂ SO ₄ /l vody
Chlorid vápenatý (dihydrát)	562,2 g CaCl ₂ ·2H ₂ O/l vody

Experiment byl proveden s veškerým množstvím roztoku, které bylo připraveno. Roztok síranu sodného byl přiveden do komory č. 1, roztok chloridu sodného do komory č. 2 a chlorid vápenatý do komory č.4, která byla propojena s komorou č.3. Membrána mezi komorou č.3 a č. 4 sloužila pouze jako těsnící prvek.



Graf 3 - Experiment 1 - Změna proudu v čase

Původní předpoklad byl, že lze sledovat změnu proudu s rostoucím množstvím sraženiny v objemu. Bohužel během jednotlivých experimentů bylo zjištěno, že tento pokles je viditelný až při vizuálním vysrážení sraženiny CaSO₄.



Graf 4 - Experiment 1 - Změna vodivosti v čase

Při vysoké koncentraci $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se vodivost téměř neměnila při napětí 4,5 V na zdroji. Zatímco vodivost síranu sodného během měření vzrostla o 2,5 mS/cm za 6,5 hodiny. Počáteční hodnota proudu byla 80 mA a během měření klesala na hodnoty okolo 60 – 65 mA.

Během experimentu bylo dosaženo průměrné koncentrace 7,54 g/l CaSO_4 . Tato hodnota je 3,2x větší, než je tabelová hodnota [25]. Takto vysoká koncentrace bez vysrážení CaSO_4 byla dosažena z důvodu vysoké koncentrace chloridu sodného.

Zařízení bylo konstruováno v uspořádání membrán (od katody) anion selektivní membrána, kation selektivní membrány a kation selektivní membrána (těsnící prvek). Byly použity následující roztoky:

Komora 1: síran sodný

Komora 2: chlorid sodný

Komora 3-4: chlorid vápenatý

Roztok síranu sodného byl v kontaktu s katodou a roztok chloridu sodného v anodou.

4.1.3 CaSO₄ – Experiment 2 (laboratorní cela)

Hlavním záměrem tohoto experimentu bylo sledovat změnu proudu při časově dlouhém experimentu. Pro tento experiment byly připraveny následující roztoky:

Tabulka 5 – Experiment 2 - Roztoky

Chemická látka	Koncentrace
Chlorid sodný	20 g NaCl/l vody
Síran sodný	99 g Na ₂ SO ₄ /1 l vody
Chlorid vápenatý (dihydrát)	561 g CaCl ₂ ·2H ₂ O /l vody

Zařízení bylo konstruováno v uspořádání membrán (od katody) anion selektivní membrána, kation selektivní membrány a kation selektivní membrána (těsnící prvek). Byly použity následující roztoky:

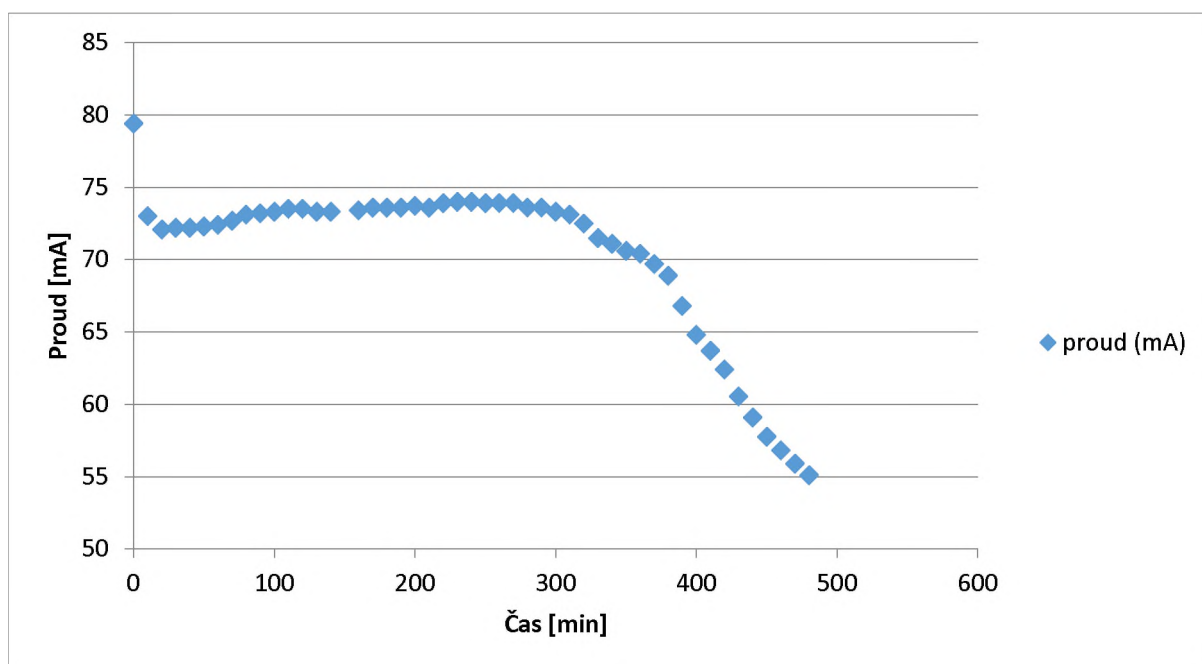
Komora 1: síran sodný

Komora 2: chlorid sodný

Komora 3-4: chlorid vápenatý

Roztok síranu sodného byl v kontaktu s katodou a roztok chloridu sodného v anodou.

Počáteční hodnota napětí byla 6,3 V a proud 80 mA.



Graf 5 - Experiment 2 - Změna proudu v čase

Na laboratorní cele lze pozorovat, že k větší změně proudu dochází až po delším čase a při nižších koncentracích indiferentního roztoku. Toto může být právě spojováno s pulsací membrán vlivem membránových čerpadel, popřípadě přesycením roztoku. Z předchozí pokusů jsme zjistili, že vliv sodných iontů v roztoku výrazně ovlivňuje dobu, kdy dojde k vysrážení na povrchu membrány. V případě nízké koncentrace soli NaCl došlo k vysrážení v 2. komoře experimentální cele, a to nejen na povrchu membrán, ale také v objemu rozpouštědla.

Během experimentu bylo dosaženo koncentrace v koncentrátu 4,39 g/l CaSO₄. Velmi zajímavým zjištěním byl fakt, že při experimentu s koncentrací 120 g NaCl v koncentrační komoře (2) nedošlo k vysrážení CaSO₄. Koncentrace při tomto experimentu dosáhla hodnoty 4,22 g/l CaSO₄.

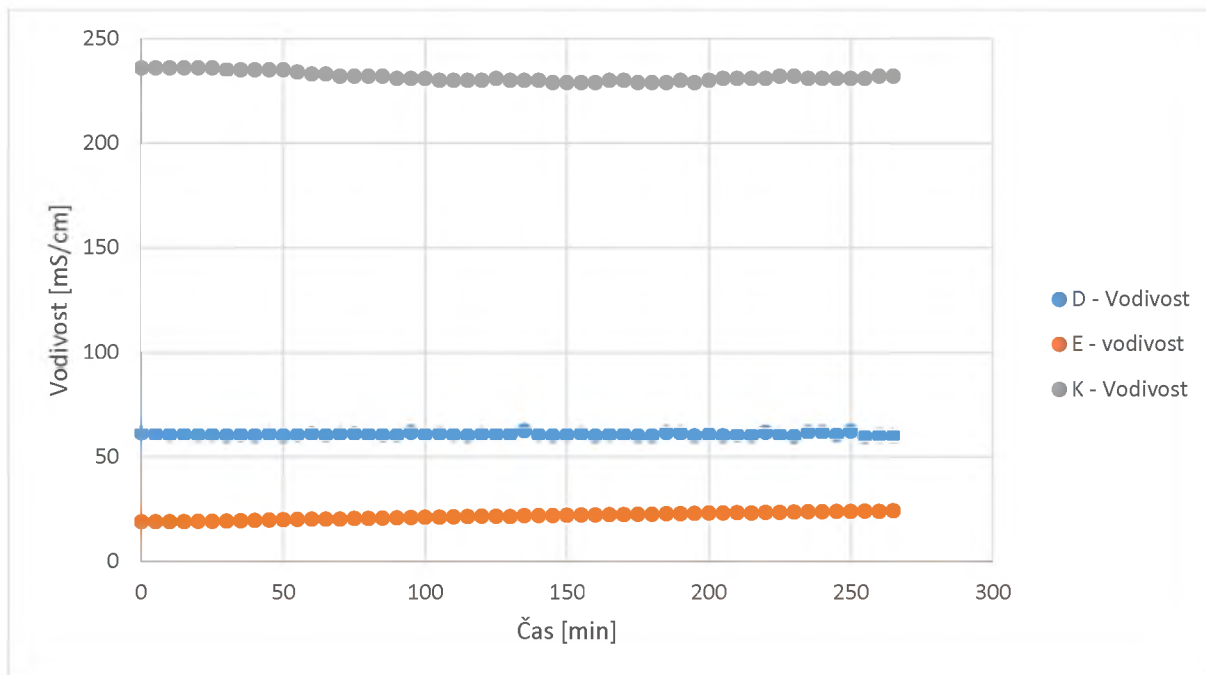
4.1.4 CaSO₄ – Experiment 3 (elektrodialyzér)

Pro tento experiment byly připraveny následující roztoky o známých koncentracích:

Tabulka 6 - Experiment 3 - Roztoky

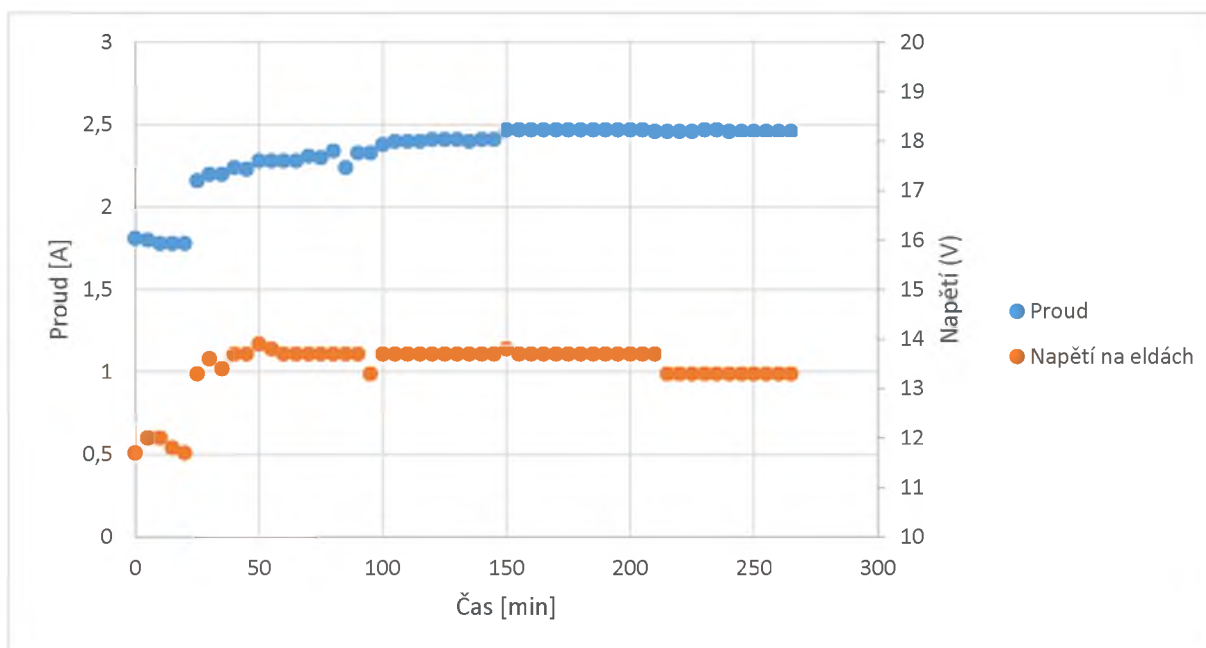
	Koncentrace
Diluát	40 g NaCl/kg roztoku
Koncentrát	320 g NaCl/kg roztoku
Nástřík	75 g NaCl/kg roztoku

