

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO – TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2021

Bc. FILIP ŠMATELKA

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko – technologická

Selektivita transportu iontů při elektrodialýze směsí solí  
Diplomová práce

2021

Bc. Filip Šmatelka

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Filip Šmatelka**  
Osobní číslo: **C19604**  
Studijní program: **N2807 Chemické a procesní inženýrství**  
Studijní obor: **Chemické inženýrství**  
Téma práce: **Selektivita transportu iontů při elektrodialýze směsí solí**  
Zadávající katedra: **Ústav environmentálního a chemického inženýrství**

### Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši na oblast teoretického popisu a experimentálního stanovení selektivity transportu iontů solí iontově selektivními membránami při elektrodialýze.
2. Vyberte vhodné dvojice solí se společným kationtem nebo společným aniontem a proveďte experimenty pro ověření metodiky stanovení selektivity transportu iontů solí. Experimentálně ověřte vliv koncentrací obou solí ve směsi na hodnotu selektivity.
3. Výsledky experimentů vhodným způsobem zpracujte, proveďte jejich diskusi a pokuste se navrhnout jednoduchý model pro popis transportu solí iontově selektivními membránami.
4. Diplomovou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 7/2019 „Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací“ v platném znění.

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

Seznam doporučené literatury:

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

Datum zadání diplomové práce: **25. února 2021**  
Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2021**

L.S.

---

**prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.**  
děkan

---

**prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc.**  
vedoucí katedry



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.

Bc. Filip Šmatelka v. r.

V Pardubicích dne: 16.07.2021

## **Poděkování**

Na prvním místě bych rád poděkoval panu doc. Ing. Petru Dolečkovi, CSc za vedení diplomové práce, dlouhé konzultace a úporné zodpovídání všemožných dotazů a dále potom paní Dagmar Kopicové za analýzu mnou naměřených vzorků.

## **ANOTACE**

Práce se zabývá stanovením selektivity při membránové separaci mezi kationty o stejném a různém náboji za použití elektrodialýzy jako separační metody. Za modelové roztoky byly zvoleny směsi síranu sodného se síranem draselným a chloridu sodného s chloridem vápenatým. Byl zkoumán vliv různých poměrů molárních koncentrací zmíněných roztoků na výslednou selektivitu a zároveň byl změřen vliv velikosti elektrického proudu na selektivitu.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Elektromembránové procesy, elektrodialýza, selektivita, síran sodný, síran draselný, chlorid sodný, chlorid vápenatý

## **TITLE**

Selectivity of ion transport in electrodialysis of salt mixtures

## **ANNOTATION**

The work deals with the determination of selectivity in membrane separation between cations of the same and different charge using electrodialysis as a separation method. Mixtures of sodium sulfate with potassium sulfate and sodium chloride with calcium chloride were chosen as model solutions. The influence of different ratios of molar concentrations of the mentioned solutions on the resulting selectivity was investigated and at the same time the influence of the magnitude of the electric current on the selectivity was measured.

## **KEYWORDS**

Electromembrane processes, electrodialysis, selectivity, sodium sulfate, potassium sulfate, sodium chloride, calcium chloride

# OBSAH

0	Úvod.....	13
1	Teoretická část .....	14
1.1	Elektrochemické separační procesy .....	14
1.2	Elektrodialýza .....	15
1.3	Membrány pro elektrodialýzu .....	16
1.3.1	Klasifikace membrán .....	17
1.3.2	Transport hmoty iontově selektivní membránou .....	19
1.3.3	Faradayův zákon .....	20
1.4	Výkonové parametry ED.....	20
1.4.1	Proudová účinnost.....	20
1.4.2	Spotřeba energie.....	21
1.5	Selektivita iontově–výměnných membrán.....	23
1.5.1	Selektivita iontů s opačným nábojem .....	23
1.5.2	Selektivita iontů se stejným nábojem.....	23
2	Experimentální část.....	25
2.1	Popis zařízení .....	25
2.2	Použité chemikálie .....	27
2.3	Použité přístroje a zařízení .....	27
2.4	Průběh experimentu a vyhodnocení dat .....	27
3	Výsledky a Diskuze .....	30
3.1	Systém solí – Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (i = 1) + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (i = 2).....	30
3.1.1	Experiment 1 – molární poměr 1:1 (I = 0,4 A) .....	30
3.1.2	Experiment 2 – molární poměr 1:1 (I = 0,8 A).....	33
3.1.3	Experiment 3 – molární poměr 2:1 .....	36
3.1.4	Experiment 4 – molární poměr 1:2 .....	39

3.2	Systém solí – NaCl ( $i = 1$ ) + CaCl <sub>2</sub> ( $i = 2$ ) .....	43
3.2.1	Experiment 1 – molární poměr 1:1 .....	43
3.2.2	Experiment 2 – molární poměr 1:2 .....	46
3.2.3	Experiment 3 – molární poměr 2:1 .....	49
4	Závěr .....	52
5	Použitá literatura .....	54

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 – Schéma elektrodialýzy (upraveno z [2]) .....	15
Obrázek 2 – Schéma elektrodialyzační jednotky P EDR-Z (upraveno z [8]).....	26

## SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 – Skutečné koncentrace roztoků u experimentu 1 .....	30
Tabulka 2 – Výsledky – systém Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – molární poměr 1:1 .....	32
Tabulka 3 – Skutečné koncentrace roztoků u experimentu 2 .....	33
Tabulka 4 – Výsledky – systém Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – molární poměr 1:1 .....	35
Tabulka 5 – Skutečné koncentrace roztoků u experimentu 3 .....	36
Tabulka 6 – Výsledky – systém Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – molární poměr 2:1 .....	38
Tabulka 7 – Skutečné koncentrace roztoků u experimentu 4 .....	39
Tabulka 8 – Výsledky – systém Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – molární poměr 1:2 .....	41
Tabulka 9 – Souhrn výsledků dat ze systému solí Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	42
Tabulka 10 – Skutečné koncentrace roztoků u experimentu 1 .....	43
Tabulka 11 – Výsledky – systém NaCl – CaCl <sub>2</sub> – molární poměr 1:1 .....	45
Tabulka 12 – Skutečné koncentrace roztoků u experimentu 2 .....	46
Tabulka 13 – Výsledky – systém NaCl – CaCl <sub>2</sub> – molární poměr 1:2 .....	48
Tabulka 14 – Skutečné koncentrace roztoků u experimentu 3 .....	49
Tabulka 15 – Výsledky – systém NaCl – CaCl <sub>2</sub> – molární poměr 2:1 .....	51
Tabulka 16 – Souhrn výsledků dat ze systému solí NaCl + CaCl <sub>2</sub> .....	51

## SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 – Ukázková závislost vodivosti na čase – systém Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – molární poměr 1:1 – měření č.: 1 .....	28
Graf 2 – Převedené soli – systém Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – molární poměr 1:1 (I = 0,4 A) – měření č.: 1.....	31
Graf 3 – Převedené soli – systém Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – molární poměr 1:1 (I = 0,4 A) – měření č.: 2.....	31

- Graf 4 – Převedené soli – systém  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$  – molární poměr 1:1 ( $I = 0,8 \text{ A}$ ) – měření č.: 3..... **Chyba! Záložka není definována.**
- Graf 5 – Převedené soli – systém  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$  – molární poměr 1:1 ( $I = 0,8 \text{ A}$ ) – měření č.: 4..... **Chyba! Záložka není definována.**
- Graf 6 – Převedené soli – systém  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$  – molární poměr 2:1 – měření č.: 5 **Chyba! Záložka není definována.**
- Graf 7 – Převedené soli – systém  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$  – molární poměr 2:1 – měření č.: 6 **Chyba! Záložka není definována.**
- Graf 8 – Převedené soli – systém  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$  – molární poměr 1:2 – měření č.: 7 **Chyba! Záložka není definována.**
- Graf 9 – Převedené soli – systém  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$  – molární poměr 1:2 – měření č.: 8 **Chyba! Záložka není definována.**
- Graf 10 – Převedené soli – systém  $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$  – molární poměr 1:1 – měření č.: 1.....44
- Graf 11 – Převedené soli – systém  $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$  – molární poměr 1:1 – měření č.: 2.....44
- Graf 12 – Převedené soli – systém  $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$  – molární poměr 1:2 – měření č.: 3.....47
- Graf 13 – Převedené soli – systém  $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$  – molární poměr 1:2 – měření č.: 4.....47
- Graf 14 – Převedené soli – systém  $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$  – molární poměr 2:1 – měření č.: 5.....50
- Graf 15 – Převedené soli – systém  $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$  – molární poměr 2:1 – měření č.: 6.....50

## SEZNAM SYMBOLŮ

$a_{H_2O}$	aktivita vody	[-]
$a_f$	aktivita nástríku	[-]
$C_i$	molární koncentrace složky $i$	[mol dm <sup>-3</sup> ]
$c_i$	hmotnostní koncentrace $i$ -té soli	[g dm <sup>-3</sup> ]
$C_C$	molární koncentrace koncentrátu	[mol dm <sup>-3</sup> ]
$C_D$	molární koncentrace diluátu	[mol dm <sup>-3</sup> ]
$C_F$	molární koncentrace nástríku	[mol dm <sup>-3</sup> ]
$C_{inlet}^D$	molární koncentrace diluátu – vstupní	[mol dm <sup>-3</sup> ]
$C_{outlet}^D$	molární koncentrace diluátu – výstupní	[mol dm <sup>-3</sup> ]
$D_i$	difúzní koef. složky $i$	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$D_i^{cm}$	difúzní koef. složky $i$ v CEM	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$D_i^{am}$	difúzní koef. složky $i$ v AEM	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$E_{prac}$	energie reálná	[J]
$E_{theo}$	energie teoretická	[J]
$F$	Faradayova konstanta	96485 [C mol <sup>-1</sup> ]
$\Delta G$	změna Gibbsovy energie	[J]
$I$	elektrický proud	[A]
$J_i$	intenzita molárního toku	[mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$J_i'$	intenzita hmotnostního toku složky $i$	[g m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$J_i^{am}$	intenzita molárního toku složky $i$ AEM	[mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$J_i^{cm}$	intenzita molárního toku složky CEM	[mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$M_i$	molární hmotnost složky $i$	[g mol <sup>-1</sup> ]
$m_i$	hmotnost $i$ -té soli	[g]
$N$	počet komorových párů	[-]
$R$	univerzální plynová konstanta	[J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$S$	vodivost	[S m <sup>-1</sup> ]
$T$	teplota	[K]



$T_a^b$	selektivita iontu b ku a	[-]
$T_a^{b'}$	poměr intenzit molárních toků iontu b ku a	[-]
$t_a$	transportní číslo aniontu v roztoku	[-]
$t_c$	transportní číslo kationtu v roztoku	[-]
$t_a^{am}$	transportní číslo aniontu v AEM	[-]
$t_c^{cm}$	transportní číslo kationtu v CEM	[-]
$\bar{u}_i$	iontová mobilita	[m <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
$\Delta U$	elektrické napětí	[V]
$\dot{V}$	objemový průtok	[m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ]
$V_C$	objem koncentrátu	[m <sup>3</sup> ]
$\dot{V}_{D0}$	objemový průtok diluátu – vstupní	[m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ]
$\dot{V}_{DK}$	objemový průtok diluátu – výstupní	[m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ]
$x$	koordináta x	[m]
$z_i$	nábojové číslo složky i	[-]
$\eta$	proudová účinnost	[-]
$v$	rychlost konvekce	[cm s <sup>-1</sup> ]
$\tau$	čas	[s]
$\Delta\tau$	rozdíl času	[s]
$\varphi$	elektrický potenciál	[V]
$\Psi^{am}$	selektivita AEM	[-]
$\Psi^{cm}$	selektivita CEM	[-]

## 0 ÚVOD

Elektrodialýza je elektro-membránová separační metoda používající jako hnací sílu elektrochemický potenciál. Separuje roztoky solí iontové povahy, které v rozpouštědlech disociují a jednotlivé nabitě ionty je možno pomocí elektrického pole nechat procházet iontově selektivními membránami. Membrány od sebe oddělují roztoky diluátu, tj. roztoku odsolovaného, a koncentrátu, tedy roztoku obohacovaného o ionty rozpuštěných solí. Tato metoda umožňuje získat roztoky takřka zbaveny solí a na druhé straně roztoky velice zkoncentrované. Elektrodialýza představuje spolu s reverzní osmózou páteřní technologii k odsolování mořské vody. Uplatnění nachází i v potravinářském, koželužním nebo lékařském průmyslu.

Při zpracování roztoků obsahující různé disociované ionty je vhodné znát, v jaké míře ionty procházejí iontově-selektivní membránou a jak si navzájem konkurují. Veličina určující vztahy mezi ionty stejných i opačných nábojů při průchodu iontově-selektivní membránou se nazývá selektivita. Způsobu měření a stanovení selektivity je věnovaná tato práce.

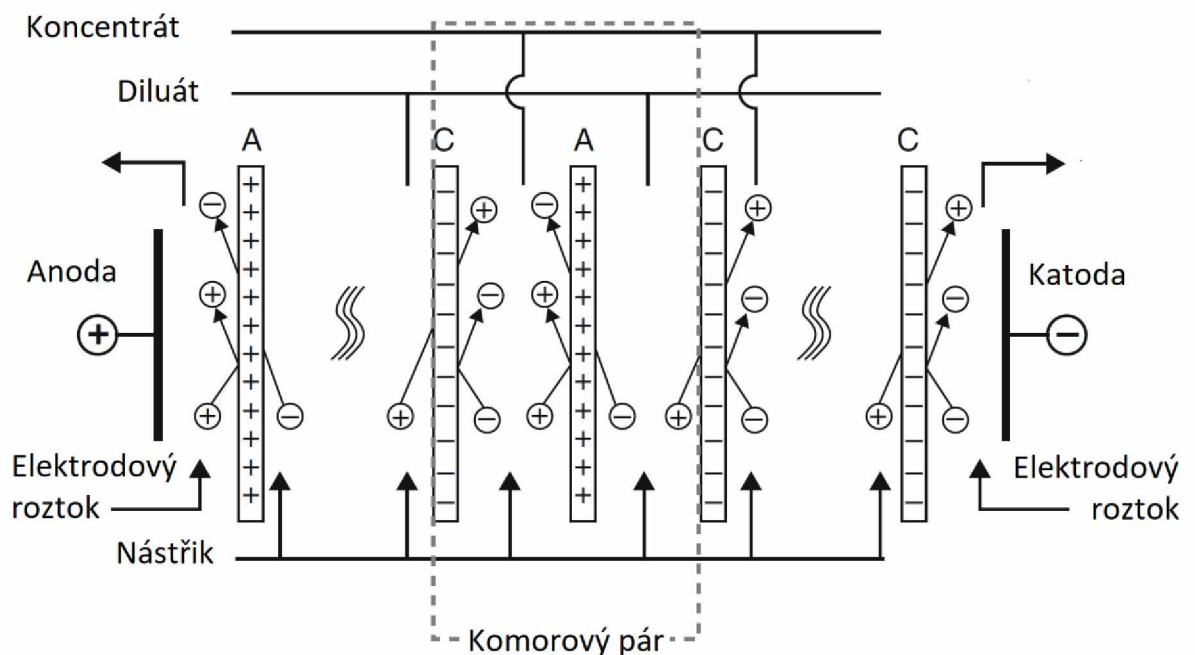
# 1 TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Elektrochemické separační procesy