Roztok koncentrátu byl připraven jako 90 % (320 g) rozpustnosti látky NaCl. Do roztoku diluátu a koncentrátu bylo přidáno 10 ml roztoku o koncentraci 161 g CaCl₂·2H₂O/kg roztoku a 10 ml roztoku o koncentraci 157 g Na₂SO₄/kg roztoku. Tento přídavek simuloval koncentraci 50 % rozpustnosti CaSO₄, neboť sraženinu nebylo možné vmíchat do roztoku koncentrátu, resp. diluátu z důvodu dlouhé doby rozpustnosti. Diluát byl udržován na hodnotě vodivosti 60 mS/cm ± 2 mS/cm pomocí nástřikového roztoku 75 g NaCl/kg roztoku, který byl nasycen z 50 % rozpustnosti CaSO₄. Jednalo se modifikovanou metodu udržování koncentrace „Feed and Bleed“.



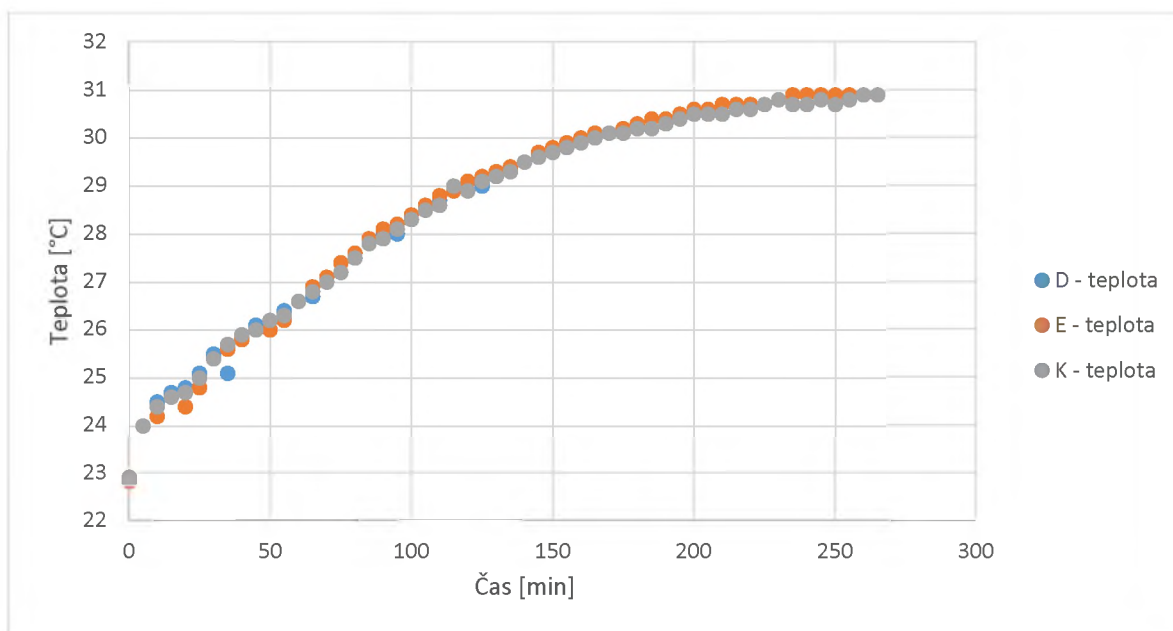
Graf 6 - Experiment 3 - Změna vodivosti v čase

Během experimentu byla vodivost na všech roztocích prakticky konstantní. Největší změnu lze pozorovat na vodivosti koncentrátu (cca 4 mS/cm) mezi začátkem a koncem experimentu.



Graf 7 - Experiment 3 - Změna proudu a napětí na elektrodách v čase

Napětí na drátkách je automaticky regulováno a nastaveno na $10 \text{ V} \pm 0,1 \text{ V}$.



Graf 8 - Experiment 3 - Změna teploty v čase

Jelikož experiment nebyl chlazen, lze vidět vzestup teploty s časem. Růst teploty je způsoben čerpadly. Teplota ve všech třech celách roste prakticky stejně.

Během měření nedošlo k vysrážení sraženiny CaSO_4 . Došlo k zvýšení koncentrace z 2,02 g/l CaSO_4 na 4,52 g/l CaSO_4 . Hodnota koncentrace je skoro dvojnásobně vyšší, než uvádí literatura a přitom nedošlo k vysrážení [25]. Příčinou je zřejmě vysoká koncentrace NaCl v koncentrátu. Zvýšená koncentrace NaCl ovlivňuje iontovou sílu v roztoku, což vede ke snížení aktivitních koeficientů, a tudíž zvýšení koncentrací CaSO_4 .

Po měření byl proveden solný test, který sloužil jako hlavní parametr funkčnosti a účinnosti membrán pro další měření. Díky tomuto testu jsme zjistili, jestli není modul poškozen nebo zanesen.

Tabulka 7 - Experiment 3 - Výsledky solného testu

Veličina	Positiv	Negativ	Jednotka
Proudová účinnost	96,6	93,3	%
Intenzita hmotnostního toku soli	305,4	323,7	$\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$
Měrná spotřeba elektrické energie	390,8	404,5	Wh kg^{-1}
Doba testu	60	58,75	min
Chyba bilance	-3,06	-0,62	%

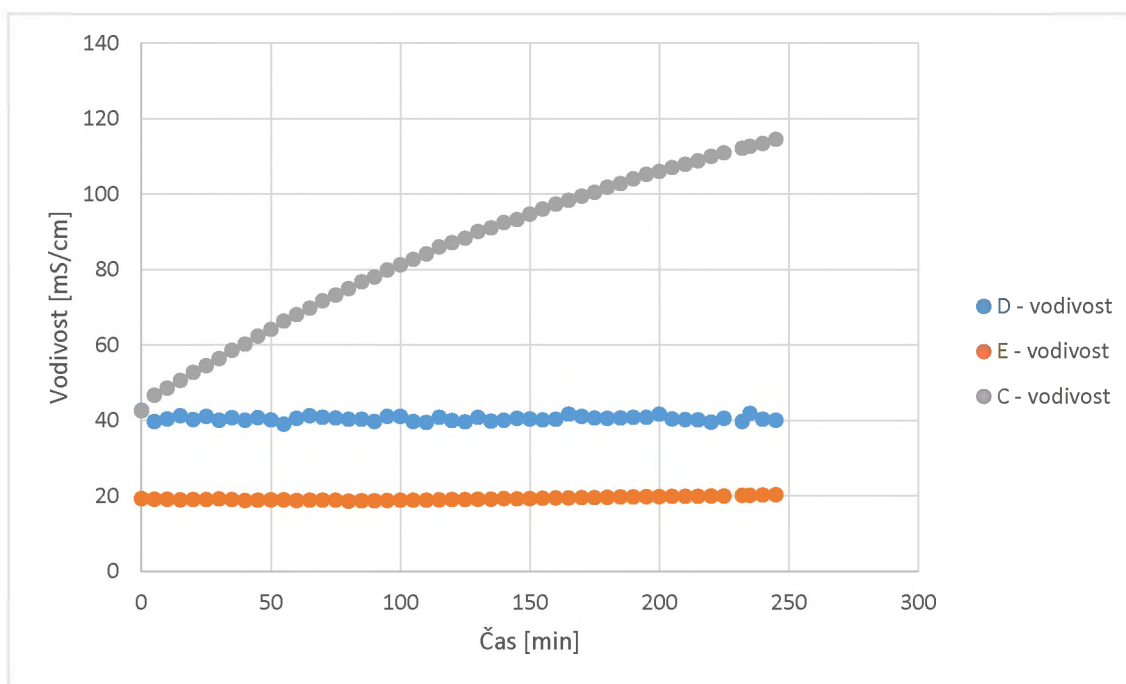
4.1.5 CaSO₄ – Experiment 4 (elektrodialyzér)

Pro tento experiment byly připraveny následující roztoky o známých koncentracích

Tabulka 8 – Experiment 4 - Roztoky

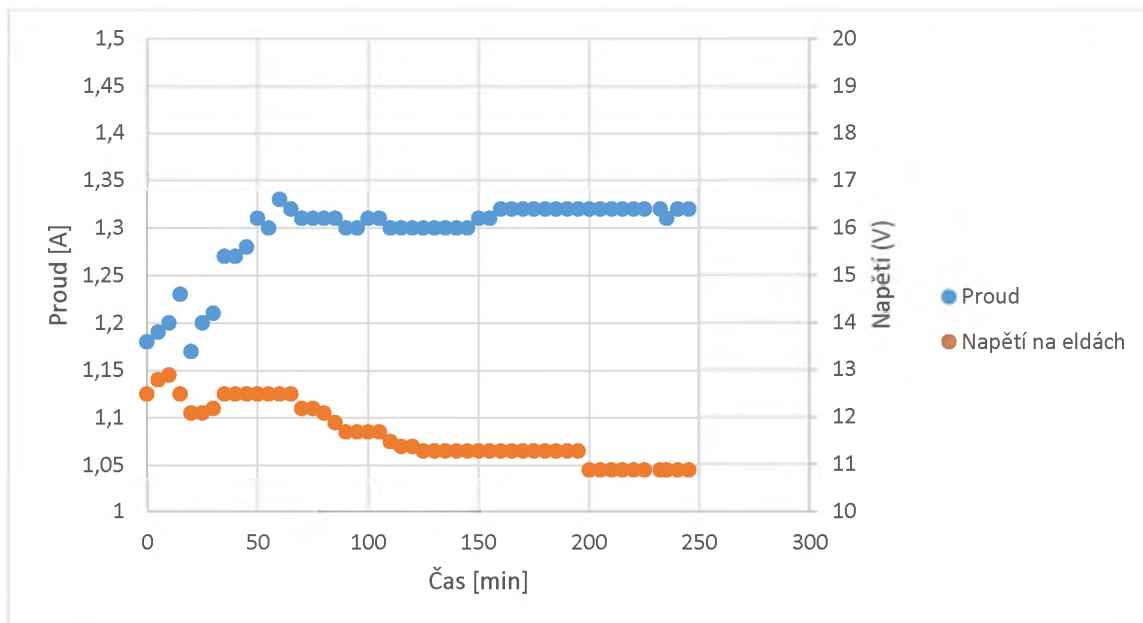
	Koncentrace
Diluát	40 g NaCl/kg roztoku
Koncentrát	20 g NaCl/kg roztoku
Nástřík	75 g NaCl/kg roztoku

Do roztoku koncentrátu jsme přidali 199,1 ml o koncentraci 250 g Na₂SO₄/l vody a 194,5 ml o koncentraci 260 g CaCl₂·2H₂O/l vody. Roztoky jsme nechali do druhého dne vysrážet a poté zfiltrovali na vakuové pumpě. Tyto roztoky jsme před použitím ještě zředili vodou o 10 % původního objemu. Opět jsme využili metodu „Feed and Bleed“ s nástříkem o koncentraci 75 g NaCl/kg roztoku. I tento nástřík byl nasycen CaSO₄ a zředěn o 10 % původního objemu.