Všechny iontové separační procesy jsou založeny na selektivním transportu proudu iontů přes iontově–výměnnou membránu díky gradientu elektrického potenciálu. Rozdíl v konstrukci membrán a hnací síle odlišují elektrochemické procesy od procesů založených na tlakovém rozdílu jako jsou separace plynů, reverzní osmóza a filtrace. Elektrochemické procesy jako jsou elektrodialýza, difúzní dialýza, Donnanova dialýza nebo elektrodeionizace se od sebe odlišují v základním návrhu aparatur, v požadavcích kladených na membrány, komponenty zařízení a konečnou aplikaci procesu. Při běžné elektrodialýze je požadován po iontově výměnné membráně nízký elektrický odpor, vysoká permselectivita a dobrá chemická stabilita. U elektrodialýzy s bipolární membránou je požadována navíc i dobrá schopnost disociovat molekuly vody a difúzní dialýza vyžaduje membrány s vysokou permeabilitou pro vodíkový kationt a hydroxidový aniont. Proudová hustota používaná běžnou elektrodialýzou je značně nižší, než u elektrodialýzy s bipolárními membránami a u difúzní dialýzy je nulová, protože hnací silou procesu je koncentrační gradient. Výkon iontově–selektivního procesu v různých aplikacích je determinován nejenom vlastnostmi membrány nebo složením nástřiku a požadovanou kvalitou produktu. Je určován také procesními a aparturními parametry jako jsou konstrukce svazku (geometrií, konfigurací spacerů a membrán), rychlost nástřiku a provozním módem (vsádkový/nepřetržitý se souprůdým/protiproudým uspořádáním). Tyto parametry ovlivňují celkové náklady procesu a určují potřebnou energii k dosažení patřičné hnací síly nezbytné k transportu iontů z nástřiku. U elektrodialýzy konstrukce aparatury a provozní parametry ovlivňují pokles napětí, tlakové ztráty a využití proudu k transportu iontů. Transport hmoty difúzní dialýzou je přímo úměrný ploše membrán a nepřímo úměrný rychlosti nástřiku, což se negativně podepisuje na velikosti celého zařízení, pokud má dosahovat uspokojivé efektivity. Celkové rozdíly v potřebách jednotlivých procesů a požadavků na aparatury způsobují, že se jednotlivá zařízení mohou značně lišit v závislosti na prováděné operaci. [1]

## 1.2 Elektrodialýza

Jak již bylo nastíněno, elektrodialýza je založena na principu transportu iontů skrze soustavu cel ohraničených kationt a aniont výměnnými membránami. Cely v alternujícím pořadí tvoří řadu umístěnou mezi dvěma elektrodami, která se nazývá svazek. Po připojení napětí na elektrody začnou kationty migrovat směrem ke katodě, tj. záporně nabitě elektrodě, zatímco anionty migrují k anodě. Kladně nabitě částice snadno procházejí opačně nabitou kationt-výměnnou membránou, ale zůstávají zadrženy aniont-výměnnou membránou. Záporně nabitě částice procházejí aniont-výměnnou membránou a jsou zachyceny na kationt-výměnné membráně. Celkovým výsledkem migrace iontů je nárůst koncentrace iontů v polovině alternujících cel, zatímco v druhé polovině cel koncentrace iontů stejnou mírou poklesne. Roztok, ve kterém v průběhu elektrodialýzy dochází k nárůstu koncentrace solí, se nazývá koncentrát. Ochuzený roztok se potom nazývá diluát. Článek skládající se z kationt-výměnné membrány, komory pro diluát, aniont-výměnné membrány a komory pro koncentrát se nazývá komorový pár. Schéma článku je patrné z Obrázku 1:



Obrázek 1 – Schéma elektrodialyzačního článku (upraveno z [2])

Komorové páry bývají mezi elektrodami uspořádány dvěma způsoby. Nejběžnějším způsobem je tzv. membránový svazek. V membránovém svazku je řada komorových párů, běžně až 200, naskládaných na sebe mezi dvěma elektrodami. Komory po stranách svazku obsahující elektrody jsou omývány elektrodoým roztokem. Elektrodoým roztok zpravidla neobsahuje chloridové anionty, aby se zabránilo vylučování chlóru na anodě.

Dalším možným uspořádáním komorových párů je do vinutého svazku [1]. Nicméně, klasické skládané uspořádání svazku je výhodnější z hlediska pořizovacích nákladů a spotřeby energie. Ve všech iontově-výměnných membránových procesech je celkové množství převedených iontů z nástřiku do koncentrátu přímo úměrné ploše membrán v komorovém páru. Ve svazku je celkové množství převedených iontů přímo úměrné množství proudu procházejícího komorovým párem vynásobených počtem těchto párů. To znamená, že pro svazky s velkou plochou membrán je zapotřebí menší plocha elektrod a náklady na pořízení drahých elektrod jsou nižší, stejně jako spotřeba elektrické energie. Tím pádem dochází k rozkladu soli vlivem elektrolyzy v daleko menší míře [1].

### 1.3 Membrány pro elektrodialýzu

Elektrodialýza používá dva základní druhy iontově-výměnných membrán (IEM): kationt výměnné membrány (CEM) a aniont výměnné membrány (AEM). Oba druhy membrán (CEM a AEM) mají homogenní a heterogenní varianty.

Homogenní membrány se skládají z polymerního nosiče, do kterého jsou chemickou vazbou upevněny nabitě skupiny iontů. V případě CEM se nejčastěji jedná o sulfonovou skupinu ( $\text{SO}_3^-$ ). Náboj těchto zafixovaných skupin je eliminován pohyblivými protiiionty, tedy ionty s opačným nábojem k ukotveným skupinám. Pro běžné aplikace bývá protiiiontem zpravidla sodný kationt ( $\text{Na}^+$ ). Sodné kationty jsou hydratovány přibližně šesti molekulami vody, a pokud je membrána mokrá, jsou v ní přítomné alespoň dvě fáze, tj. polymerní fáze a gelová fáze obsahující zafixované skupiny a protiiionty. V gelové fázi jsou záporně nabitě ionty vylučovány ukotvenými zápornými skupinami, čemuž se říká Donnanovo vylučování. Použití methylenové skupiny ( $-\text{CH}_2-$ ) jako prostředníka mezi nabitou skupinou a nosičem umožní lepší pohyb iontům a sníží celkový odpor membrány [3].

V případě AEM je ukotvená skupina nabitá kladně, jde převážně o kvarterní amonné soli ( $-\text{NR}_3^+$ ). Protiiontem jsou záporně nabitě skupiny hydratované do formy gelu. Závěrem termín „výměnné“ v názvu membrán pochází z iontově výměnných pryskyřic, ve kterých jsou volné ionty vyměňovány jinými ionty. Na stejném principu fungují i IEM. CEM je propustná pouze pro kationty, které vcházejí do membrány z jedné strany a v návaznosti kationty z druhé strany membránu opouštějí.

Opakem homogenních membrán jsou membrány heterogenní skládající se ze dvou složek: iontově-výměnné pryskyřice a pevné membránové matrice, zpravidla termoplastický polymer. Heterogenní membrány jsou robustní, silné a nenáročné na přípravu. Nicméně jsou objemné v porovnání s homogenními membránami a vyznačují se vyšším odporem. Při elektrodialýze se proto využívají hlavně jako vnější membrány chránící elektrody.

### **1.3.1 Klasifikace membrán**

#### **1.3.1.1 CEM, AEM, bipolární a mozaikové membrány**

CEM obsahují ukotvené nabitě skupiny, zpravidla ( $-\text{SO}_3^-$ ). V případě AEM je nejpoužívanější skupinou kvarterní amonná sůl ( $-\text{NR}_3^+$ ) s navázanou methylovou skupinou ( $-\text{CH}_3$ ).

Pokud jsou CEM a AEM spojeny, vzniká bipolární membrána (BMP). Pokud BMP protéká elektrický proud ve správném směru, voda na hranici spojující membrány je disociována za vzniku vodíkového kationtu ( $\text{H}^+$ ) a hydroxidového aniontu ( $\text{OH}^-$ ). Ty jsou v elektrickém poli transportovány ven z membrány. BMP jsou používány ve speciálních případech, kdy je třeba udržet pH elektrodového roztoku (to je na úkor většího elektrického odporu).

Mozaikové membrány (MM) obsahují směs kladně a záporně nabitých částic. Jejich cílem není iontová selektivita, protože umožňují průchod jak kationtům, tak aniontům. Jsou ale méně propustné pro molekuly vody a uplatnění nacházejí při odsolování vody [3].

### 1.3.1.2 Monovalentně selektivní membrány

Voda běžně obsahuje rozpuštěné monovalentní ionty ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  aj.) stejně jako bivalentní ionty ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Bivalentní ionty mají nižší mobilitu oproti iontům monovalentním, což může být způsobeno jejich velikostí, vytvářením iontových párů s ukotvenými skupinami iontů v membráně a chelatací s okolními skupinami. V některých aplikacích, například koncentrační články, dochází transportem bivalentních iontů k poklesu jejich výkonnosti.

K zabránění jejich transportu slouží monovalentně selektivní membrány. K výrobě monovalentní IEM se používají dva způsoby. První spočívá v pokrytí membrány jemnou sítí, která zabrání prostupu bivalentním iontům na bázi jejich velikosti. Druhá metoda dosahuje selektivity použitím velice tenké vrstvy opačně nabitě iontově–výměnné pryskyřice. Například vrstvu kladně nabitých skupin ( $-\text{NR}_3^+$ ) na CEM (která má na povrchu ukotvené záporně nabitě částice). Bivalentní ionty jsou potom více odpuzovány než ionty monovalentní. K vyšší efektivitě této metody se dá dopracovat použitím vrstvení jednotlivých skupin [3].

### 1.3.1.3 Vnější membrány

Vnější membrány jsou v kontaktu s elektrodovým roztokem a někdy i přímo samotnou elektrodou. V závislosti na elektrolytu musí být odolné vůči nízkému nebo vysokému pH, chloričitanům, a chlornanům. Jelikož vnější membrány jsou ve svazku jen dvě, cena a elektrické vlastnosti hrají menší roli. Aby se zabránilo průchodu elektrodového roztoku do svazku, musí být použity membrány s velkou selektivitou.

### 1.3.1.4 Profilované nebo zvlněné membrány

V běžných svazcích jsou membrány oddělené spacery, které představují síť polymerního materiálu a slouží k vytvoření podpůrné konstrukce svazku. Tím umožňují průtok nástřiku a zároveň ho promíchávají, což snižuje koncentrační polarizaci. Používání síťových spacerů se negativně podepisuje na zvýšení elektrického odporu a tlakové ztrátě. Síťové spacery zároveň poskytují ideální plochu pro usazování nečistot a růst mikroorganismů zanášejících svazek. Lepších vlastností lze dosáhnout použitím spacerů z vodivých materiálů. Popřípadě se těmito

problémům vyhnout zcela profilováním, tj. zahrnutím dělicích struktur přímo do povrchu membrány nebo vlněním membrány. Profilování umožňuje větší svobodu v konstrukci a optimalizaci průtokových kanálků než spacers. V případě použití membrán s termoplastickým nosičem je možné profilování provést kdykoliv, ale u membrán ze zesíťovaných polymerů je možné profilování pouze při jejich výrobě [3].

### 1.3.2 Transport hmoty iontově selektivní membránou

Transport hmoty přes IEM je esenciální součástí separace a z valné části odpovídá za její efektivitu. K popsání transportu monovalentní soli v čistém roztoku musíme vzít do úvahy tři proudy účastníci se transportu: proud kationtů, aniontů a rozpouštědla. U elektrodialýzy je transport iontů přes membránu zapříčiněný konvekcí rozpouštědlem nízký a daleko nižší než transport v důsledku elektrochemického potenciálu, tudíž může být zanedbán. Avšak transport rozpouštědla vlivem osmotických jevů nebo konvekcí proudem iontů může být za určitých podmínek značný a musí být tedy vzat v úvahu. V ideálních podmínkách, tj. bez transportu konvekcí a s aktivitními koeficienty rovnými 1, je tok IEM dán Nernst–Planckovou rovnicí v následujícím tvaru:

$$J_i = -D_i^m \left( \frac{dC_i^m}{dx} + \frac{z_i F C_i^m}{RT} \cdot \frac{d\varphi}{dx} \right) \quad (1)$$

V dokonalé CEM bude koncentrace mobilního aniontu rovna nule, tudíž proud je přenášen pouze kationtem, jehož transportní číslo je tím pádem rovno 1 a naopak v AEM bude koncentrace mobilního kationtu rovna nule a transportní číslo bude taky rovno 1. V komoře mezi membránami je proud přenášen jak kationtem, tak aniontem a jejich transportní čísla můžeme považovat za identická. Při elektrodialýze je proud kationtů přes CEM a aniontů přes AEM vzájemně závislý kvůli podmínce elektroneutality v roztoku mezi membránami. Uvažujeme-li elektrodialýzu monovalentního roztoku jedné, zcela disociované soli, např. roztok NaCl, a zároveň ideální IEM, budou proudy kationtů přes CEM a proudy aniontů přes AEM totožné. Pro tyto proudy bude platit následující vztah:



$$J_{Na^+}^{cm} = J_{Cl^-}^{am} = -2 \left( \frac{D_{Na^+}^{cm} D_{Cl^-}^{am}}{D_{Na^+}^{cm} + D_{Cl^-}^{am}} \right) \cdot \left( \frac{dC_i^{im}}{dx} + \frac{FC_i^{im}}{RT} \cdot \frac{d\varphi}{dx} \right) \quad (2)$$

Pokud použité IEM membrány nejsou ideálně permselektivní, bude rovnice platit, pokud budou toky ko-iontů identické. Obecně bývá permselektivita IEM používaných při elektrodialýze v celku vysoká (pohybující se v řádu 0,97 – 0,98) a transportní čísla ko-iontů srovnatelná, a proto je možné rovnici použít pro odhad toku soli pro běžné elektrodialýzy [1].

### 1.3.3 Faradayův zákon

Faradayův zákon je základem pro určení množství elektrického proudu potřebného pro ED k transportu specifického množství soli přes jontově selektivní membránu. Faradayův zákon říká, že průchod 96 500 A elektrického proudu za jednu sekundu převede jeden mol soli. Množství náboje 96 500 A se nazývá Faradayova konstanta. V roztoku chloridu sodného převede náboj jedné Faradayovy konstanty jeden mol sodných iontů a jeden mol chloridových aniontů při 100 % proudové účinnosti. Faradayův zákon je pro ED vyjádřen rovnicí [4]:

$$I = \frac{F \cdot V \cdot \Delta C}{\eta \cdot N} \quad (3)$$

## 1.4 Výkonové parametry ED

### 1.4.1 Proudová účinnost

Při jakémkoli elektrochemickém procesu nemůže být proud protékající zařízením využit zcela pro transport iontů membránami. Různé faktory mohou u elektrodialýzy ovlivnit ztráty energie. Mezi tyto faktory patří převážně nízká permselektivita membrán, transport molekul vody membránami díky osmóze a elektroosmóze a také při vyšších proudových hustotách a nižších koncentracích disociovaných iontů začíná docházet ke generování vodíkových kationtů a hydroxidových aniontů, které poté zvyšují vodivost roztoku. Ztrátě proudové účinnosti vlivem štěpení molekul vody může být zabráněno správným návrhem ED cely a kontrolou koncentrační polarizace. Obecně se dá říct, že ke štěpení molekul vody dochází

v zanedbatelném množství, ale musí se s ním počítat, protože vede ke zdatelným změnám pH v roztoku elektrolytu. Množství soli převedené skrz membránu z nástřiku do koncentrátu se nazývá Faradayova účinnost. Tato účinnost závisí na membránách používaných v procesu stejně jako ztrátách proudu. Nakonec dochází i k transportu vody přes membránu v důsledku osmózy a elektroosmózy, které také ovlivňují proces. Celková proudová účinnost je tedy definována jako teoretické množství elektrického proudu použitého k získání množství produktu poděleného reálným množstvím proudu k získáním stejného množství produktu (v průmyslu je považováno 80 % a více za dobrou hodnotu) [4].

$$\eta = \frac{F \cdot (C_{inlet}^D \cdot V_{D0} - C_{outlet}^D \cdot V_{DK})}{N \cdot I \cdot \Delta\tau} \quad (4)$$

## 1.4.2 Spotřeba energie

Energie potřebná pro provoz elektrodialyzéru se skládá ze dvou složek, a sice energie potřebné k dosažení migrace iontů z nástřiku do koncentrátu skrze IEM a energie potřebné pro pumpování roztoků skrz elektrodialyzér. V závislosti na provozních parametrech (primárně koncentrace nástřiku) bude jedna ze složek dominantní, a tudíž náklady určující. Energie spotřebovaná elektrolýzou na elektrodách bývá zpravidla zanedbávána a to proto, že standardně svazky obsahují 200 a více komorových párů a při tomto počtu již nemusí být elektrolýza brána v úvahu.