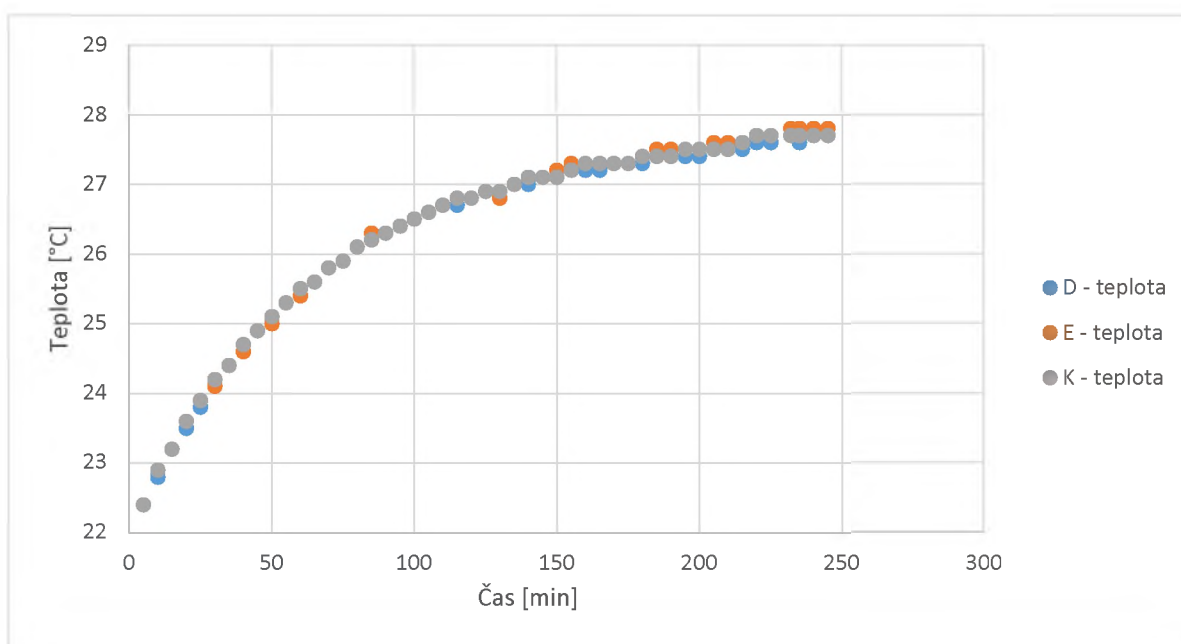
Graf 9 - Experiment 4 - Změna vodivosti v čase

Při tomto experimentu jsme pozorovali výrazný vzestup vodivosti koncentrátu, který byl nejspíše zapříčiněn zvyšováním koncentrace CaSO₄ a NaCl v koncentrátu.



Graf 10 - Experiment 4 - Změna proudu a napětí na elektrodách v čase

Napětí na drátkách je automaticky regulováno a nastaveno na $10 \text{ V} \pm 0,1 \text{ V}$.



Graf 11 - Experiment 4 - Změna teploty v čase

Původní koncentrace CaSO_4 v diluátu byla $4,47 \text{ g/l}$ a během experimentu došlo k zahuštění koncentrátu na hodnotu $7,28 \text{ g CaSO}_4$. Oproti prvnímu experimentu prováděnému na elektrodialyzéru došlo k zvýšení koncentrace jen o 63 %. Experiment trval 4 hodiny a data byla zapisována po 10 minutách. Nedošlo k vysrážení CaSO_4 na povrchu ani v objemu rozpouštědla.

Po měření byl proveden solný test, který sloužil jako hlavní parametr funkčnosti a účinnosti membrán pro další měření. Díky tomuto testu jsme zjistili, jestli není modul poškozen nebo zanesen

Tabulka 9 - Experiment 4 - Výsledky solného testu

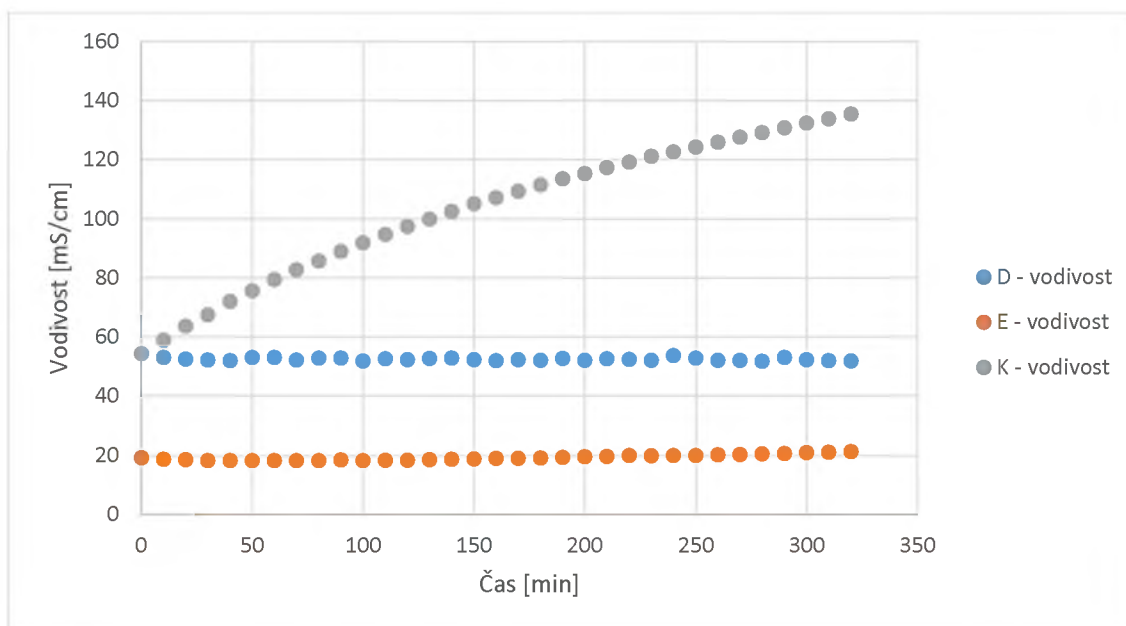
Veličina	Positiv	Negativ	Jednotka
Proudová účinnost	96,6	93,3	%
Intenzita hmotnostního toku soli	305,4	323,7	$\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$
Měrná spotřeba elektrické energie	390,8	404,5	Wh kg^{-1}
Doba testu	60	58,75	min
Chyba bilance	-3,06	-0,62	%

4.1.6 CaSO₄ – Experiment 5 (elektrodialyzér)

Tabulka 10 - Experiment 5 - Roztoky

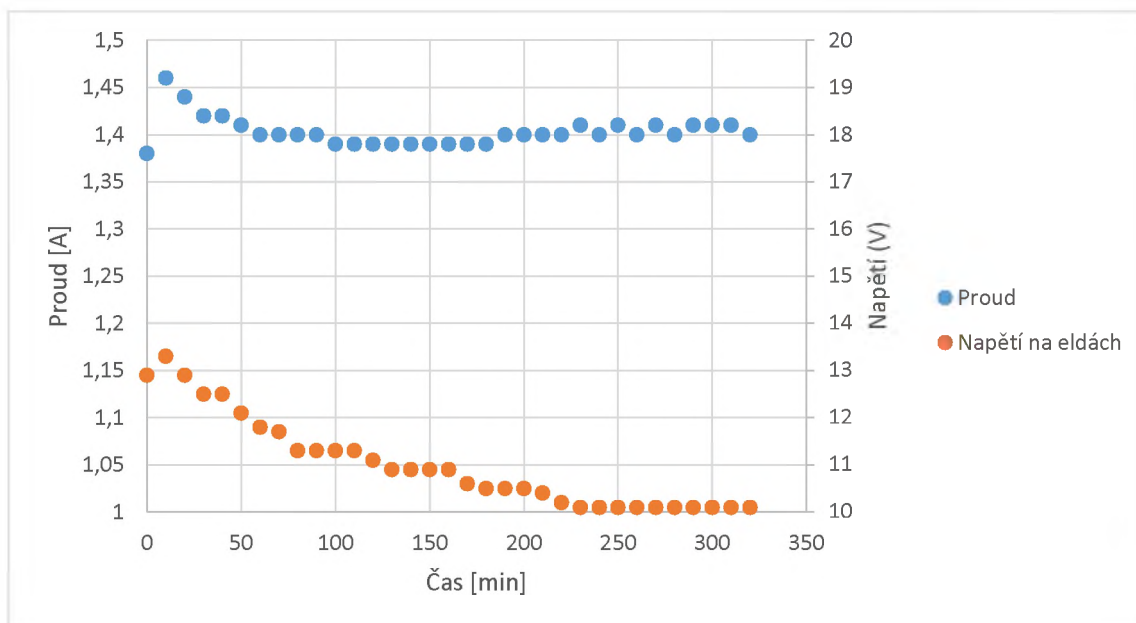
	Koncentrace
Diluát	20 g NaCl/kg roztoku
Koncentrát	20 g NaCl/kg roztoku
Nástřík	100 g NaCl/kg roztoku

Do roztoku koncentrátu a diluátu jsme přidali 202 g roztoku o koncentraci 213,7 g Na₂SO₄/kg roztoku a 161,5 g roztoku o koncentraci 260 g CaCl₂·2H₂O/kg roztoku a nechali přes noc kvantitativně vysrážet. Roztok jsme poté zfiltrovali a jako nasycený použili jako koncentrát a diluát. Byla zvolena opět metoda „Feed and Bleed“ s roztokem 100 g NaCl/kg roztoku, který byl nasycen CaSO₄. Na nasycení jsme využili stejných roztoků jako na diluát a koncentrát o spotřebách 211,8 g roztoku Na₂SO₄ a 208,9 g CaCl₂·2H₂O.