### 1.4.2.1 Minimální energie potřebná k separaci iontů

Při elektrodialýze nebo jakémkoli jiném separačním procesu existuje minimální energie potřebná k odstranění různých složek ze směsi. Pro odstranění soli z vodného roztoku je vyjádřena změnou Gibbsovy energie následovně:

$$E_{theo} = \Delta G = RT \cdot \ln \frac{a_{H_2O}}{a_f} \quad (5)$$

Vyjádřením aktivit pomocí koncentrace iontů v jednotlivých proudech je minimální energie potřebná k separaci soli vyjádřena vztahem [6]:

$$E_{theo} = \Delta G = 2RT(C_F - C_D) \left[ \frac{\ln \frac{C_F}{C_C}}{\frac{C_F}{C_C} - 1} - \frac{\ln \frac{C_F}{C_D}}{\frac{C_F}{C_D} - 1} \right] \quad (6)$$

#### 1.4.2.2 Reálná energie potřebná k separaci iontů

Celková ztráta napětí ve svazku je jen z části tvořena koncentračním potenciálem, zbytek je použit na překonání elektrického odporu svazku. Elektrický odpor je způsoben třením iontů o povrch membrán a molekuly vody během transportu, což vede k nevratné disipaci energie. Ztráta napětí způsobená elektrickým odporem může být, a obecně je, značně vyšší než ztráta v důsledku překonání koncentračního potenciálu. Proto je u elektrodialýzy reálná spotřeba energie značně vyšší, než teoretická energie potřebná k dosažení transportu částic a co více, energie je spotřebovávána i na čerpání roztoků svazkem. Pro reálnou energii spotřebovanou elektrodialýzou platí vztah (vztah ve zlomku odpovídá el. proudu):

$$E_{prac} = \Delta U \cdot N \cdot \tau \cdot \frac{z \cdot F \cdot \dot{V}_f \cdot (C_F - C_D)}{\eta} \quad (7)$$

Z rovnice vyplývá, že elektrická energie potřebná pro elektrodialýzu je přímo úměrná množství soli, které je zapotřebí odstranit z nástřiku k dosažení diluátu o potřebné koncentraci. Spotřeba energie je zároveň funkcí poklesu napětí v komorovém páru, a proto je výhodné volit pro separaci membrány s nízkým elektrickým odporem. Snížení odporu lze dosáhnout i zmenšením mezer mezi membránami.

## 1.5 Selektivita iontově–výměnných membrán

### 1.5.1 Selektivita iontů s opačným nábojem

Membránová selektivita k iontům s opačným nábojem je důležitým parametrem k určení výkonnosti membrány při iontově–výměnných procesech. Označuje schopnost membrány propouštět ionty jednoho náboje a odpuzovat ionty náboje opačného. Selektivita iontově výměnné membrány k protiiiontům může být definována následovně [1]:

$$\Psi^{cm} = \frac{t_c^{cm} - t_c}{t_a}; \Psi^{am} = \frac{t_a^{am} - t_a}{t_c} \quad (8)$$

Z rovnice vyplývá, že selektivita IEM je závislá na množství přeneseného náboje protiiiontem proti celkovému množství přeneseného náboje a na jejich transportních číslech. Ideální CEM by přenášela pouze kladně nabitě částice a tím pádem by její transportní číslo bylo rovno jedné, stejně jako selektivita. Selektivita se blíží nule, pokud je transportní číslo membrány rovné transportnímu číslu iontu v roztoku. Transportní číslo iontu v membráně je úměrné jeho koncentraci v dané membráně, což je funkcí jeho koncentrace v roztoku a v rovnováze s membránovou fází v důsledku Donnanova vylučování, a proto selektivita IEM je výsledkem vylučování ko–iontů z membránové fáze.

Donnanovo vylučování je výsledkem velkých rozdílů v koncentracích iontů mezi IEM a roztokem elektrolytu. V důsledku velkého koncentračního rozdílu vzniká značná hnací síla ve formě chemického potenciálu nutící protiiionty k difúzi z IEM do elektrolytu a ko–ionty z roztoku do membránové fáze. Tato difúze ko–iontů a protiiiontů v opačných směrech vede k nahromadění nábojů na fázovém rozhraní mezi membránou a roztokem elektrolytu a nazývá se Donnanův potenciál. Donnanův potenciál působí proti směru pohybu iontů při elektrodialýze.

### 1.5.2 Selektivita iontů se stejným nábojem

Když například ionty  $\text{Na}^+$  a  $\text{Ca}^{2+}$  jsou rozpuštěny v roztoku, jejich schopnost procházet IEM není ekvivalentní. Tento jev se nazývá selektivita iontů se stejným nábojem.

IEM se skládá z trojrozměrného zesíťovaného polymeru zkombinovaného s množstvím iontově–výměnných skupin, které selektivně absorbují opačně nabitě ionty z roztoku. Po připojení napětí dojde k vytvoření proudu protiiontů přes IEM, který může být popsán Nernst–Planckovou rovnicí po přidání třetího členu zohledňujícího transport hmoty konvekci. Rovnice je zapsána v následujícím tvaru [7].

$$J_i = -\frac{RT}{F} \bar{u}_i \frac{dC_i}{dx} - z_i \bar{u}_i C_i \frac{d\psi}{dx} + C_i v \quad (9)$$

První člen vyjadřuje transport hmoty v důsledku difúze, druhý elektromigrace a třetí konvekce. Jelikož je membrána spíše neporézní, vliv difúze a konvekce na transport hmoty IEM může být zanedbán, což vede k následující úpravě Nernst–Planckovy rovnice:

$$J_i = -z_i \bar{u}_i C_i \frac{d\psi}{dx} \quad (10)$$

Transportní číslo iontu  $i$  je vyjádřeno z této rovnice následovně:

$$t_i = \frac{z_i J_i}{\sum z_i J_i} = \frac{z_i^2 \bar{u}_i \bar{C}_i}{\sum z_i^2 \bar{u}_i \bar{C}_i} \quad (11)$$

Pokud ionty stejného náboje A a B procházejí IEM, bude poměrné zastoupení iontu B ku A v proudu dáno vztahem:

$$\frac{t_b}{t_a} = \frac{z_b J_b}{z_a J_a} = \frac{z_b^2 \bar{u}_b \bar{C}_b}{z_a^2 \bar{u}_a \bar{C}_a} \quad (12)$$

Selektivita iontu B ku A je definována následovně:

$$T_a^b = \frac{\left(\frac{z_b J_b}{z_a J_a}\right)}{\left(\frac{z_b \bar{C}_b}{z_a \bar{C}_a}\right)} = \frac{z_b \bar{u}_b (\bar{C}_b / \bar{C}_a)}{z_a \bar{u}_a (C_b / C_a)} \quad (13)$$

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

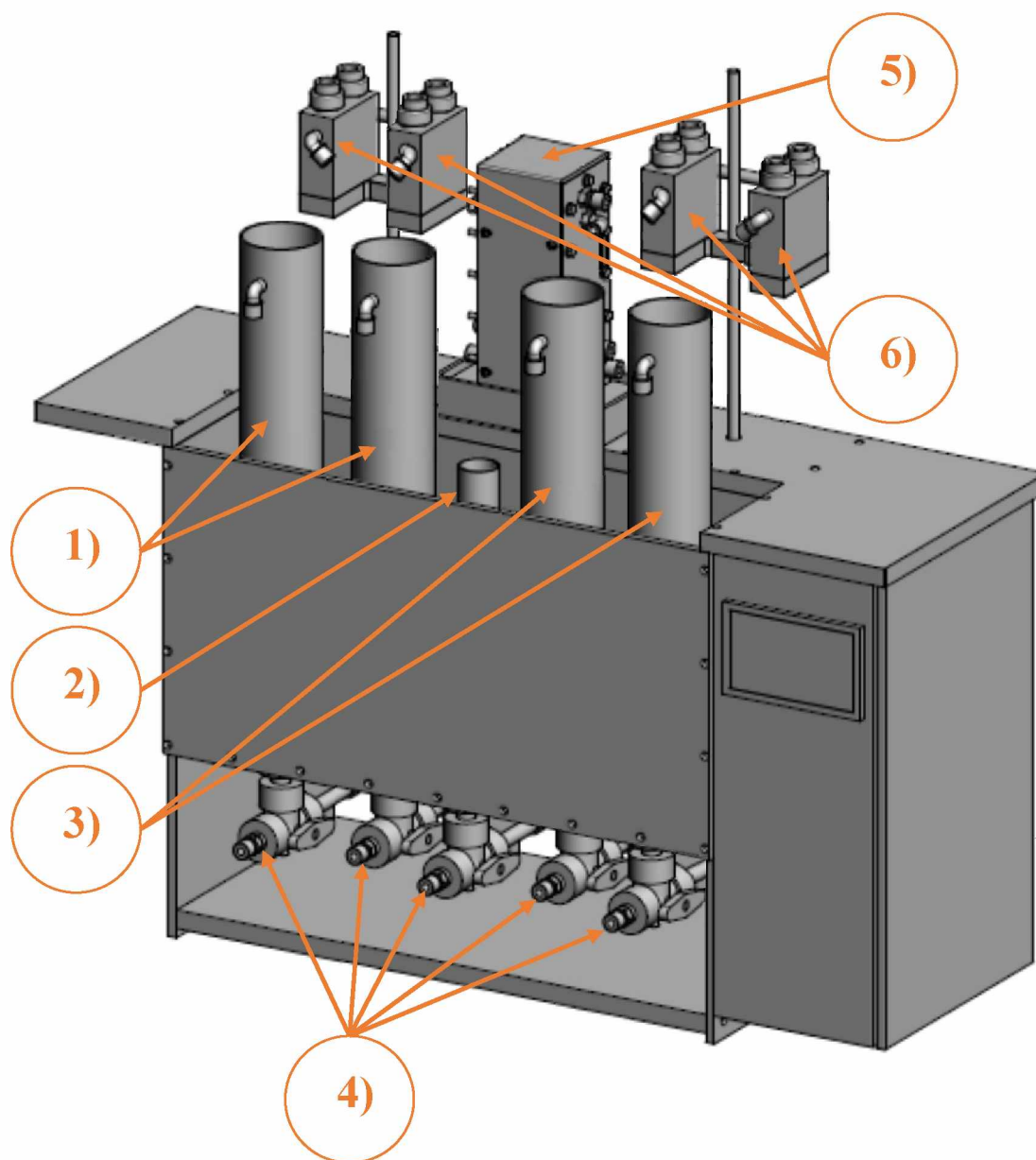
### 2.1 Popis zařízení

Elektrodialyzační jednotka P EDR-Z je zařízení, které slouží pro technologickou aplikaci procesu elektrodialýzy při úpravě (zpracování) roztoků různého charakteru. Jednotka P EDR-Z je zařízení, vyvinuté, konstruované a vyráběné společností MEGA a.s. za účelem laboratorního testování při úpravě (odsolení) roztoků v kombinaci s elektrodialyzačním modulem EDR-Z/10-0,8, vyvinutým společností MemBrain s.r.o., složeným z 11 kation-selektivních membrán CM-PES 58318 a 10 anion-selektivních membrán AM-PES 58339 v uspořádání C-A-C A...A C (výrobce MEGA a.s.). Efektivní plocha jedné membrány je 0,0064 m<sup>2</sup>. Unikátní hydraulická konstrukce a variabilita designu jak jednotky, tak modulu umožňuje jeho přizpůsobení požadovaným parametrům laboratorních testů a dosažení optimalizace procesu. Zařízení se skládá z následujících částí:

- 1) zásobníky diluátu
- 2) zásobník elektrodového roztoku
- 3) zásobníky koncentrátu
- 4) trojcestné ventily a čerpadla
- 5) membránový modul
- 6) cely pro pH a vodivostní sondy (WTW pH SenTix 41 a TetraCon325),

Zpracovávaný roztok (diluát), koncentrát a elektrodový roztok jsou cirkulovány přes zařízení víceprůchodově – tzn. je možno pracovat vsádkově (režim „batch“). Každý roztok má svou nádrž, čerpadlo a potrubní systém. Hydraulická část obsahuje 5 cirkulačních bezucpávkových čerpadel (pro diluát 1 a 2, koncentrát 1 a 2 a elektrodový roztok), 5 odpovídajících nádrží, trojcestné ventily, rotametry, potrubní propojení a cely pro pH a vodivostní sondy. Dále jednotka obsahuje stejnosměrný elektrický zdroj a elektrický rozvaděč s měřicím systémem (převodníky). Důležitou součástí je vlastní elektrodialyzér typu EDR-Z. Trojcestné ventily slouží k vypuštění roztoků z nádrží, ale také lze nastavením těchto ventilů připojit externí nádrž. Čerpadla zajišťují cirkulaci roztoků, pomocí potenciometrů lze regulovat výkon čerpadel a průtok roztoků je sledován rotametry. Roztok se po průchodu elektrodialyzačním modulem a

celou pro pH a vodivostní sondy vrací zpět do nádrže. Připojením přívodů ze zdroje DC k elektrodám modulu je zajištěno jeho elektrické napájení. Po zapnutí zdroje do polohy „pozitiv“ se potenciometrem nastaví požadované napětí, které se zobrazí na displeji pro napětí. Na displeji pro proud se zobrazuje aktuální proud procházející modulem [8]. Schéma elektrodialyzační jednotky je znázorněno na Obrázku 2.



Obrázek 2 – Schéma elektrodialyzační jednotky P EDR-Z (upraveno z [8])

## 2.2 Použité chemikálie

Pro přípravu roztoků a promývání elektrodialyzační jednotky a modulu byla použita kohoutková voda upravená přístrojem Demiwa 5ro Watek na demineralizovanou vodu o konstantní vodivosti v rozsahu 8–12  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

V experimentech bylo použito celkem pět solí. Síran sodný ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) bezvodý p. a. o molární hmotnosti  $M_r = 142,04$  g/mol o celkové čistotě 99,7 %. Síran draselný ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) bezvodý p. a. o molární hmotnosti  $M_r = 174,27$  g/mol o celkové čistotě 99,5 %. Chlorid sodný ( $\text{NaCl}$ ) bezvodý p. a. o molární hmotnosti  $M_r = 58,44$  g/mol o celkové čistotě 99,97 %. Dihydrát chloridu vápenatého ( $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) p. a. o molární hmotnosti  $M_r = 147,02$  g/mol o celkové čistotě 99,5 %. Dusičnan sodný ( $\text{NaNO}_3$ ) čistý o molární hmotnosti  $M_r = 85,01$  g/mol o celkové čistotě 99,5 %. Výrobce zmíněných solí je firma Lach-Ner, Ltd.

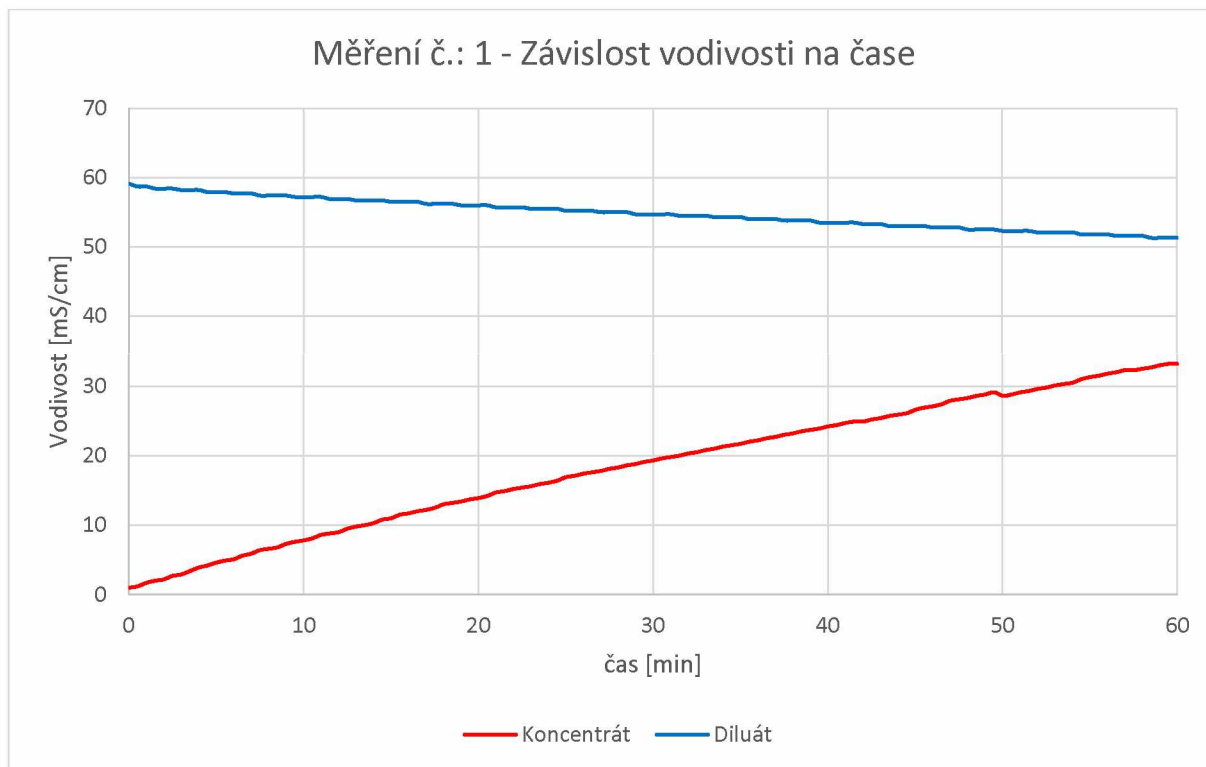
## 2.3 Použité přístroje a zařízení

Pro měření kalibračních roztoků a samotnou kalibraci konduktometrických sond elektrodialyzační jednotky byl použit externí konduktometr WTW Cond 7110 intoLab. Pro vážení byly použity analytické váhy KERN 440–49N a KERN 510-63. Při přípravě roztoků bylo použito míchadlo IKA<sup>®</sup>RH basic 2. Pro zajištění konstantní teploty při procesu elektrodialýzy byl použit termostat Thermo Scientific HAAKE C/DC a pro kalibraci termostat Thermo HAAKE DC 30. Data byla zaznamenávána stolním počítačem DELL optiplex GX620. Vzorokly byly analyzovány na optickém emisním spektrometru Integra 600, GBC Scientific Instruments Ltd.

## 2.4 Průběh experimentu a vyhodnocení dat

Pro experiment byly použity komory D1, C1 a komora pro elektrodový roztok. Po jejich naplnění příslušnými roztoky byly průtoky diluátu a koncentrátu modulem nastaveny na 50 L/h a průtok elektrodového roztoku na 30 L/h. Teplota roztoků v průběhu celého experimentu byla udržována na  $25\text{ }^\circ\text{C} \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ . Elektrický proud byl regulován na hodnotu 0,4 A. Byly automaticky zaznamenávány hodnoty elektrické vodivosti diluátu a koncentrátu (vzorkovací interval 0,5 hod). Závislost vodivosti na čase byla pro všechny experimenty takřka totožná, a proto uvádím jen jeden graf na ukázkou.





Graf 1 – Ukázková závislost vodivosti na čase – systém  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$  – molární poměr 1:1 – měření č.: 1

Na začátku a na konci pokusu byly odebrány vzorky diluátu pro analýzu obsahu iontů. V průběhu pokusu byly odebrány v intervalech 5 min vzorky koncentrátu. Celková doba elektrodialýzy byla u všech pokusů 60 min. Výsledky analýz byly přepočteny na hmotnostní objemové koncentrace jednotlivých solí (g soli/L roztoku). Na základě hmotností vložených roztoků (diluát, koncentrát, elektrodový roztok) na začátku pokusu a hmotností stejných roztoků zjištěných po jejich vypuštění ze zařízení po ukončení pokusů a hmotností vzorků odebraných v průběhu pokusů byla vypočtena kontrolní hmotová bilance: rozdíl hmotností na konci a na začátku pokusu vztažený na průměr těchto hmotností, vyjádřeno v %. Pro koncentrát na začátku a na konci pokusu byla na základě obsahu obou solí odhadnuta hustota postupem, který je popsán v literatuře [9]. Na základě známých hmotností koncentrátu a odhadnutých hustot byly vypočteny jeho objemy na začátku a na konci pokusu. Změny objemu koncentrátu v průběhu pokusu jsou důsledkem transportu solí a současného transportu vody elektroosmózou. Tyto změny objemu však jsou poměrně malé, a proto objemy koncentrátu v ostatních časech odběru vzorků byly odhadnuty lineární interpolací mezi počátkem a koncem

pokusu. Závislost hmotnosti solí v koncentrátu na čase získáme z vypočtených hodnot objemu a hmotnostních objemových koncentrací,

$$m_i = V_{C,j} c_{i,j} \quad (14)$$

kde  $m_i$  je hmotnost  $i$ -té soli v koncentrátu,  $V_{C,j}$  je objem koncentrátu a  $c_{i,j}$  je hmotnostní objemová koncentrace  $i$ -té soli v koncentrátu, to vše v čase, který odpovídá odběru  $j$ -tého vzorku.

Za předpokladu, že pokles koncentrace soli v diluátu není velký a objem koncentrátu se příliš nemění, lze očekávat, že množství soli v koncentrátu bude záviset lineárně na čase. Tuto závislost můžeme tedy proložit přímkou, jejíž směrnice bude udávat rychlost přírůstku hmotnosti soli v koncentrátu,  $dm_i/d\tau$ . Odtud pak můžeme vypočítat intenzitu hmotnostního ( $J'_i$ ) a molárního toku ( $J_i$ ) soli membránami.

$$J'_i = \frac{1}{NA} \frac{dm_{S,i}}{d\tau} \quad (15)$$

$$J_i = \frac{J'_i}{M_i} \quad (16)$$

Poměrem intenzit molárních toků dostaneme poměr intenzit molárních toků vyjadřující množství molů převedených iontů B k jednomu molu iontu A

$$T'_a{}^b = \frac{J_b}{J_a} \quad (17)$$

### 3 VÝSLEDKY A DISKUZE

#### 3.1 Systém solí – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (i = 1) + K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (i = 2)

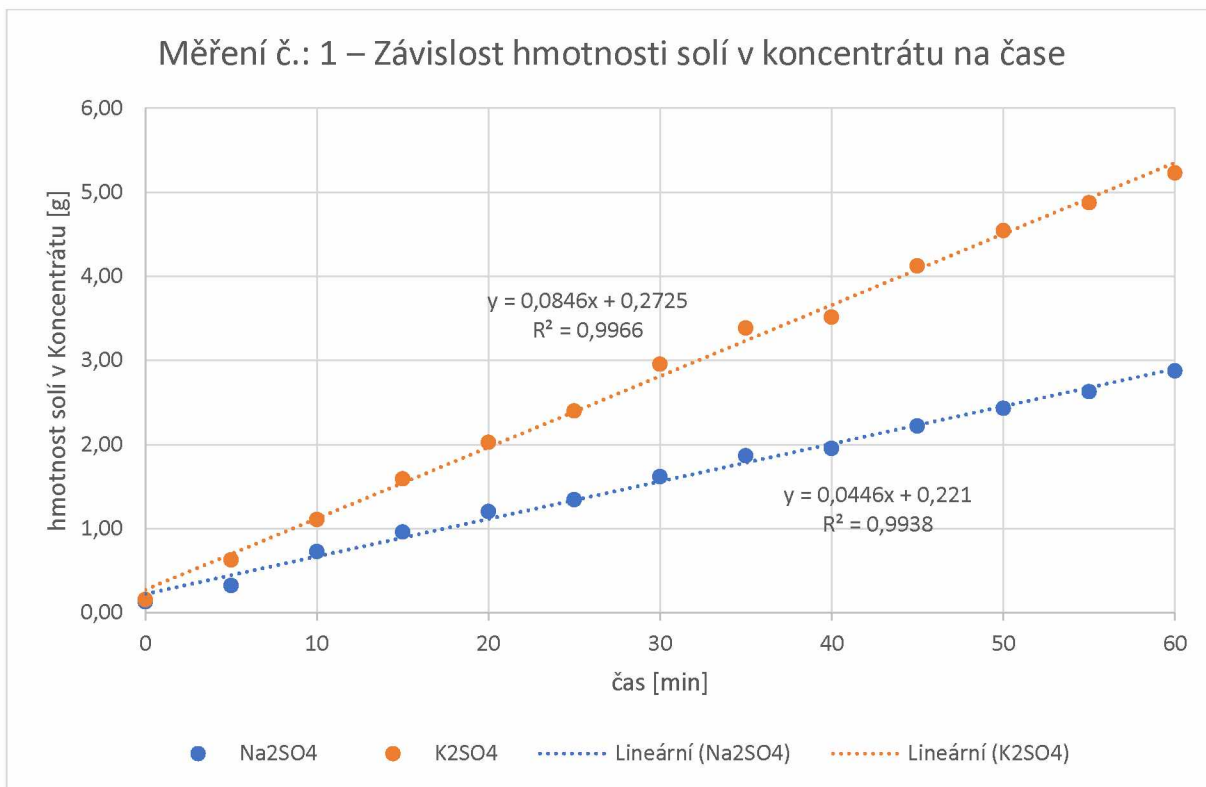
##### 3.1.1 Experiment 1 – molární poměr 1:1 (I = 0,4 A)

V experimentu 1 systému solí Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> byly do elektrodialyzační jednotky zavedeny známé hmotnosti roztoků diluátu, koncentrátu a elektrodového roztoku o koncentracích uvedených v tabulce. Molární poměr solí byl přibližně 1:1. Před připojením napětí byly roztoky ponechány volně cirkulovat za účelem homogenizace, které bylo dosaženo při ustálení vodivosti jednotlivých roztoků v příslušných celách. Vodivost roztoků po homogenizaci byla stanovena konduktometry na elektrodialyzační jednotce na hodnoty  $S_{D10} = 55,90$  mS/cm;  $S_{C10} = 1$  mS/cm pro měření číslo 1. Při měření číslo 2  $S_{D20} = 58,00$  mS/cm;  $S_{C20} = 0,9$  mS/cm.

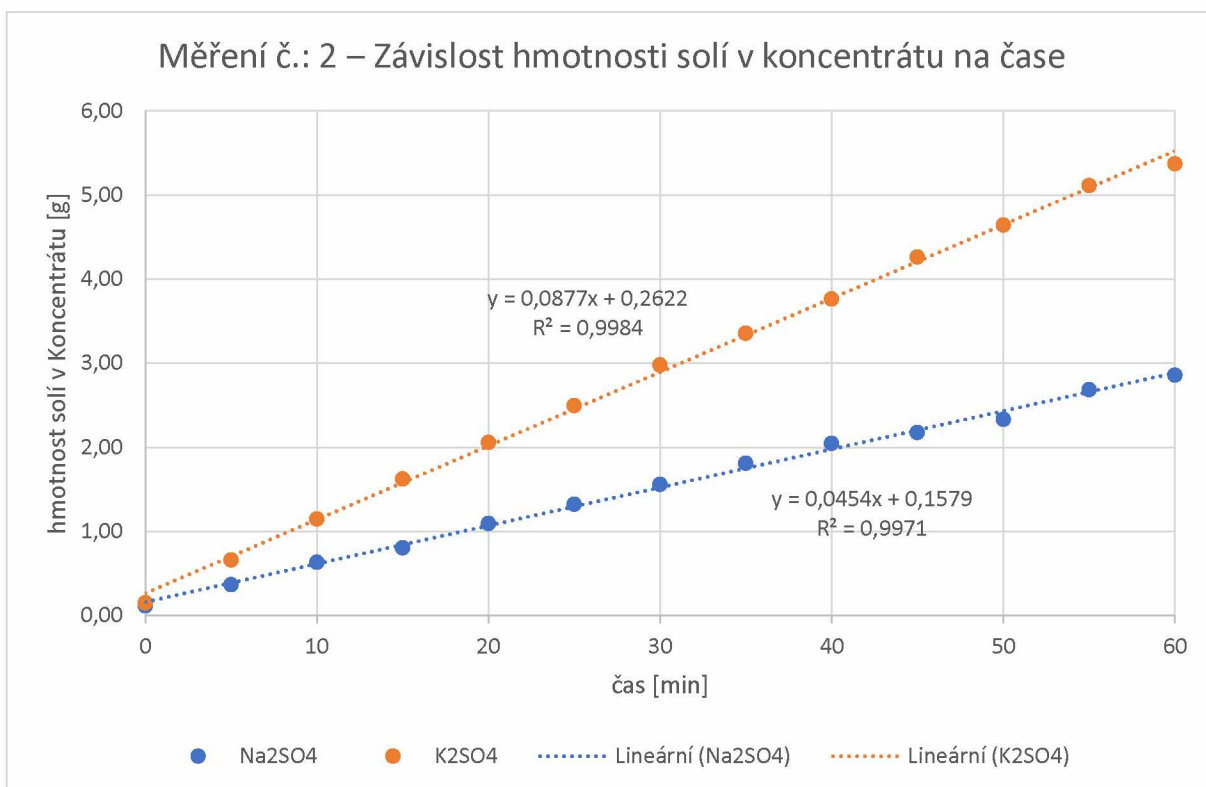
Počáteční koncentrace	měření č.:	C <sub>Na2SO4</sub>		C <sub>K2SO4</sub>	
		[g/dm <sup>3</sup> ]	[mol/dm <sup>3</sup> ]	[g/dm <sup>3</sup> ]	[mol/dm <sup>3</sup> ]
Diluát	1	31,42	0,221	36,75	0,211
	2	30,80	0,217	36,57	0,210
Koncentrát	1	0,27	0,002	0,32	0,002
	2	0,23	0,002	0,30	0,002
El. roztok	1	28,41	0,200	34,85	0,200
	2	28,41	0,200	34,85	0,200

Tabulka 1 – Skutečné koncentrace roztoků u experimentu 1

Následně bylo připojeno napětí na elektrody membránového svazku o velikosti  $U = 10$  V a elektrický proud o velikosti  $I = 0,4$  A. Tyto hodnoty byly udržovány po celé trvání experimentu. V průběhu experimentu trvajících 60 minut byly odebírány vzorky roztoku diluátu v pětiminutových intervalech. Po uplynutí jedné hodiny bylo napětí odpojeno. Roztoky byly ponechány volně cirkulovat po dobu dvou minut a následně byly odebrány koncové vzorky roztoků diluátu a koncentrátu. Koncové vodivosti roztoků činily  $S_{D1K} = 51,60$  mS/cm;  $S_{C1K} = 21$  mS/cm pro měření číslo 1. Při měření číslo 2:  $S_{D2K} = 53,9$  mS/cm;  $S_{C2K} = 20,8$  mS/cm. Hmotnost solí v koncentrátu na čase byla vynesena do grafů pro jednotlivá měření.