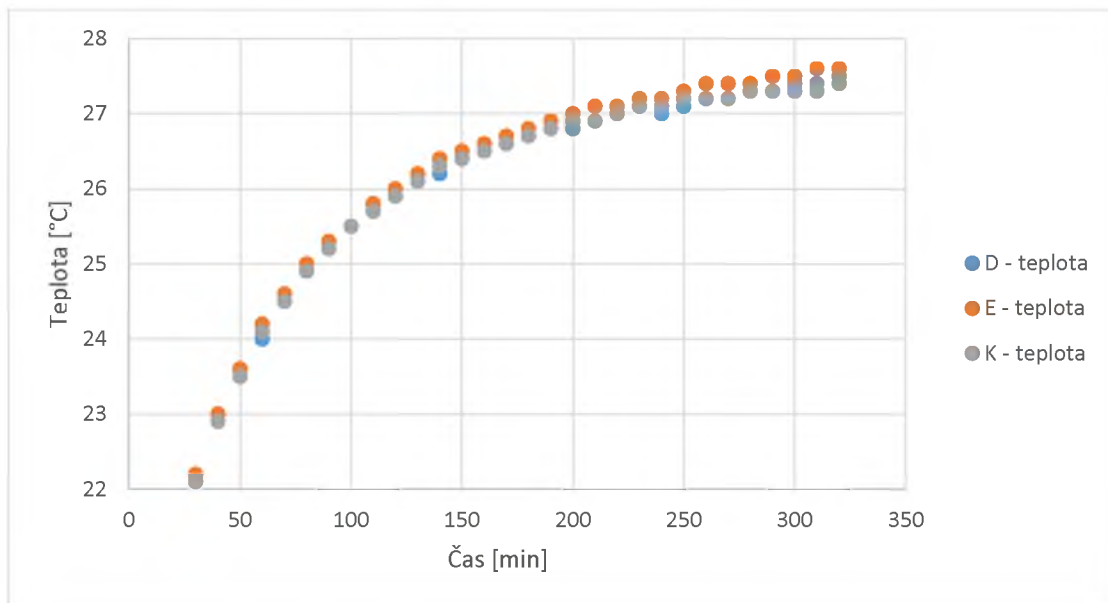
Graf 12 - Experiment 5 - Změna vodivosti v čase

Během experimentu jsme sledovali vzrůst vodivosti koncentrátu a vykrystalizování CaSO_4 na povrchu kuželky průtokoměru. Vodivost diluátu byla regulována pomocí nástřikového roztoku o vodivosti 140,2 mS/cm.



Graf 13 - Experiment 5 - Změna proudu a napětí na elektrodách v čase

Na rozdíl od předchozích pokusů zde dochází k poklesu jak proudu, tak k napětí na elektrodách. Napětí na drátkách je automaticky regulováno na hodnotu $10 \text{ V} \pm 0,1 \text{ V}$.



Graf 14 - Experiment 5 - Změna teploty v čase

Původní koncentrace CaSO_4 v koncentrátu byla $5,9 \text{ CaSO}_4 \text{ g/l}$. Během měření došlo k zahuštění na $7,41 \text{ g/l CaSO}_4$. Roztoky nebyly ředěny a byly využito nasycených roztoků, které před samotným experimentem byly zfiltrovány na vakuové pumpě. Došlo k vysrážení v průtokoměru, přesněji na kuželce rotametru. Měření bylo přerušeno v okamžik, kdy se na kuželce usadilo velké množství sraženiny, které zabránilo pohybu kuželky v rotametru.

Po měření byl proveden solný test, který sloužil jako hlavní parametr funkčnosti a účinnosti membrán pro další měření. Díky tomuto testu jsme zjistili, jestli není modul poškozen nebo zanesen.

Tabulka 11 - Experiment 5 - Výsledky solného testu

Veličina	Positiv	Negativ	Jednotka
Proudová účinnost	97,2	89,4	%
Intenzita hmotnostního toku soli	352,7	355,8	$\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$
Měrná spotřeba elektrické energie	388,3	422	Wh kg^{-1}
Doba testu	50,92	48,58	min
Chyba bilance	-1,10	-0,31	%

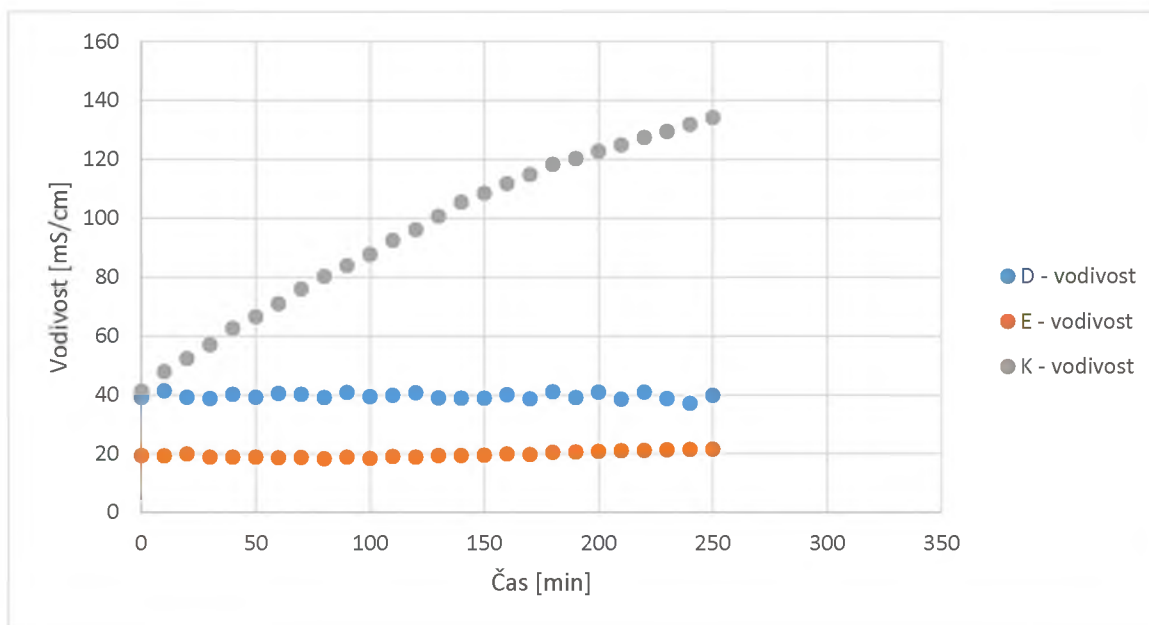
4.1.7 CaSO₄ – Experiment 6 (elektrodialyzér)

Pro tento experiment byly připraveny následující roztoky o známých koncentracích:

Tabulka 12 - Experiment 6 - Roztoky

	Koncentrace
Diluát	10 g NaCl/kg roztoku
Koncentrát	10 g NaCl/kg roztoku
Nástřík	100 g NaCl/kg roztoku

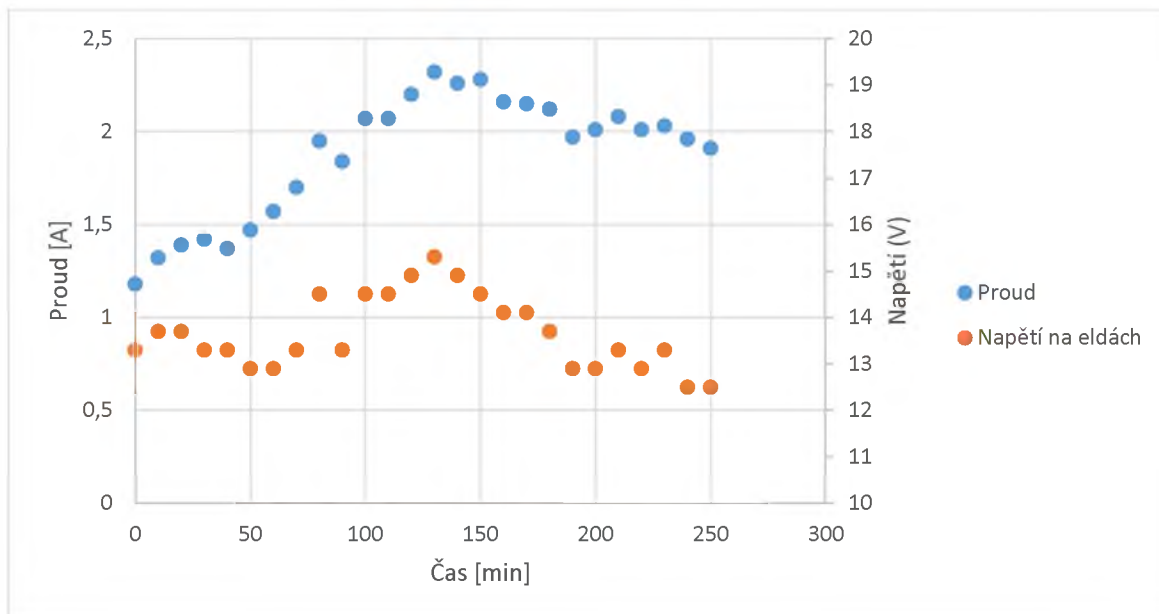
Do roztoku koncentrátu a diluátu jsme přidali 157,6 g roztoku o koncentraci 250 g Na₂SO₄/l a 161,8 g roztoku o koncentraci 260 g CaCl₂·2H₂O/l vody. Po vysrážení (24 hodin) jsme roztok zfiltrovali a dostali nasycený roztok CaSO₄. Pro udržení koncentrace v diluátu jsme opět využili metodu „Feed and Bleed“, kdy jako nástřík jsme si připravili roztok 100 g NaCl/kg roztoku opět nasycený CaSO₄. Pro nasycení nástříku jsme potřebovali 207,2 g roztoku 250 g Na₂SO₄/l a 209,4 g roztoku o koncentraci 260 g CaCl₂·2H₂O/l vody.