Graf 2 – Převedené soli – systém Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – molární poměr 1:1 (I = 0,4 A) – měření č.: 1



Graf 3 – Převedené soli – systém Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – molární poměr 1:1 (I = 0,4 A) – měření č.: 2

Směrnice lineární regrese závislosti hmotnosti soli v koncentrátu na čase určuje hmotnostní množství převedené soli za jednotku času. V našem případě gramy za minutu. Podělením směrnice součinem počtu membránových páru s plochou jedné membrány dostaneme hodnotu intenzity hmotnostního toku solí  $J_i'$ . Podělením intenzity hmotnostního toku molární hmotností dané soli potom hodnotu intenzity molárního toku solí  $J_i$ . Poměr intenzity hmotnostního toku soli (1) ku (2) vyjadřuje počet gramů soli (1) převedených přes IEM na jeden převedený gram soli (2). Obdobně poměr intenzit molárních toků vyjadřuje množství převedených molů soli (1) na jeden převedený mol soli (2). Tyto hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 2.

Výsledky:	Měření č.: 1			Měření č.: 2		
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1)	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2)	poměr (1) / (2)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1)	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2)	poměr (1) / (2)
směrnice [g/min]	0,045	0,085	0,527	0,045	0,088	0,518
$J_i'$ [g/h·m <sup>2</sup> ]	41,84	79,34	0,527	42,29	81,60	0,518
$J_i$ [mol/h·m <sup>2</sup> ]	0,30	0,46	0,647	0,30	0,47	0,636

Tabulka 2 – Výsledky – systém Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – molární poměr 1:1

Na začátku a na konci experimentu byly stanoveny celkové hmotnosti roztoků pro kontrolní bilanci. Relativní odchylka hmotností byla 0,37 % pro první měření a 1,68 % pro měření druhé.

### 3.1.2 Experiment 2 – molární poměr 1:1 (I = 0,8 A)

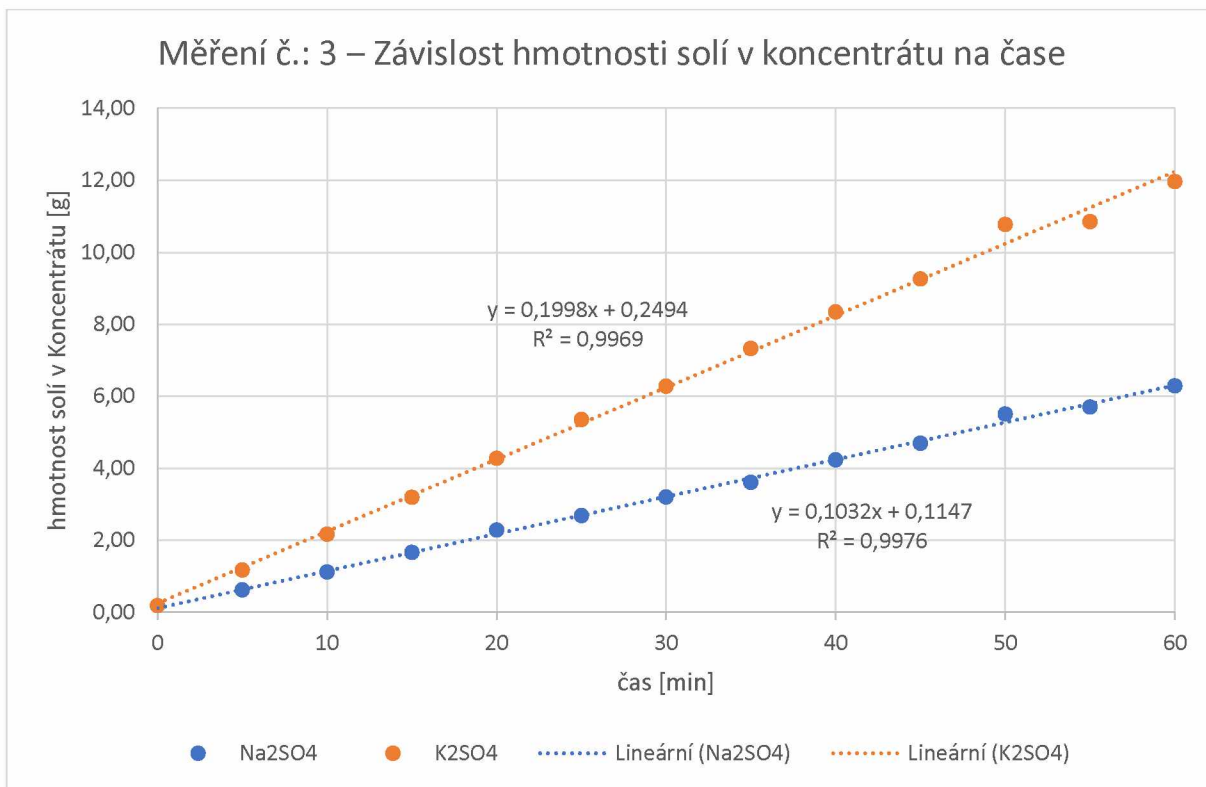
V experimentu 2 systému solí  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$  byly do elektrodialyzační jednotky zavedeny známé hmotnosti roztoků diluátu, koncentrátu a elektrodového roztoku o koncentracích uvedených v tabulce. Molární poměr solí byl přibližně 1:1. Vodivost roztoků po homogenizaci byla stanovena konduktometry na elektrodialyzační jednotce na hodnoty  $S_{D30} = 55,90 \text{ mS/cm}$ ;  $S_{C30} = 1 \text{ mS/cm}$  pro měření číslo 3. Při měření číslo 4  $S_{D40} = 58,20 \text{ mS/cm}$ ;  $S_{C40} = 1,1 \text{ mS/cm}$ .

Počáteční koncentrace	měření č.:	$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$		$C_{\text{K}_2\text{SO}_4}$	
		[g/dm <sup>3</sup> ]	[mol/dm <sup>3</sup> ]	[g/dm <sup>3</sup> ]	[mol/dm <sup>3</sup> ]
Diluát	3	30,83	0,217	38,35	0,220
	4	31,68	0,223	37,86	0,217
Koncentrát	3	0,28	0,002	0,36	0,002
	4	0,26	0,002	0,42	0,002
El. roztok	3	28,41	0,200	34,85	0,200
	4	28,41	0,200	34,85	0,200

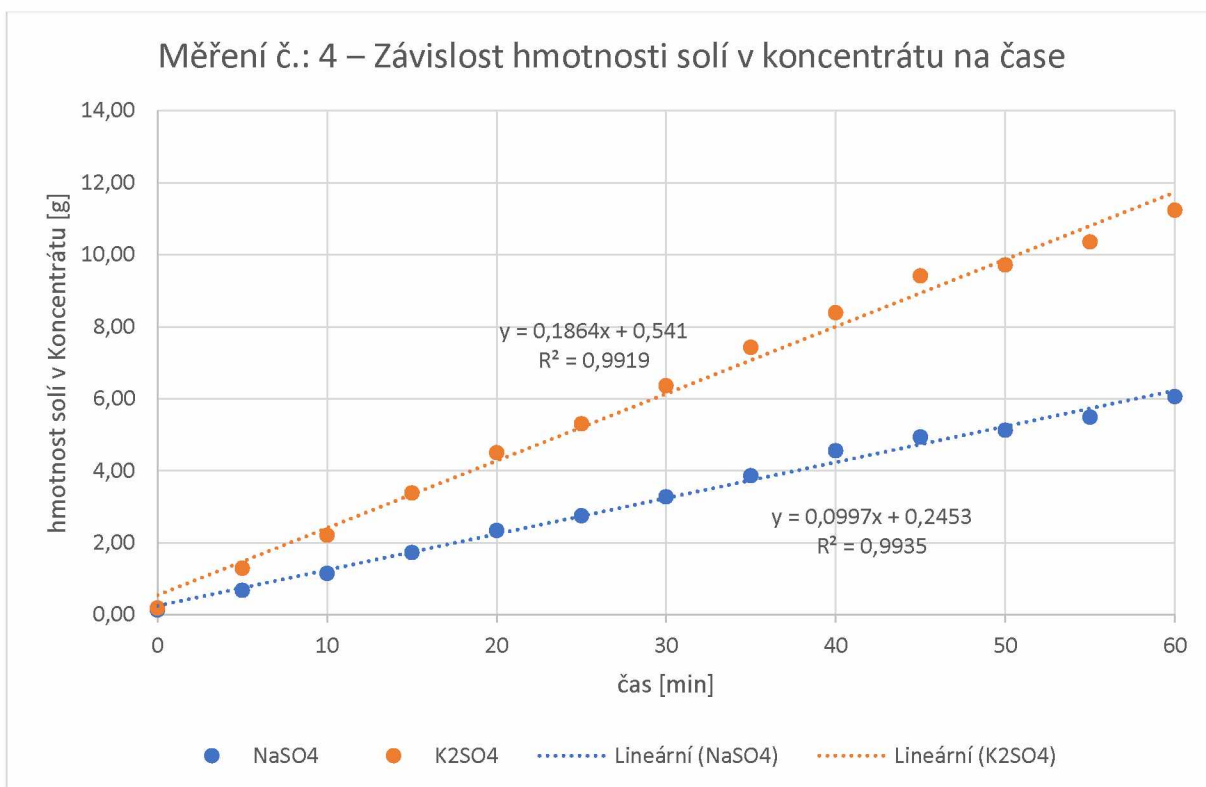
Tabulka 3 – Skutečné koncentrace roztoků u experimentu 2

Následně bylo připojeno napětí na elektrody membránového svazku o velikosti  $U = 10 \text{ V}$  a elektrický proud o velikosti  $I = 0,8 \text{ A}$ . Tyto hodnoty byly udržovány po celé trvání experimentu. V průběhu experimentu trvajícím 60 minut byly odebírány vzorky roztoku diluátu v pětiminutových intervalech. Po uplynutí jedné hodiny bylo napětí odpojeno. Roztoky byly ponechány volně cirkulovat po dobu dvou minut a následně byly odebrány koncové vzorky roztoků diluátu a koncentrátu. Koncové vodivosti roztoků činily  $S_{D3K} = 51,70 \text{ mS/cm}$ ;  $S_{C3K} = 33,6 \text{ mS/cm}$  pro měření číslo 3. Při měření číslo 4:  $S_{D4K} = 50,6 \text{ mS/cm}$ ;  $S_{C4K} = 34,8 \text{ mS/cm}$ . Hmotnost solí v koncentrátu na čase byla vynesena do grafů pro jednotlivá měření.





Graf 4 – Převedené soli – systém Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – molární poměr 1:1 (I = 0,8 A) – měření č.: 3



Graf 5 – Převedené soli – systém Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – molární poměr 1:1 (I = 0,8 A) – měření č.: 4

Směrnice lineární regrese závislosti hmotnosti soli v koncentrátu na čase určuje hmotnostní množství převedené soli za jednotku času. V našem případě gramy za minutu. Podělením směrnice součinem počtu membránových páru s plochou jedné membrány dostaneme hodnotu intenzity hmotnostního toku solí  $J_i'$ . Podělením intenzity hmotnostního toku molární hmotností dané soli potom hodnotu intenzity molárního toku solí  $J_i$ . Poměr intenzity hmotnostního toku soli (1) ku (2) vyjadřuje počet gramů soli (1) převedených přes IEM na jeden převedený gram soli (2). Obdobně poměr intenzit molárních toků vyjadřuje množství převedených molů soli (1) na jeden převedený mol soli (2). Tyto hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 4.

Výsledky:	Měření č.: 3			Měření č.: 4		
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1)	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2)	poměr (1) / (2)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1)	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2)	poměr (1) / (2)
směrnice [g/min]	0,103	0,200	0,516	0,100	0,186	0,535
$J_i'$ [g/h·m <sup>2</sup> ]	96,66	187,31	0,516	93,44	174,75	0,535
$J_i$ [mol/h·m <sup>2</sup> ]	0,68	1,08	0,633	0,65	1,00	0,656

Tabulka 4 – Výsledky – systém Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – molární poměr 1:1

Na začátku a na konci experimentu byly stanoveny celkové hmotnosti roztoků pro kontrolní bilanci. Relativní odchylka hmotností byla 0,27 % pro třetí měření a 1,3 % pro měření čtvrté.

Měření číslo 3 a 4 sloužilo pro ověření předpokladu, že zdvojnásobíme-li elektrický proud protékající svazkem, bude množství převedené soli za jednotku času dvojnásobné bez ovlivnění poměru intenzit molárních a hmotnostních toků. Tento předpoklad byl ověřen. Množství převedených solí se skutečně zdvojnásobilo bez významného dopadu na tyto poměry.



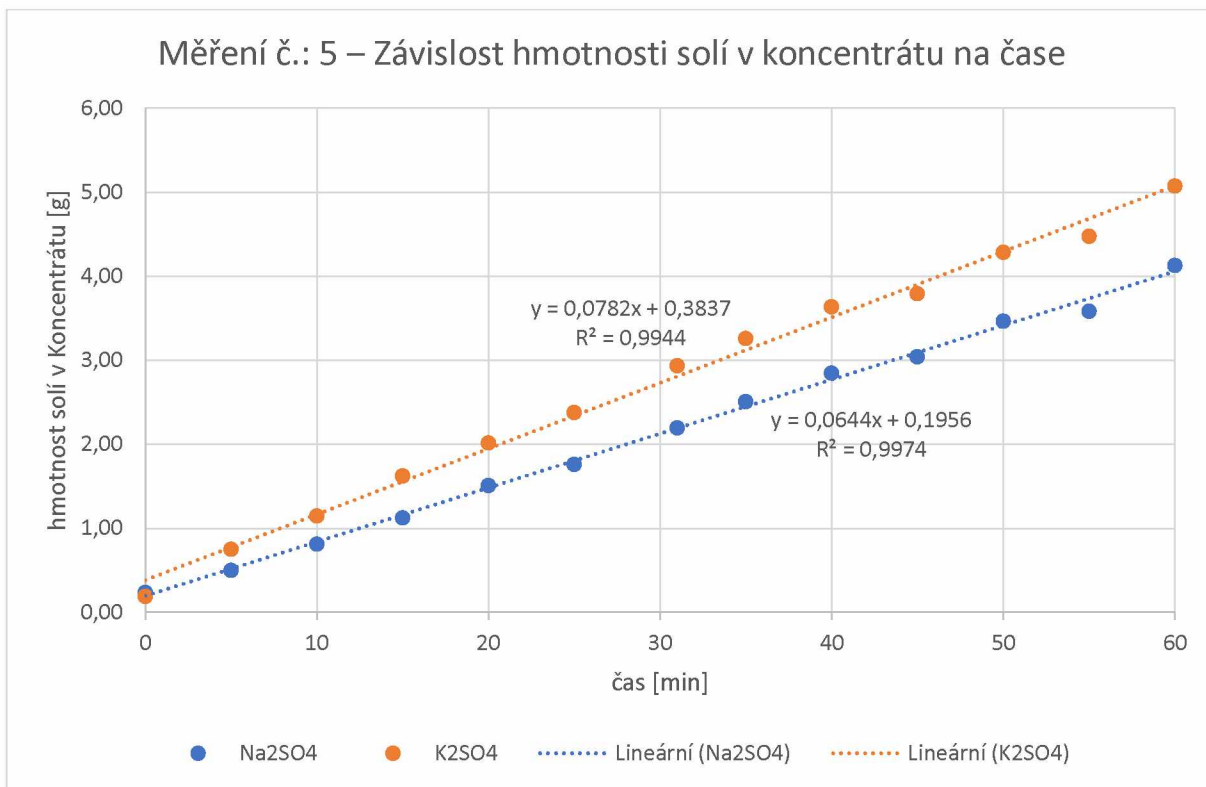
### 3.1.3 Experiment 3 – molární poměr 2:1

V experimentu 3 systému solí  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$  byly do elektrodialyzační jednotky zavedeny známé hmotnosti roztoků diluátu, koncentrátu a elektrodového roztoku o koncentracích uvedených v tabulce. Molární poměr solí byl přibližně 2:1. Vodivost roztoků po homogenizaci byla stanovena konduktometry na elektrodialyzační jednotce na hodnoty  $S_{D50} = 76,00 \text{ mS/cm}$ ;  $S_{C50} = 1,4 \text{ mS/cm}$  pro měření číslo 5. Při měření číslo 6  $S_{D60} = 76,00 \text{ mS/cm}$ ;  $S_{C60} = 1,5 \text{ mS/cm}$ .

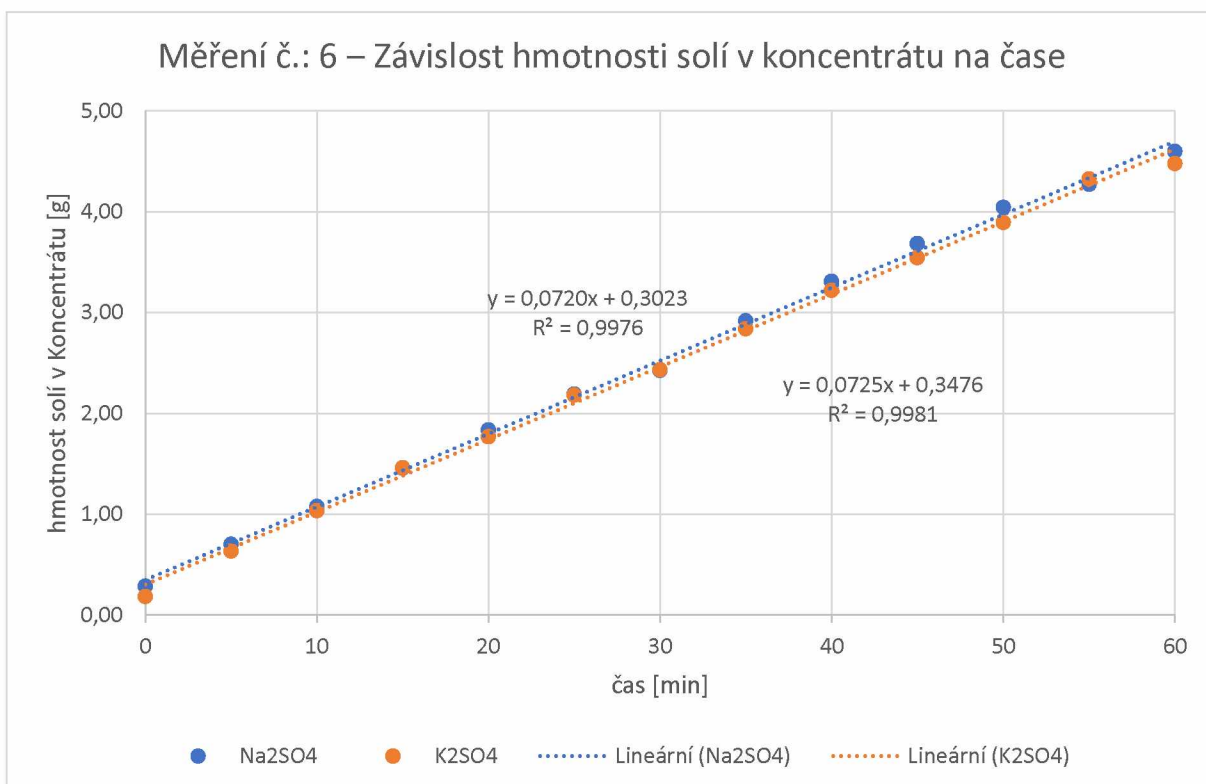
Počáteční koncentrace	měření č.:	$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$		$C_{\text{K}_2\text{SO}_4}$	
		[g/dm <sup>3</sup> ]	[mol/dm <sup>3</sup> ]	[g/dm <sup>3</sup> ]	[mol/dm <sup>3</sup> ]
Diluát	5	62,74	0,442	39,13	0,225
	6	64,44	0,454	39,19	0,225
Koncentrát	5	0,59	0,004	0,34	0,002
	6	0,66	0,005	0,39	0,002
El. roztok	5	56,82	0,400	34,85	0,200
	6	56,82	0,400	34,85	0,200

Tabulka 5 – Skutečné koncentrace roztoků u experimentu 3

Následně bylo připojeno napětí na elektrody membránového svazku o velikosti  $U = 10 \text{ V}$  a elektrický proud o velikosti  $I = 0,4 \text{ A}$ . Tyto hodnoty byly udržovány po celé trvání experimentu. V průběhu experimentu trvajícího 60 minut byly odebírány vzorky roztoku diluátu v pětiminutových intervalech. Po uplynutí jedné hodiny bylo napětí odpojeno. Roztoky byly ponechány volně cirkulovat po dobu dvou minut a následně byly odebrány koncové vzorky roztoků diluátu a koncentrátu. Koncové vodivosti roztoků činily  $S_{D5K} = 72,1 \text{ mS/cm}$ ;  $S_{C5K} = 20,6 \text{ mS/cm}$  pro měření číslo 5. Při měření číslo 6:  $S_{D6K} = 71,6 \text{ mS/cm}$ ;  $S_{C6K} = 22,7 \text{ mS/cm}$ . Hmotnost solí v koncentrátu na čase byla vynesena do grafů pro jednotlivá měření.



Graf 6 – Převedené soli – systém  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$  – molární poměr 2:1 – měření č.: 5



Graf 7 – Převedené soli – systém  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$  – molární poměr 2:1 – měření č.: 6

Směrnice lineární regrese závislosti hmotnosti soli v koncentrátu na čase určuje hmotnostní množství převedené soli za jednotku času. V našem případě gramy za minutu. Podělením směrnice součinem počtu membránových páru s plochou jedné membrány dostaneme hodnotu intenzity hmotnostního toku solí  $J_i'$ . Podělením intenzity hmotnostního toku molární hmotností dané soli potom hodnotu intenzity molárního toku solí  $J_i$ . Poměr intenzity hmotnostního toku soli (1) ku (2) vyjadřuje počet gramů soli (1) převedených přes IEM na jeden převedený gram soli (2). Obdobně poměr intenzit molárních toků vyjadřuje množství převedených molů soli (1) na jeden převedený mol soli (2). Tyto hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 6.

Výsledky:	Měření č.: 5			Měření č.: 6		
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1)	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2)	poměr (1) / (2)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1)	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2)	poměr (1) / (2)
směrnice [g/min]	0,064	0,078	0,823	0,072	0,072	1,008
$J_i'$ [g/h·m <sup>2</sup> ]	60,33	73,28	0,823	67,96	67,45	1,008
$J_i$ [mol/h·m <sup>2</sup> ]	0,42	0,42	1,010	0,48	0,39	1,236

Tabulka 6 – Výsledky – systém Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – molární poměr 2:1

V průběhu experimentu byly sledovány hmotnosti roztoků, kvůli učení ztrátě roztoků danou úkapem. Tyto ztráty byly stanoveny na 1,91 % pro páté měření a 5,26 % pro měření šesté.

Při tomto experimentu můžeme pozorovat jistou odchylku mezi pátým a šestým měřením i přes počáteční roztoky o takřka totožných koncentracích. Odchylka byla nejpravděpodobněji způsobena přítomností iontů z předešlých měření v gelové fázi membrán. Při šestém měření, kdy, již byla membrána přesycena na kationty sodíku, draslíku a síranový aniont, již poměr intenzit molárních toků takřka zcela odpovídá předpokladu, že zvýšení molárního poměru soli (1) na dvojnásobek dvojnásobně zvedne množství převedených iontů této soli.

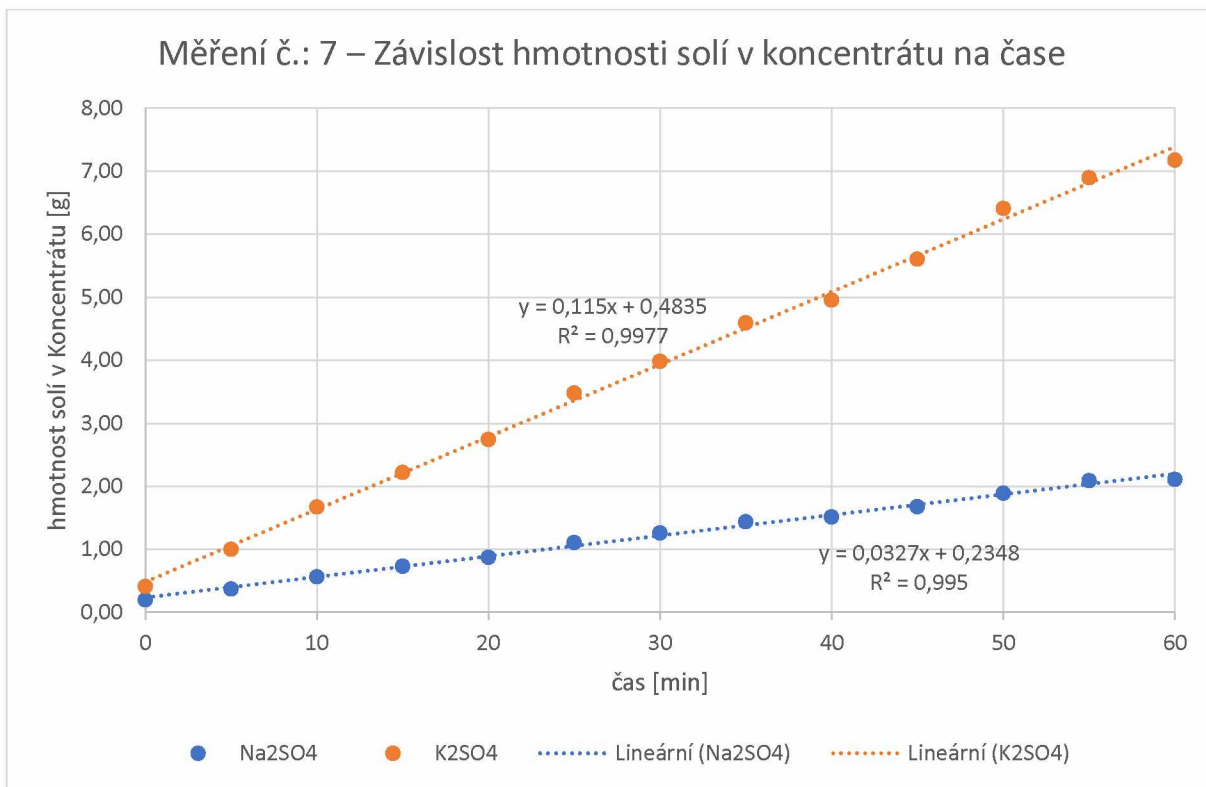
### 3.1.4 Experiment 4 – molární poměr 1:2

V experimentu 4 systému solí  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$  byly do elektrodialyzační jednotky zavedeny známé hmotnosti roztoků diluátu, koncentrátu a elektrodového roztoku o koncentracích uvedených v tabulce. Molární poměr solí byl přibližně 1:2. Vodivost roztoků po homogenizaci byla stanovena konduktometry na elektrodialyzační jednotce na hodnoty  $S_{D70} = 84,5 \text{ mS/cm}$ ;  $S_{C70} = 1,5 \text{ mS/cm}$  pro měření číslo 7. Při měření číslo 8  $S_{D80} = 85,6 \text{ mS/cm}$ ;  $S_{C80} = 1,6 \text{ mS/cm}$ .

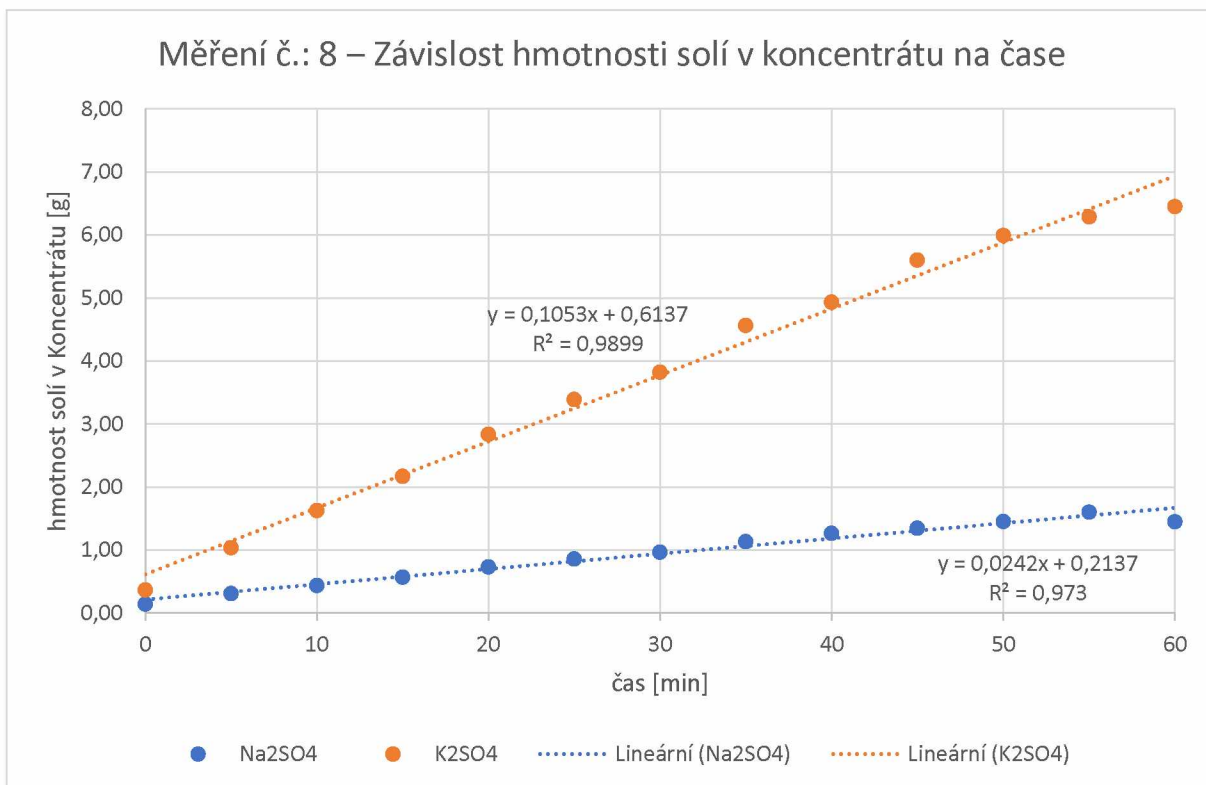
Počáteční koncentrace	měření č.:	$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$		$C_{\text{K}_2\text{SO}_4}$	
		[g/dm <sup>3</sup> ]	[mol/dm <sup>3</sup> ]	[g/dm <sup>3</sup> ]	[mol/dm <sup>3</sup> ]
Diluát	7	32,56	0,229	76,27	0,438
	8	31,97	0,225	77,63	0,445
Koncentrát	7	0,34	0,002	0,75	0,004
	8	0,31	0,002	0,79	0,005
El. roztok	7	28,42	0,200	69,70	0,400
	8	28,42	0,200	69,70	0,400