Graf 15 - Experiment 6 - Změna vodivosti v čase

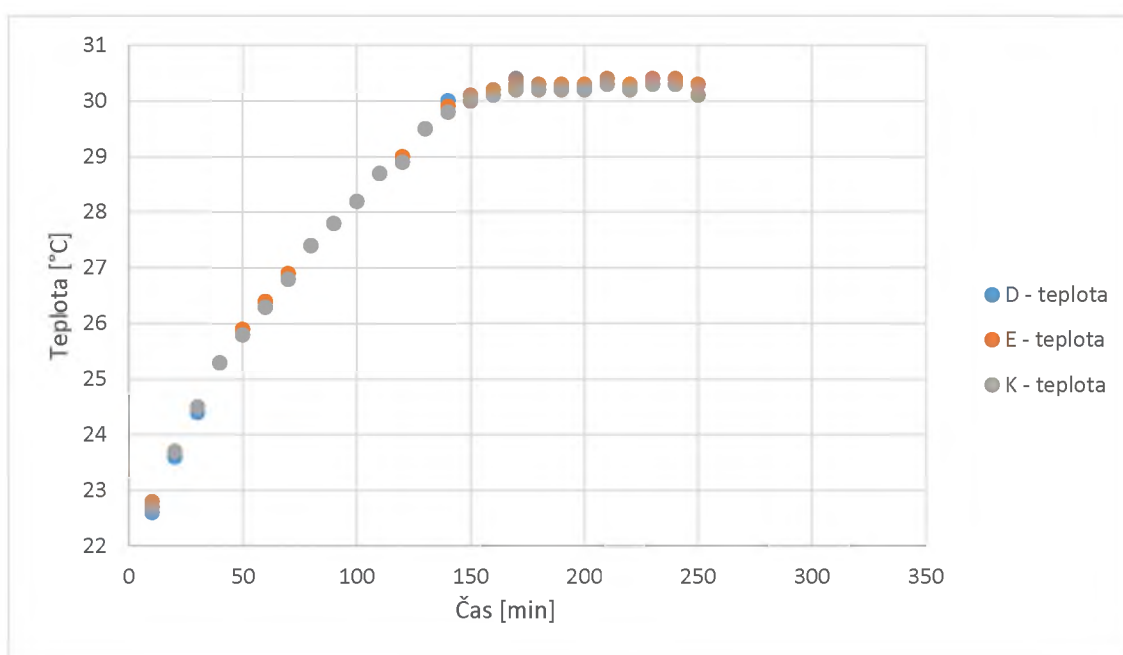
Vodivost nástříkového roztoku byla 141 mS/cm. K prvnímu viditelnému vykrystalizování na kuželce rotametry došlo už v 110 minutě experimentu. Experiment byl ukončen v čase 250 min z důvodu velkého množství sraženiny.

Vlastní fotografie vysráženého CaSO₄ je uvedena v příloze.



Graf 16 - Experiment 6 - Změna proudu a napětí na elektrodách v čase

Na grafu můžeme pozorovat dvě maxima, které odpovídají času, kdy došlo k prvnímu viditelnému vyloučení sraženiny CaSO_4 v objemu.



Graf 17 - Experiment 6 - Změna teploty v čase

Experiment byl veden za velmi nízkých koncentrací NaCl v diluátu a koncentrátu. Po zjištění vlivů iontové síly na tvorbu sraženiny CaSO_4 právě tato nízká koncentrace způsobila vysrážení CaSO_4 v objemu i na povrchu jednotlivých membrán, které byly součástí modulu. I když došlo jen k malému zvýšení koncentrace z 5,48 g/l CaSO_4 na 5,9 g/l CaSO_4 , pozorovali jsme vysrážení.

Po měření byl proveden solný test, který sloužil jako hlavní parametr funkčnosti a účinnosti membrán pro další měření. Díky tomuto testu jsme zjistili, jestli není modul poškozen nebo zanesen.

Tabulka 13 - Experiment 6 - Výsledky solného testu

Veličina	Positiv	Negativ	Jednotka
Proudová účinnost	96,7	92,5	%
Intenzita hmotnostního toku soli	383,5	350,6	$\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$
Měrná spotřeba elektrické energie	390,3	407,8	Wh kg^{-1}
Doba testu	48,58	55	min
Chyba bilance	-1,95	0,24	%

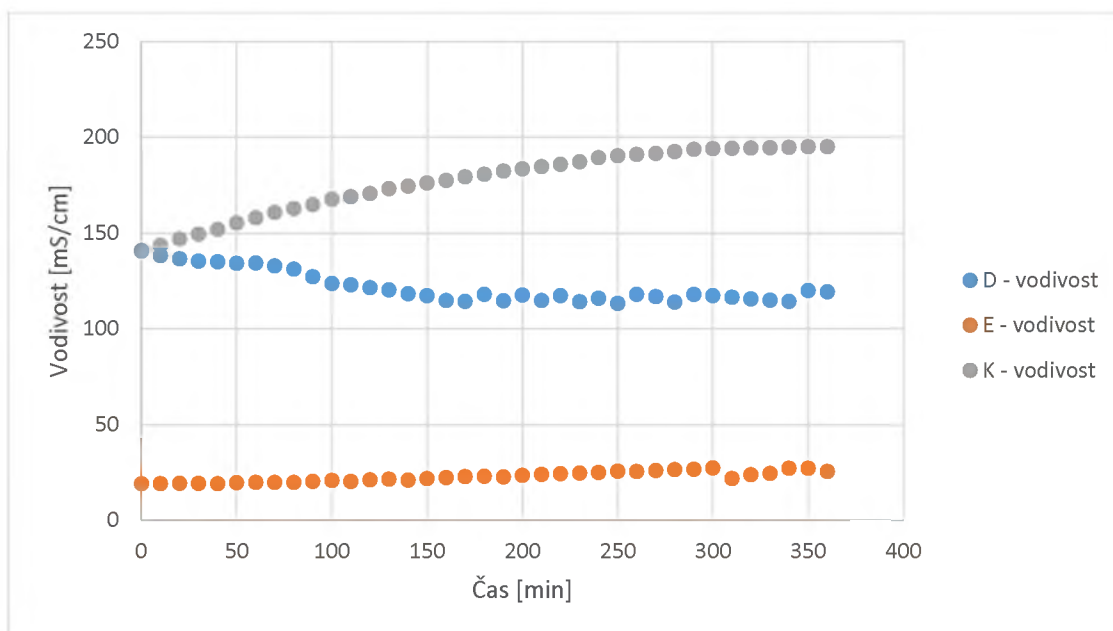
4.1.8 CaSO₄ – Experiment 7 (elektrodialyzér)

Pro tento experiment byly připraveny následující roztoky o známých koncentracích

Tabulka 14 - Experiment 7 - Roztoky

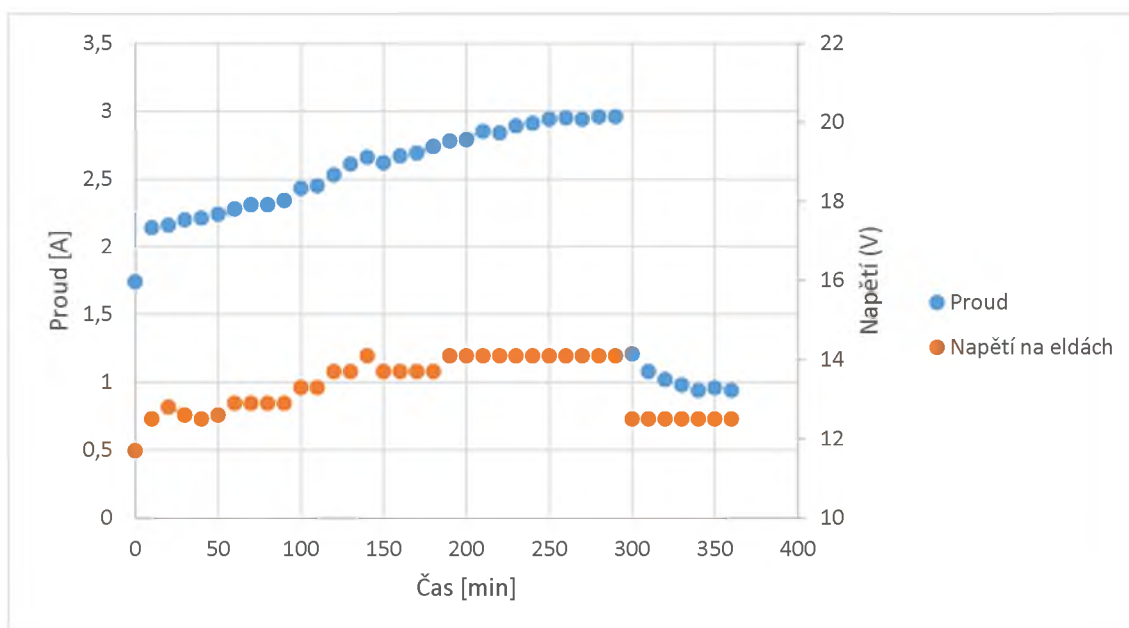
	Koncentrace
Diluát	100 g NaCl/kg roztoku
Koncentrát	100 g NaCl/kg roztoku
Nástřík	100 g NaCl/kg roztoku

Do roztoku koncentrátu a diluátu jsme přidali 202 g roztoku o koncentraci 244 g Na₂SO₄/l a 198 g roztoku o koncentraci 250 g CaCl₂·2H₂O/l vody. Po vysrážení (24 hodin) jsme roztok zfiltrovali a dostali nasycený roztok CaSO₄. Pro udržení koncentrace v diluátu jsme opět využili metodu „Feed and Bleed“, kdy jako nástřík jsme si připravili roztok 100 g NaCl/kg roztoku opět nasycený CaSO₄. Pro nasycení nástříku jsme potřebovali 281 g roztoku 250 g Na₂SO₄/l a 233 g roztoku o koncentraci 260 g CaCl₂·2H₂O/l vody.



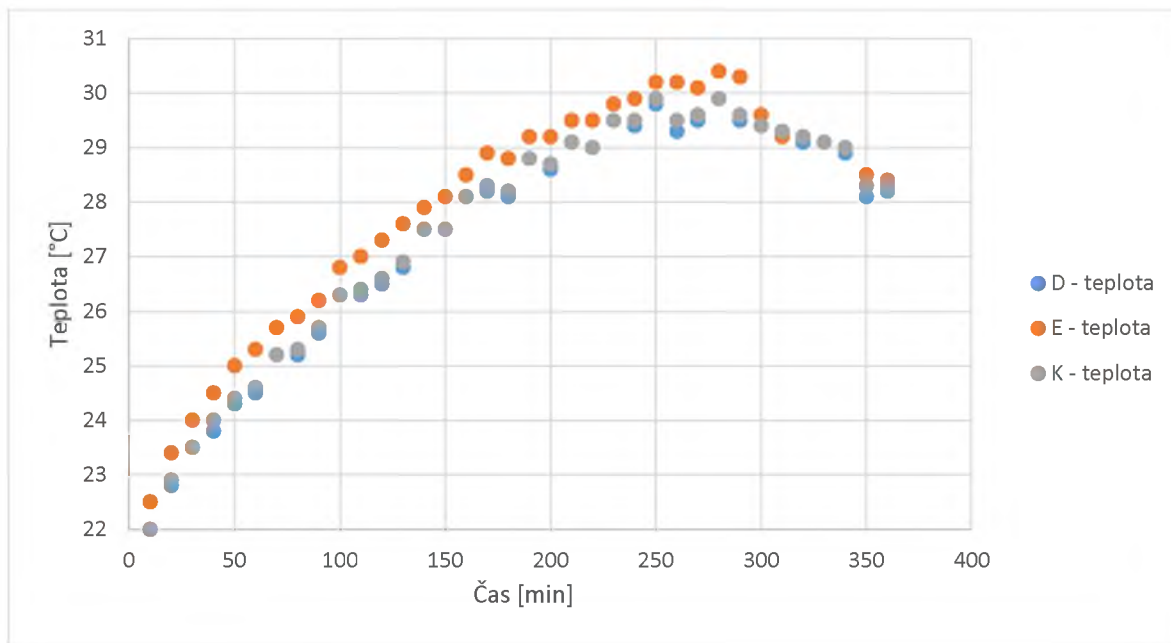
Graf 18 - Experiment 7 - Změna vodivosti v čase

Jelikož nástrík měl podobnou hodnotu vodivosti jako diluát, nebylo možné udržet hodnotu vodivosti konstantní.



Graf 19 - Experiment 7 - Změna proudu a napětí na elektrodách v čase

V čase 300 minut byl pozorován pokles proudu a napětí na elektrodách. Důvodem bylo zanešení rotametru a snížení průtoku díky vysrážení CaSO_4 .



Graf 20 - Experiment 7 - Změna teploty v čase

Experiment byl veden při vysokých koncentracích sodné soli v roztoku. Došlo k zakonzentrování CaSO_4 z původních 7,43 g/l na 9,75 g/l. Koncentrace překračovali tabelované hodnoty rozpustnosti CaSO_4 až trojnásobně [25]. Důvodem byla vysoká koncentrace NaCl jak v diluátu, tak v koncentrátu.

Po měření byl proveden solný test, který sloužil jako hlavní parametr funkčnosti a účinnosti membrán pro další měření. Díky tomuto testu jsme zjistili, jestli není modul poškozen nebo zanesen.

Tabulka 15 - Experiment 7 - Výsledky solného testu

Veličina	Positiv	Negativ	Jednotka
Proudová účinnost	97,4	94	%
Intenzita hmotnostního toku soli	293,5	367,4	$\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$
Měrná spotřeba elektrické energie	387,6	401,5	Wh kg^{-1}
Doba testu	62	52,67	min
Chyba bilance	-2,03	-0,12	%

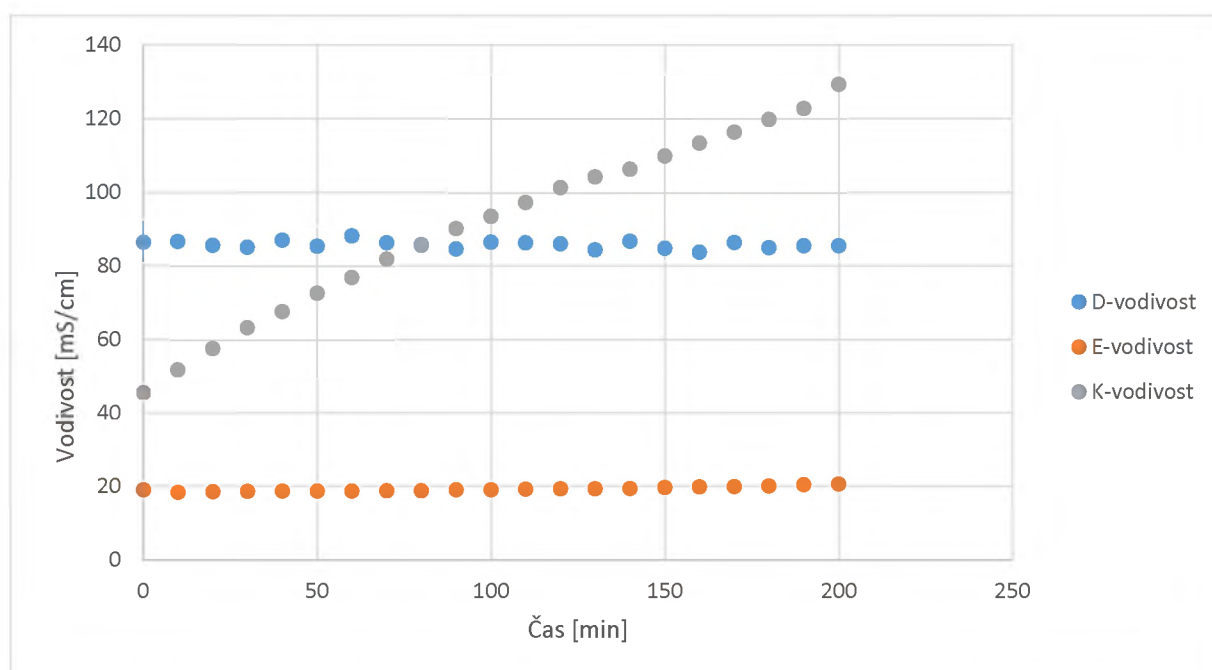
4.1.9 CaSO_4 – Experiment 8 (elektrodialyzér)

Pro tento experiment byly připraveny následující roztoky o známých koncentracích

Tabulka 16 - Experiment 8 - Roztoky

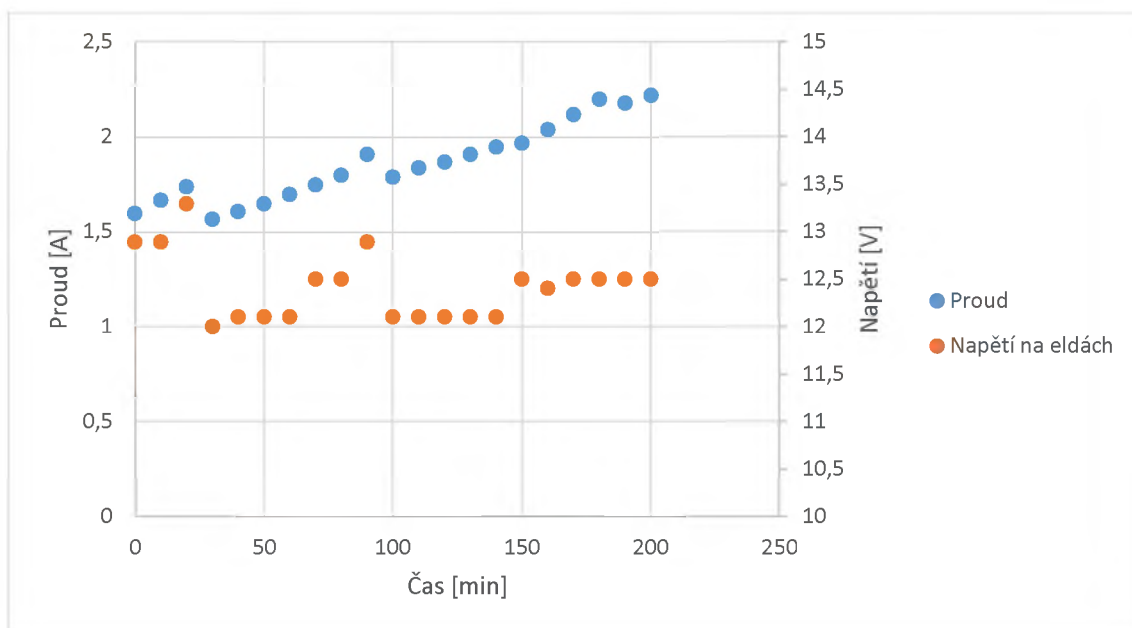
	Koncentrace
Diluát	40 g NaCl/kg roztoku
Koncentrát	10 g NaCl/kg roztoku
Nástřík	100 g NaCl/kg roztoku

Do roztoku diluátu jsme přidali 145,4 g roztoku o koncentraci 250 g Na₂SO₄/kg roztoku a 85,7 g roztoku o koncentraci 260 g CaCl₂·2H₂O/kg roztoku. Poté do roztoku koncentrátu jsme přidali 199 g roztoku o koncentraci 250 g Na₂SO₄/kg roztoku a 189,7 g roztoku o koncentraci 260 g CaCl₂·2H₂O/kg roztoku. Pro udržení koncentrace v diluátu jsme opět využili metodu „Feed and Bleed“, kdy jako nástřík jsme si připravili roztok 100 g NaCl/kg roztoku opět nasycený CaSO₄. Pro nasycení nástříku jsme potřebovali 250 g roztoku 250 g Na₂SO₄/kg roztoku a 338,8 g roztoku o koncentraci 260 g CaCl₂·2H₂O/kg roztoku.



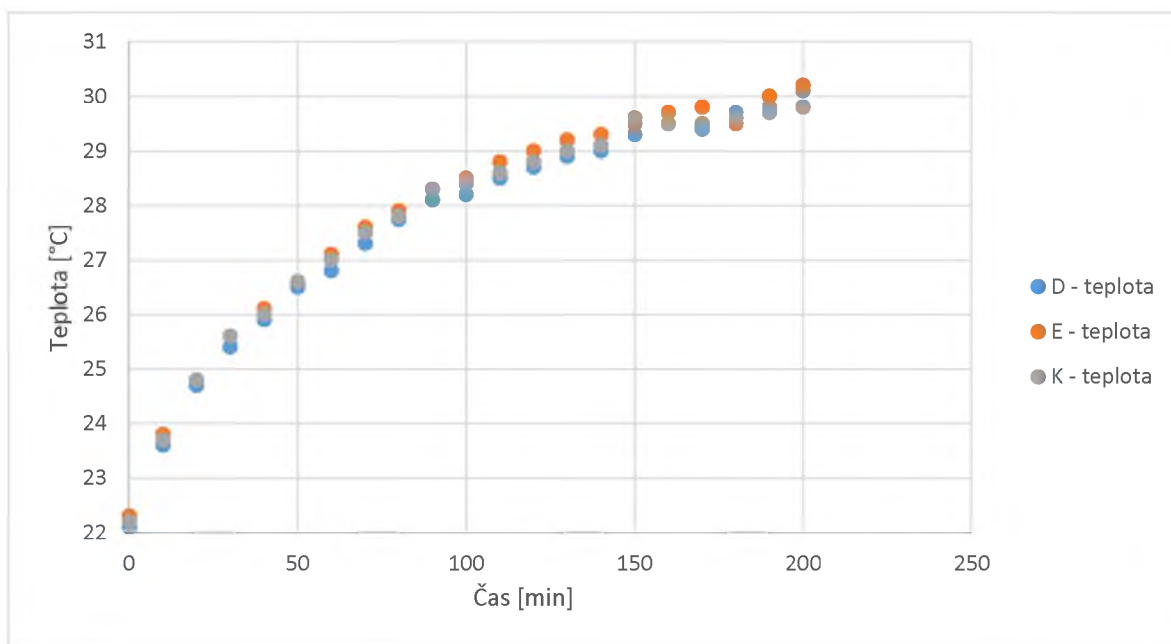
Graf 21 - Experiment 8 - Změna vodivosti v čase

Z grafu je možné pozorovat rapidní vzestup vodivosti koncentrátu.



Graf 22 - Experiment 8 - Změna proudu a napětí na elektrodách v čase

Napětí na drátkách je automaticky regulováno na hodnotu $10 \text{ V} \pm 0,1 \text{ V}$.