Tabulka 7 – Skutečné koncentrace roztoků u experimentu 4

Následně bylo připojeno napětí na elektrody membránového svazku o velikosti  $U = 10 \text{ V}$  a elektrický proud o velikosti  $I = 0,4 \text{ A}$ . Tyto hodnoty byly udržovány po celé trvání experimentu. V průběhu experimentu trvajícího 60 minut byly odebírány vzorky roztoku diluátu v pětiminutových intervalech. Po uplynutí jedné hodiny bylo napětí odpojeno. Roztoky byly ponechány volně cirkulovat po dobu dvou minut a následně byly odebrány koncové vzorky roztoků diluátu a koncentrátu. Koncové vodivosti roztoků činily  $S_{D7K} = 80,2 \text{ mS/cm}$ ;  $S_{C7K} = 20,8 \text{ mS/cm}$  pro měření číslo 7. Při měření číslo 8:  $S_{D8K} = 80,6 \text{ mS/cm}$ ;  $S_{C8K} = 21,3 \text{ mS/cm}$ . Hmotnost solí v koncentrátu na čase byla vynesena do grafů pro jednotlivá měření.



Graf 8 – Převedené soli – systém Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – molární poměr 1:2 – měření č.: 7



Graf 9 – Převedené soli – systém Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – molární poměr 1:2 – měření č.: 8

Směrnice lineární regrese závislosti hmotnosti soli v koncentrátu na čase určuje hmotnostní množství převedené soli za jednotku času. V našem případě gramy za minutu. Podělením směrnice součinem počtu membránových páru s plochou jedné membrány dostaneme hodnotu intenzity hmotnostního toku solí  $J_i'$ . Podělením intenzity hmotnostního toku molární hmotností dané soli potom hodnotu intenzity molárního toku solí  $J_i$ . Poměr intenzity hmotnostního toku soli (1) ku (2) vyjadřuje počet gramů soli (1) převedených přes IEM na jeden převedený gram soli (2). Obdobně poměr intenzit molárních toků vyjadřuje množství převedených molů soli (1) na jeden převedený mol soli (2). Tyto hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 8.

Výsledky:	Měření č.: 7			Měření č.: 8		
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1)	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2)	poměr (1) / (2)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1)	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2)	poměr (1) / (2)
směrnice [g/min]	0,033	0,115	0,285	0,024	0,105	0,230
$J_i'$ [g/h·m <sup>2</sup> ]	30,69	107,81	0,285	22,73	98,72	0,230
$J_i$ [mol/h·m <sup>2</sup> ]	0,22	0,62	0,349	0,16	0,57	0,282

Tabulka 8 – Výsledky – systém Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – molární poměr 1:2

Na začátku a na konci experimentu byly stanoveny celkové hmotnosti roztoků pro kontrolní bilanci. Relativní odchylka hmotností byla 2,27 % pro sedmé měření a 2,73 % pro měření osmé.



Z provedených experimentů v systému  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$  vyplývá, že poměr intenzit molárních toků je závislý na poměru jednotlivých solí. Zároveň byla ověřena hypotéza, že množství předených solí je přímo úměrné velikosti procházejícího proudu. Ani jeden z těchto faktorů neovlivnil nijak zásadně hodnoty selektivity iontů sodíku k vápníku v IEM. Tabulka 9 je souhrnem výsledků systému  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$ .

Experiment č.:	Měření č.:	$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ [mol/dm <sup>3</sup> ]		$C_{\text{K}_2\text{SO}_4}$ [mol/dm <sup>3</sup> ]		I [A]	$T'_{K^+}{}^{\text{Na}+}$	$T_{K^+}{}^{\text{Na}+}$
		Dil.	Konc.	Dil.	Konc.			
1	1	0,221	0,002	0,211	0,002	0,4	<b>0,647</b>	<b>0,617</b>
	2	0,217	0,002	0,210	0,002	0,4	<b>0,636</b>	<b>0,615</b>
2	3	0,217	0,002	0,220	0,002	0,8	<b>0,633</b>	<b>0,642</b>
	4	0,223	0,002	0,217	0,002	0,8	<b>0,656</b>	<b>0,639</b>
3	5	0,442	0,004	0,225	0,002	0,4	<b>1,010</b>	<b>0,513</b>
	6	0,454	0,005	0,225	0,002	0,4	<b>1,236</b>	<b>0,613</b>
4	7	0,229	0,002	0,438	0,004	0,4	<b>0,349</b>	<b>0,667</b>
	8	0,225	0,002	0,445	0,005	0,4	<b>0,282</b>	<b>0,559</b>

Tabulka 9 – Souhrn výsledků dat ze systému solí  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$

## 3.2 Systém solí – NaCl (i = 1) + CaCl<sub>2</sub> (i = 2)

### 3.2.1 Experiment 1 – molární poměr 1:1

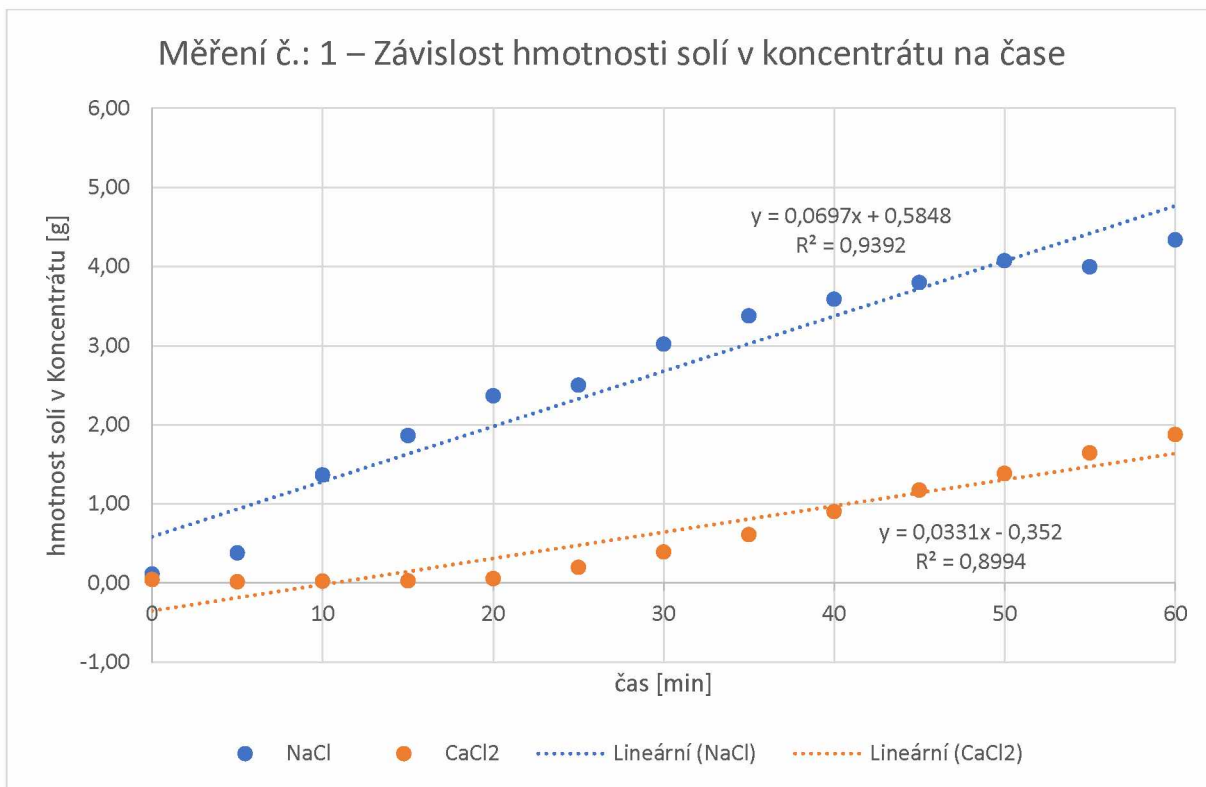
V experimentu 1 systému solí NaCl + CaCl<sub>2</sub> byly do elektrodialyzační jednotky zavedeny známé hmotnosti roztoků diluátu, koncentrátu a elektrodového roztoku o koncentracích uvedených v tabulce. Molární poměr solí byl přibližně 1:1. Vodivost roztoků po homogenizaci byla stanovena konduktometry na elektrodialyzační jednotce na hodnoty  $S_{D10} = 51,8$  mS/cm;  $S_{C10} = 0,7$  mS/cm pro měření číslo 1. Při měření číslo 2  $S_{D20} = 52,2$  mS/cm;  $S_{C20} = 0,7$  mS/cm.

Počáteční koncentrace	měření č.:	C <sub>NaCl</sub>		C <sub>CaCl<sub>2</sub></sub>	
		[g/dm <sup>3</sup> ]	[mol/dm <sup>3</sup> ]	[g/dm <sup>3</sup> ]	[mol/dm <sup>3</sup> ]
Diluát	1	12,52	0,214	22,22	0,200
	2	12,71	0,217	23,40	0,211
Koncentrát	1	0,10	0,002	0,20	0,002
	2	0,11	0,002	0,20	0,002

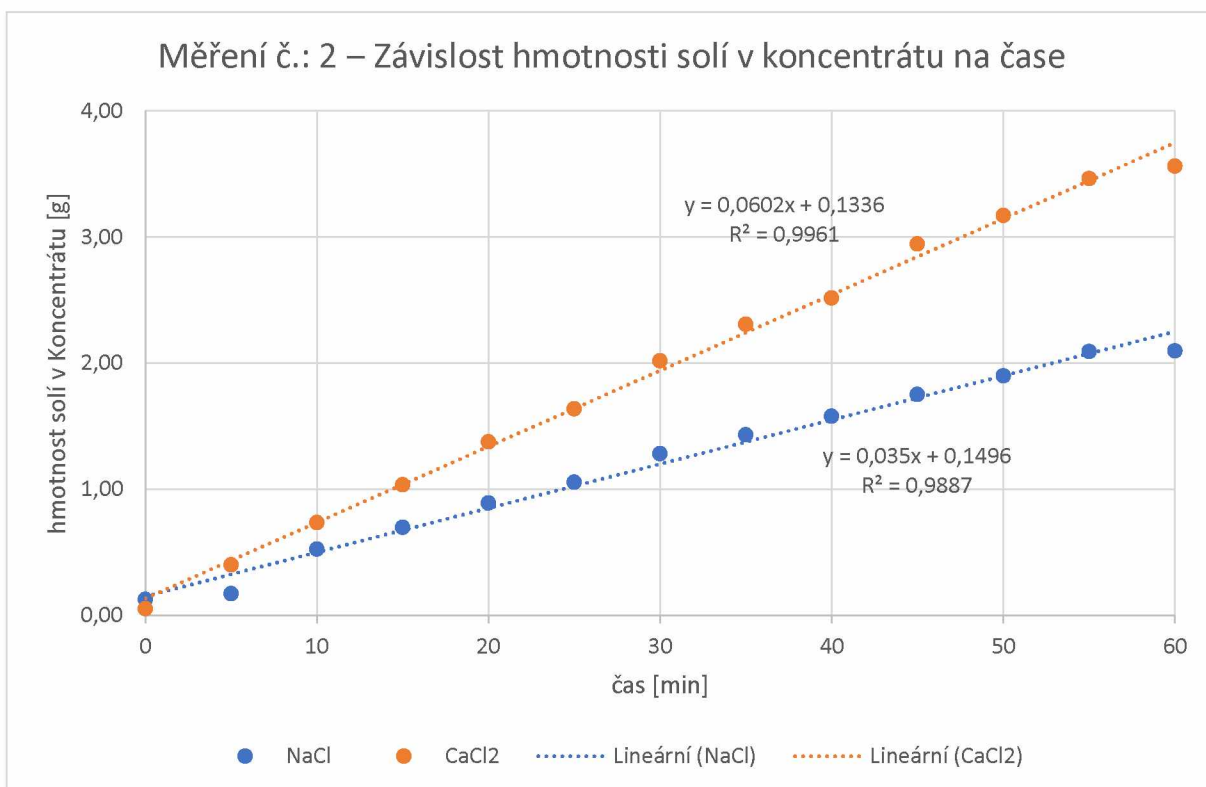
Tabulka 10 – Skutečné koncentrace roztoků u experimentu 1

Následně bylo připojeno napětí na elektrody membránového svazku o velikosti  $U = 10$  V a elektrický proud o velikosti  $I = 0,4$  A. Tyto hodnoty byly udržovány po celé trvání experimentu. V průběhu experimentu trvajících 60 minut byly odebírány vzorky roztoku diluátu v pětiminutových intervalech. Po uplynutí jedné hodiny bylo napětí odpojeno. Roztoky byly ponechány volně cirkulovat po dobu dvou minut a následně byly odebrány koncové vzorky roztoků diluátu a koncentrátu. Koncové vodivosti roztoků činily  $S_{D1K} = 47,2$  mS/cm;  $S_{C1K} = 20,4$  mS/cm pro měření číslo 1. Při měření číslo 2:  $S_{D2K} = 48,1$  mS/cm;  $S_{C2K} = 21,1$  mS/cm. Hmotnost solí v koncentrátu na čase byla vynesena do grafů pro jednotlivá měření.





Graf 10 – Převedené soli – systém NaCl – CaCl<sub>2</sub> – molární poměr 1:1 – měření č.: 1



Graf 11 – Převedené soli – systém NaCl – CaCl<sub>2</sub> – molární poměr 1:1 – měření č.: 2

Směrnice lineární regrese závislosti hmotnosti soli v koncentrátu na čase určuje hmotnostní množství převedené soli za jednotku času. V našem případě gramy za minutu. Podělením směrnice součinem počtu membránových páru s plochou jedné membrány dostaneme hodnotu intenzity hmotnostního toku solí  $J_i'$ . Podělením intenzity hmotnostního toku molární hmotností dané soli potom hodnotu intenzity molárního toku solí  $J_i$ . Poměr intenzity hmotnostního toku soli (1) ku (2) vyjadřuje počet gramů soli (1) převedených přes IEM na jeden převedený gram soli (2). Obdobně poměr intenzit molárních toků vyjadřuje množství převedených molů soli (1) na jeden převedený mol soli (2). Tyto hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 11.