Graf 23 - Experiment 8 - Změna teploty v čase

Experiment byl veden při vysokých koncentracích sodné soli v roztoku. Došlo k zakonzentrování soli z původních $6,39 \text{ g/l CaSO}_4$ na $9,43 \text{ g/l}$. Koncentrace překračovali tabelované hodnoty rozpustnosti CaSO_4 až trojnásobně [25]. Důvodem byla vysoká koncentrace NaCl jak v diluátu, tak v koncentrátu. Koncentrace CaSO_4 místy překračovala i $9,5 \text{ g/l CaSO}_4$. Důvodem snížení koncentrace CaSO_4 ve finálního vzorku byla osmóza vody, ke které dochází během migrace iontů skrz membránu.

Po měření byl proveden solný test, který sloužil jako hlavní parametr funkčnosti a účinnosti membrán pro další měření. Díky tomuto testu jsme zjistili, jestli není modul poškozen nebo zanesen.

Tabulka 17 - Experiment 8 - Výsledky solného testu

Veličina	Positiv	Negativ	Jednotka
Proudová účinnost	96,6	95,7	%
Intenzita hmotnostního toku soli	295,1	337,4	g m ⁻² h ⁻¹
Měrná spotřeba elektrické energie	390,8	394,4	Wh kg ⁻¹
Doba testu	65	52	min
Chyba bilance	-3,67	-1,53	%

Solný test prováděn v režimu POSITIVE měl teplotu roztoku 18 – 22,6 °C. Toto má za příčinu nižší intenzitu hmotnostního toku soli a celkově delší dobu testu.

4.1.10 Vliv iontové síly na rozpustnost sraženiny CaSO₄

Během experimentů jsme došli k závěrům, že rozpustnost CaSO₄ je ovlivněna cizími ionty, které se nacházejí v roztoku. Pro ověření této teorie jsme provedli sadu experimentů.

Vyšli jsme ze základní Debye-Hückelovy teorie [26] a využili následujících vztahů.

$$\log(\gamma) = - \frac{A \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{i}}{1 + B \cdot \hat{a} \cdot \sqrt{i}} \quad (4-16)$$

Pro vztah 4-16 byly využity následující konstanty:

A = 0,509 pro vodu při 25 °C

B = 0,33 pro vodu při 25 °C

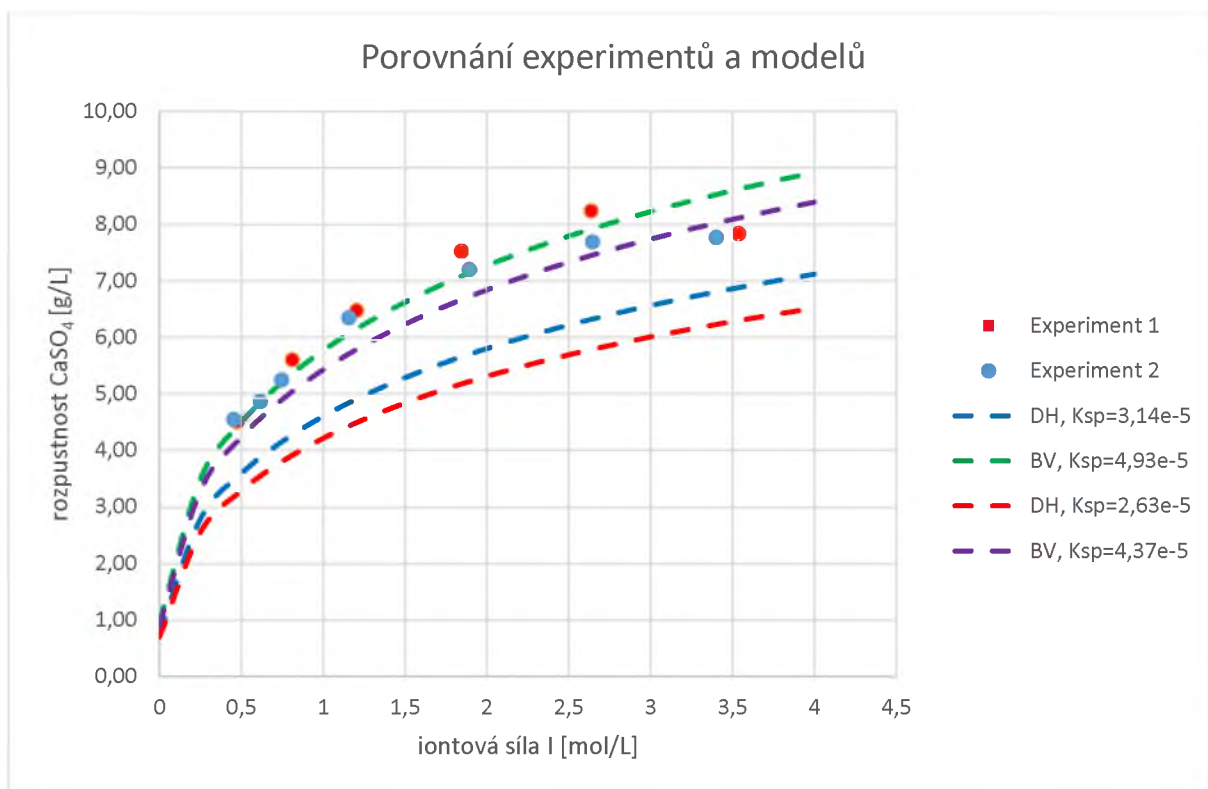
Pro experiment byly připraveny následující roztoky o přesné známých koncentracích podle tabulek 18 a 19. Poté roztoky v kádinkách byly smíchány a došlo k vysrážení CaSO₄. Přidávky roztoků Na₂SO₄ a CaCl₂ u experimentu 1 byly zařízeny pomocí mikropipety, proto je hmotnost všech přísad stejná. Experiment 2 sloužil jako ověřovací a bylo využito analytických vah.

Tabulka 18 - Vliv iontové síly - Experiment 1

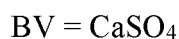
Číslo kádinky	NaCl [g]	NaCl + voda [g]	1M Na ₂ SO ₄ [g]	1M CaCl ₂ [g]
1	0	50,7	11,08	10,74
2	0,5	50	11,08	10,74
3	1	50,1	11,08	10,74
4	2,5	50,1	11,08	10,74
5	5	52,5	11,08	10,74
6	7,5	51,8	11,08	10,74
7	10	50,4	11,08	10,74

Tabulka 19 - Vliv iontové síly - Experiment 2

Číslo kádinky	NaCl [g]	NaCl + voda [g]	1M Na ₂ SO ₄ [g]	1M CaCl ₂ [g]
1	0	50,061	11,128	10,836
2	0,579	50,69	11,069	11,005
3	1,004	50,535	11,251	10,979
4	2,528	50,032	11,15	10,984
5	5,057	50,036	11,08	10,948
6	7,54	50,988	11,071	10,988
7	10,101	52,473	11,085	11,334



Graf 24 - Závislost rozpustnosti CaSO_4 na iontové síle (model vs. experiment)



V grafu jsme využili dvě sady experimentů, které byly vypracovány z důvodu ověření správnosti dat.

Z grafu vyplývá, že experimentálně změřená data více vyhovují datům pro CaSO_4 (bezvodý). Existují publikace, které tento jev podporují. Je zde vysvětleno, že pokud se v roztoku nachází větší míra jiných solí, tak v roztoku je právě stabilnější bezvodá sůl ve formě síranu vápenatého [29].

Hodnoty termodynamického součinu rozpustnosti byly využity z těchto zdrojů [27, 28].

Důležitým zjištěním z tohoto experimentu byl fakt, že koncentrace CaSO_4 se započtením aktivit je až trojnásobně větší. Tento jev mohl mít velký význam na chování roztoku CaSO_4 během elektrodialýzy. Roztok mohl mít teoretickou hodnotu nasycenosti CaSO_4 , ale nedošlo k vysrážení na povrchu membrány z důvodu ovlivnění koncentrace právě aktivitními koeficienty. V našem případě právě dostatečný množství cizích a vlastních iontů solí by mohl mít

vlastnosti antiscalantů, což by mohlo vést ke snížení zanášení membrán sraženinou a zvýšení efektivity membránových modulů.

ZÁVĚR

V práci byla zpracována literární rešerše v oblasti využití elektrodialýzy jako součást aplikace technologie „Zero Liquid Discharge“. Pozornost byla věnována i využití antiscalantů; látek, které zamezují vysrážení špatně rozpustných solí v silně zahuštěných roztocích odpadních solí při použití ZLD technologie.

V experimentální části byl studován vliv koncentrace NaCl na rozpustnost CaSO₄ a to, jakým způsobem ovlivňuje srážení CaSO₄ při elektrodialýze.

První sada experimentů byla prováděna na laboratorní cele. U prvního experimentu bylo dosaženo zahuštění CaSO₄ až na koncentraci 7,54 g/l CaSO₄. Tato hodnota přesahovala hodnotu nasycení roztoku až 3,2x. Koncentrace NaCl zde byla 180 g/kg roztoku. Při druhém experimentu byla zvolena koncentrace několikanásobně menší, přesněji 20 g NaCl/kg roztoku. Po 6 hodinách měření došlo k vysrážení CaSO₄ na povrchu i v objemu rozpouštěla. Stejný experiment byl proveden i s koncentrací 120 g NaCl/kg roztoku. Výsledná koncentrace při experimentu s nízkou koncentrací NaCl byla 4,39 g CaSO₄. Při využití nasyceného roztoku v koncentrátu (120 g NaCl/kg) bylo dosaženo výsledné koncentrace 4,22 g/l. Rozdílem těchto pokusů je fakt, že nedošlo k vysrážení, i když při obou pokusech došlo k zahuštění skoro na stejnou koncentraci CaSO₄. Díky těmto pokusům jsme došli k závěru, že chlorid sodný při vyšších koncentracích se chová jako antiscalant a zvyšuje dobu, kdy dojde k vysrážení CaSO₄ na povrchu nebo v objemu rozpouštědla.

Experimenty byly převedeny z laboratorní cely na provozní elektrodialyzér. Během prvního experimentu došlo k zahuštění roztoku CaSO₄ z původní koncentrace 2,02 g/l na 4,52 g/l CaSO₄. Koncentrace NaCl v koncentrátu byla 320 g NaCl/kg roztoku. Během experimentu nedošlo k vysrážení. Zvýšená koncentrace NaCl ovlivňuje iontovou sílu v roztoku, což vede ke snížení aktivitních koeficientů, a tudíž zvýšení koncentrací CaSO₄. Snaha o vysrážení CaSO₄ na povrchu membrány vedla ke snížení koncentrace NaCl na hodnotu 40 g/l. Došlo k zakonzentrování z 4,47 g/l na 7,28 g/l CaSO₄ za 4 hodiny. Opět nedošlo k vysrážení. Hodnota koncentrace byla snížena na 20 g/l NaCl v diluátu. Došlo k zahuštění z 5,9 g CaSO₄ na 7,41 g/l CaSO₄. V porovnání s předchozím experimentem se jednalo o prakticky identické výstupní koncentrace CaSO₄ v koncentrátu. Jediným rozdílem zde byl fakt, že došlo k vysrážení na kuželce v rotametu. Měření muselo být ukončeno, neboť sraženina obalila kuželku rotametu a došlo k zastavení funkčnosti průtokoměru. Další experiment byl sledován za nízké koncentrace NaCl v porovnání s ostatními pokusy, a to v koncentraci diluátu a koncentrátu na hodnotě 10 g/l NaCl. Během 250 minut došlo k vysrážení malého množství sraže-

niny na povrchu hadiček. Došlo k zahuštění z 5,48 g CaSO₄ na 5,9 g CaSO₄. Dalším experiment byl veden při vstupní koncentraci diluátu a koncentrátu 100 g NaCl/kg. Došlo k zakoncentrování z 7,43 g/l CaSO₄ na 9,75 g/l CaSO₄. I zde vysoká koncentrace NaCl zabránila vysrážení CaSO₄. Při posledním experimentu na ED byla zvolena sada roztoků tak, že diluát měl výchozí koncentraci 40 g NaCl/kg a koncentrát 10 g NaCl/kg roztoku. Během experimentu došlo k mírnému vysrážení na povrchu hadiček. Došlo k zahuštění z 6,39 g CaSO₄ na 9,43 g/l CaSO₄. Koncentrace CaSO₄ místy překračovala i 9,5 g/l CaSO₄. Důvodem snížení koncentrace CaSO₄ ve finálního vzorku byla osmóza vody, ke které dochází během migrace iontů skrz membránu.

Využití elektrodialýzy k eliminaci kapalných odpadů je velmi slibnou technologií, který by se mohla uplatnit v průmyslovém měřítku. S využitím antisclantů lze dosáhnout koncentrací, které odpovídají několikanásobnému přesycení roztoku, a přitom nedojde k vysrážení na povrchu membrán. Tím můžeme zvyšovat životnost jednotlivých zařízení v průmyslu.

POUŽITÁ LITERATURA

1. Zero liquid discharge: Wikipedia.org [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2020 [cit. 2020-05-06]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Zero_liquid_discharge
2. *What is Zero Liquid Discharge & Why is it Important?: Saltworks Technologies* [online]. Richmond, BC, Canada, 2018 [cit. 2020-05-06]. Dostupné z: <https://www.saltworkstech.com/articles/what-is-zero-liquid-discharge-why-is-it-important/>
3. PANAGOPOULOS, Argyris, Katherine-Joanne HARALAMBOUS a Maria LOIZIDOU. Desalination brine disposal methods and treatment technologies - A review. *Science of The Total Environment* [online]. 2019, **693** [cit. 2020-05-06]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.07.351. ISSN 00489697. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969719334655>
4. TONG, Tiezheng a Menachem ELIMELECH. The Global Rise of Zero Liquid Discharge for Wastewater Management: Drivers, Technologies, and Future Directions. *Environmental Science & Technology* [online]. 2016, **50**(13), 6846-6855 [cit. 2020-05-06]. DOI: 10.1021/acs.est.6b01000. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.6b01000>
5. MUHAMMAD YAQUB a Wontae LEE. Zero-liquid discharge (ZLD) technology for resource recovery from wastewater: A review. *Science of The Total Environment* [online]. 2019, **681**, 551-563 [cit. 2020-05-06]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.05.062. ISSN 00489697. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969719320741>
6. PALATÝ, Zdeněk a Bohumil BERNAUER. *Membránové procesy*. V Praze: Vysoká škola chemicko-technologická, 2012. ISBN 978-80-7080-808-5.
7. NOVÁK, Luboš, ed. *Elektromembránové procesy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014. ISBN 978-80-7080-865-8.

8. Elektrodový potenciál. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2015 [cit. 2020-05-06]. Dostupné z: https://www.wikiskripta.eu/w/Elektrodo%C3%BD_potenci%C3%A1l

9. Membránové procesy. In: *Ziladoc.com* [online]. 2018 [cit. 2020-05-06]. Dostupné z: <https://ziladoc.com/download/9-membranove-procesy.pdf>

10. FERNANDO VALERO, Angel Barceló and Ramón Arbós (2011). *Electrodialysis Technology - Theory and Applications, Desalination, Trends and Technologies*, Michael Schorr (Ed.), ISBN: 978-953-307-311-8, InTech, Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/desalination-trends-and-technologies/electrodialysistechnology-theory-and-applications>

11. MEMBRAIN S.R.O. *Stanovení a výpočet výkonových parametrů elektrodialyzéru*. Pod vinicí 87. 471 27 Stráž pod Ralskem, Česká republika, 2012.

12. GREENLEE, Lauren F., Fabrice TESTA, Desmond F. LAWLER, Benny D. FREEMAN a Philippe MOULIN. Effect of antiscalants on precipitation of an RO concentrate: Metals precipitated and particle characteristics for several water compositions. *Water Research* [online]. 2010, **44**(8), 2672-2684 [cit. 2020-05-06]. DOI: 10.1016/j.watres.2010.01.034. ISSN 00431354. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135410000680>

13. GREENLEE, Lauren F., Fabrice TESTA, Desmond F. LAWLER, Benny D. FREEMAN a Philippe MOULIN. Effect of antiscalant degradation on salt precipitation and solid/liquid separation of RO concentrate. *Journal of Membrane Science* [online]. 2011, **366**(1-2), 48-61 [cit. 2020-05-06]. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.09.040. ISSN 03767388. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738810007519>

14. BWRO Antiscalants. *Genesysro.com: Genesys international* [online]. UK, 2020 [cit. 2020-05-06]. Dostupné z:

https://www.genesysro.com/Distributors_docs/3.%20Sales%20Aids/AG8%5bweb%5d.pdf

15. VESELÁ, Magdalena. *Využití elektrodialýzy pro vysoké zahuštění solných roztoků*. Pardubice, 2019. diplomová práce (Ing.). Univerzita Pardubice. Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce doc. Ing. Petr Doleček, CSc.
16. MEMBRAIN S.R.O. *Operační manuál: Elektrodialyzační jednotka série P s automatickou regulací EDR-Z*. Pod vinicí 87. 471 27 Stráž pod Ralskem, Česká republika, 2012.
17. STRATHMANN, Heiner. Electrodialysis. DRIOLI, Enrico a Lidietta GIORNO, ed. *Encyclopedia of Membranes* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016, 2016-8-31, s. 632-633 [cit. 2020-05-06]. DOI: 10.1007/978-3-662-44324-8_677. ISBN 978-3-662-44323-1. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-44324-8_677
18. SCHWARZENBACH, René P., Thomas EGLI, Thomas B. HOFSTETTER, Urs VON GUNTEN a Bernhard WEHRLI. Global Water Pollution and Human Health. *Annual Review of Environment and Resources* [online]. 2010, **35**(1), 109-136 [cit. 2020-05-06]. DOI: 10.1146/annurev-environ-100809-125342. ISSN 1543-5938. Dostupné z: <http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev-environ-100809-125342>
19. LIU, Jinn-Liang a Chin-Lung LI. A generalized Debye-Hückel theory of electrolyte solutions. *AIP Advances* [online]. 2019, **9**(1) [cit. 2020-05-06]. DOI: 10.1063/1.5081863. ISSN 2158-3226. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.5081863>
20. TSAI, Jheng-Han, Francesca MACEDONIO, Enrico DRIOLI, et al. Membrane-based zero liquid discharge: Myth or reality? *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* [online]. 2017, **80**, 192-202 [cit. 2020-05-06]. DOI:

- 10.1016/j.jtice.2017.06.050. ISSN 18761070. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876107017303450>
21. Brine zero liquid discharge (ZLD) fundamentals and design: Brine Treatment (ZLD). <https://www.lenntech.com/> [online]. Netherlands, 2018 [cit. 2020-05-06]. Dostupné z: <https://www.lenntech.com/processes/brine-treatment-ZLD.htm>
22. XU, T. Ion exchange membranes: State of their development and perspective. *Journal of Membrane Science* [online]. 2005, **263**(1-2), 1-29 [cit. 2020-05-06]. DOI: 10.1016/j.memsci.2005.05.002. ISSN 03767388. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738805003571>
23. HASSON, David, Hilla SHEMER a Alexander SHER. State of the Art of Friendly "Green" Scale Control Inhibitors: A Review Article. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2011, **50**(12), 7601-7607 [cit. 2020-05-06]. DOI: 10.1021/ie200370v. ISSN 0888-5885. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie200370v>
24. POMERANTZ, Natalie, Yitzhak LADIZHANSKY, Eli KORIN, Michael WAISMAN, Naphtali DALTROPHE a Jack GILRON. Prevention of Scaling of Reverse Osmosis Membranes by "Zeroing" the Elapsed Nucleation Time. Part I. Calcium Sulfate. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2006, **45**(6), 2008-2016 [cit. 2020-05-06]. DOI: 10.1021/ie051040k. ISSN 0888-5885. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie051040k>
25. CAKL, Jiří, Alena ŽÁKOVÁ a Jindřich HEMER. *Příručka k chemickoingenýrským výpočtům I.: podklady pro bilanční výpočty a pro výpočty hydromechanických a tepelných operací*. Vyd. 4. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2005. ISBN 80-7194-802-0.
26. ŠŮCHA L., KOTRLÝ S.: *Teoretické základy analytické chemie*. SNTL/ALFA, Praha 1971

27. D.R. LINDE (ed.) "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 83rd Edition, CRC Press, 2002
28. Aqion: Solubility of gypsum (CaSO_4) [online]. Germany, 2015 [cit. 2020-05-31]. Dostupné z: <https://www.aqion.de/site/166>
29. VAN DRIESSCHE, Alexander E. S., Tomasz M. STAWSKI, Liane G. BENNING a Matthias KELLERMEIER. Calcium Sulfate Precipitation Throughout Its Phase Diagram. VAN DRIESSCHE, Alexander E.S., Matthias KELLERMEIER, Liane G. BENNING a Denis GEBAUER, ed. *New Perspectives on Mineral Nucleation and Growth* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2017, 2017-12-22, s. 227-256 [cit. 2020-06-05]. DOI: 10.1007/978-3-319-45669-0_12. ISBN 978-3-319-45667-6. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-45669-0_12

PŘÍLOHY

Příloha A - <i>Experiment 7 - Vysrážený CaSO₄ na membráně (zobrazení 1)</i>	66
Příloha B - <i>Experiment 7 - Vysrážený CaSO₄ na membráně (zobrazení 2)</i>	67

Příloha A - Experiment 7 - Vysrážený CaSO_4 na membráně (zobrazení 1)



Příloha B - Experiment 7 - Vysrážený CaSO_4 na membráně (zobrazení 2)