Výsledky:	Měření č.: 1			Měření č.: 2		
	NaCl (1)	CaCl <sub>2</sub> (2)	poměr (1) / (2)	NaCl (1)	CaCl <sub>2</sub> (2)	poměr (1) / (2)
směrnice [g/min]	0,070	0,033	2,103	0,035	0,060	0,581
$J_i'$ [g/h·m <sup>2</sup> ]	65,30	31,10	2,103	32,80	56,45	0,581
$J_i$ [mol/h·m <sup>2</sup> ]	1,12	0,28	3,993	0,56	0,51	1,104

Tabulka 11 – Výsledky – systém NaCl – CaCl<sub>2</sub> – molární poměr 1:1

Na začátku a na konci experimentu byly stanoveny celkové hmotnosti roztoků pro kontrolní bilanci. Relativní odchylka hmotností byla 1,33 % pro první měření a 2,57 % pro měření druhé

Při experimentu můžeme pozorovat velkou odchylku prvního a druhého měření. Při druhém měření již došlo k přesycení membrán na zkoumané ionty. Druhé měření proto můžeme považovat za odpovídajícímu danému systému a dostatečně přesné.

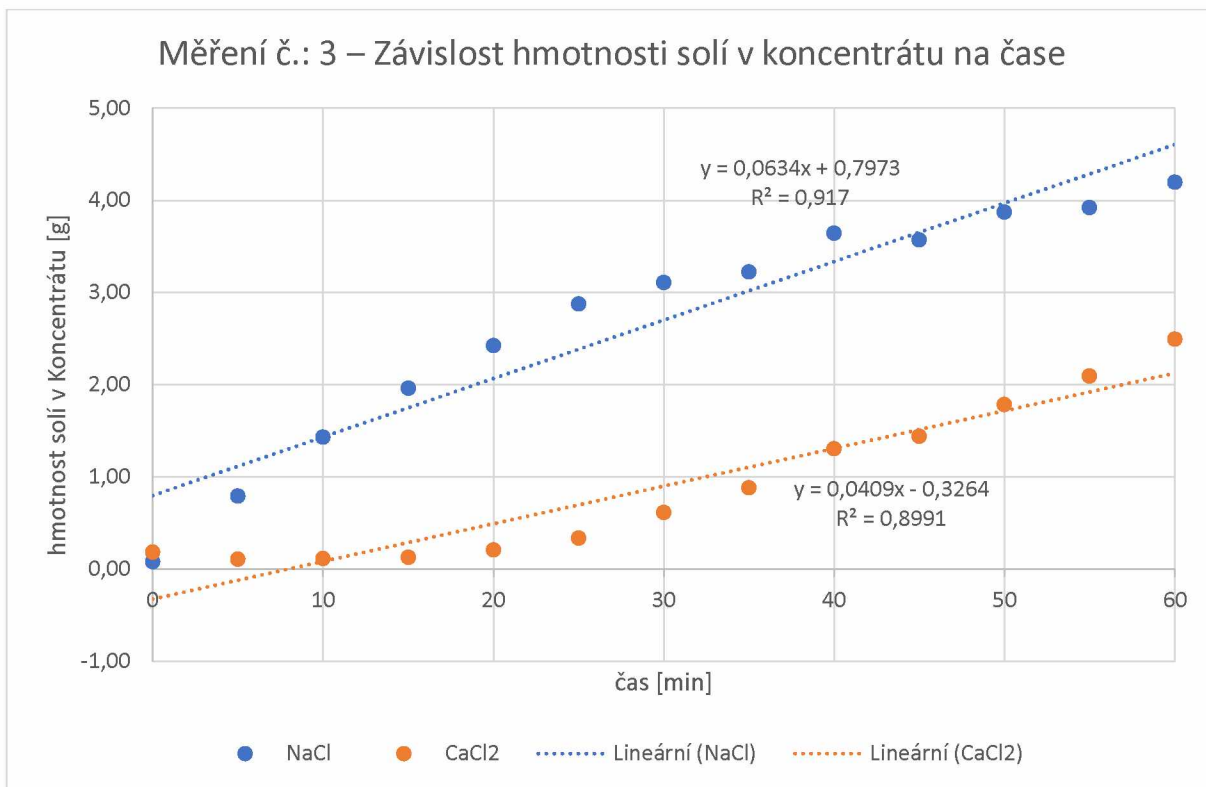
### 3.2.2 Experiment 2 – molární poměr 1:2

V experimentu 2 systému solí NaCl + CaCl<sub>2</sub> byly do elektrodialyzační jednotky zavedeny známé hmotnosti roztoků diluátu, koncentrátu a elektrodového roztoku o koncentracích uvedených v tabulce. Molární poměr solí byl přibližně 1:2. Vodivost roztoků po homogenizaci byla stanovena konduktometry na elektrodialyzační jednotce na hodnoty  $S_{D30} = 80,3$  mS/cm;  $S_{C30} = 1,1$  mS/cm pro měření číslo 3. Při měření číslo 4  $S_{D40} = 80,0$  mS/cm;  $S_{C40} = 1,2$  mS/cm.

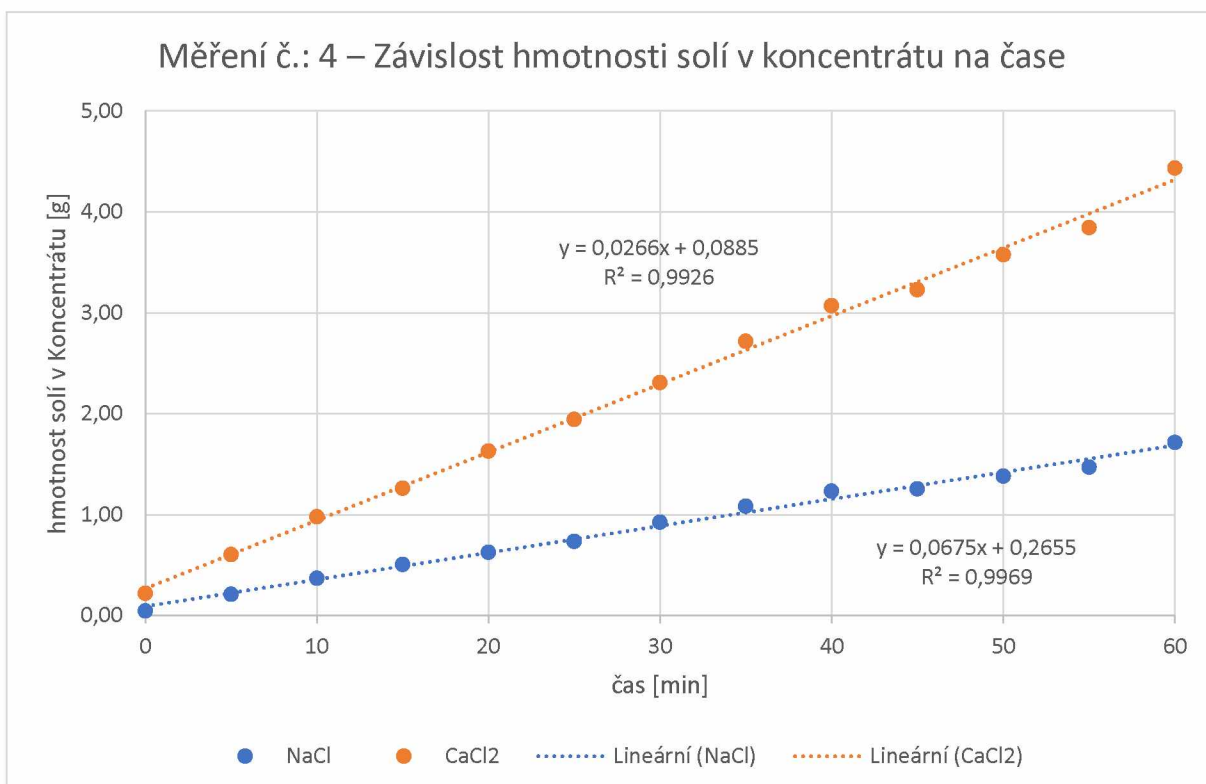
Počáteční koncentrace	měření č.:	C <sub>NaCl</sub>		C <sub>CaCl<sub>2</sub></sub>	
		[g/dm <sup>3</sup> ]	[mol/dm <sup>3</sup> ]	[g/dm <sup>3</sup> ]	[mol/dm <sup>3</sup> ]
Diluát	3	12,82	0,219	45,11	0,406
	4	14,16	0,242	47,28	0,426
Koncentrát	3	0,00	0,000	0,55	0,005
	4	0,03	0,000	0,56	0,005

Tabulka 12 – Skutečné koncentrace roztoků u experimentu 2

Následně bylo připojeno napětí na elektrody membránového svazku o velikosti  $U = 10$  V a elektrický proud o velikosti  $I = 0,4$  A. Tyto hodnoty byly udržovány po celé trvání experimentu. V průběhu experimentu trvajících 60 minut byly odebírány vzorky roztoku diluátu v pětiminutových intervalech. Po uplynutí jedné hodiny bylo napětí odpojeno. Roztoky byly ponechány volně cirkulovat po dobu dvou minut a následně byly odebrány koncové vzorky roztoků diluátu a koncentrátu. Koncové vodivosti roztoků činily  $S_{D3K} = 75,4$  mS/cm;  $S_{C3K} = 21,1$  mS/cm pro měření číslo 3. Při měření číslo 4:  $S_{D4K} = 76,0$  mS/cm;  $S_{C4K} = 21,2$  mS/cm. Hmotnost solí v koncentrátu na čase byla vynesena do grafů pro jednotlivá měření.



Graf 12 – Převedené soli – systém NaCl – CaCl<sub>2</sub> – molární poměr 1:2 – měření č.: 3



Graf 13 – Převedené soli – systém NaCl – CaCl<sub>2</sub> – molární poměr 1:2 – měření č.: 4

Směrnice lineární regrese závislosti hmotnosti soli v koncentrátu na čase určuje hmotnostní množství převedené soli za jednotku času. V našem případě gramy za minutu. Podělením směrnice součinem počtu membránových páru s plochou jedné membrány dostaneme hodnotu intenzity hmotnostního toku solí  $J_i'$ . Podělením intenzity hmotnostního toku molární hmotností dané soli potom hodnotu intenzity molárního toku solí  $J_i$ . Poměr intenzity hmotnostního toku soli (1) ku (2) vyjadřuje počet gramů soli (1) převedených přes IEM na jeden převedený gram soli (2). Obdobně poměr intenzit molárních toků vyjadřuje množství převedených molů soli (1) na jeden převedený mol soli (2). Tyto hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 13.

Výsledky:	Měření č.: 3			Měření č.: 4		
	NaCl (1)	CaCl <sub>2</sub> (2)	poměr (1) / (2)	NaCl (1)	CaCl <sub>2</sub> (2)	poměr (1) / (2)
směrnice [g/min]	0,063	0,041	1,553	0,027	0,068	0,394
$J_i'$ [g/h·m <sup>2</sup> ]	59,48	38,30	1,553	24,93	63,31	0,394
$J_i$ [mol/h·m <sup>2</sup> ]	1,02	0,35	2,949	0,43	0,57	0,748

Tabulka 13 – Výsledky – systém NaCl – CaCl<sub>2</sub> – molární poměr 1:2

Na začátku a na konci experimentu byly stanoveny celkové hmotnosti roztoků pro kontrolní bilanci. Relativní odchylka hmotností byla 1,27 % pro třetí měření a 1,00 % pro měření čtvrté.

### 3.2.3 Experiment 3 – molární poměr 2:1

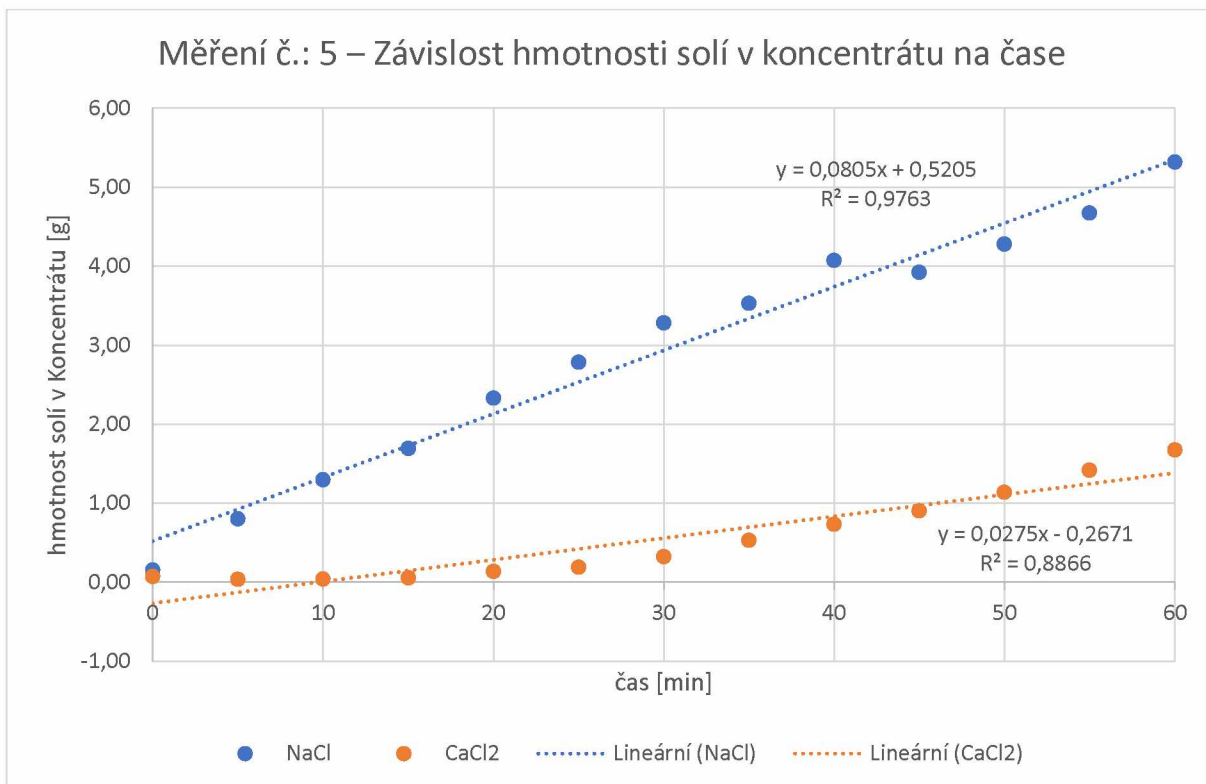
V experimentu 3 systému solí NaCl + CaCl<sub>2</sub> byly do elektrodialyzační jednotky zavedeny známé hmotnosti roztoků diluátu, koncentrátu a elektrodového roztoku o koncentracích uvedených v tabulce. Molární poměr solí byl přibližně 2:1. Vodivost roztoků po homogenizaci byla stanovena konduktometry na elektrodialyzační jednotce na hodnoty  $S_{D50} = 68,7$  mS/cm;  $S_{C50} = 0,9$  mS/cm pro měření číslo 5. Při měření číslo 6  $S_{D60} = 69,70$  mS/cm;  $S_{C60} = 1,0$  mS/cm.

Počáteční koncentrace	měření č.:	C <sub>NaCl</sub>		C <sub>CaCl<sub>2</sub></sub>	
		[g/dm <sup>3</sup> ]	[mol/dm <sup>3</sup> ]	[g/dm <sup>3</sup> ]	[mol/dm <sup>3</sup> ]
Diluát	5	27,25	0,466	24,10	0,217
	6	25,49	0,436	21,55	0,194
Koncentrát	5	0,26	0,004	0,23	0,002
	6	0,27	0,005	0,23	0,002

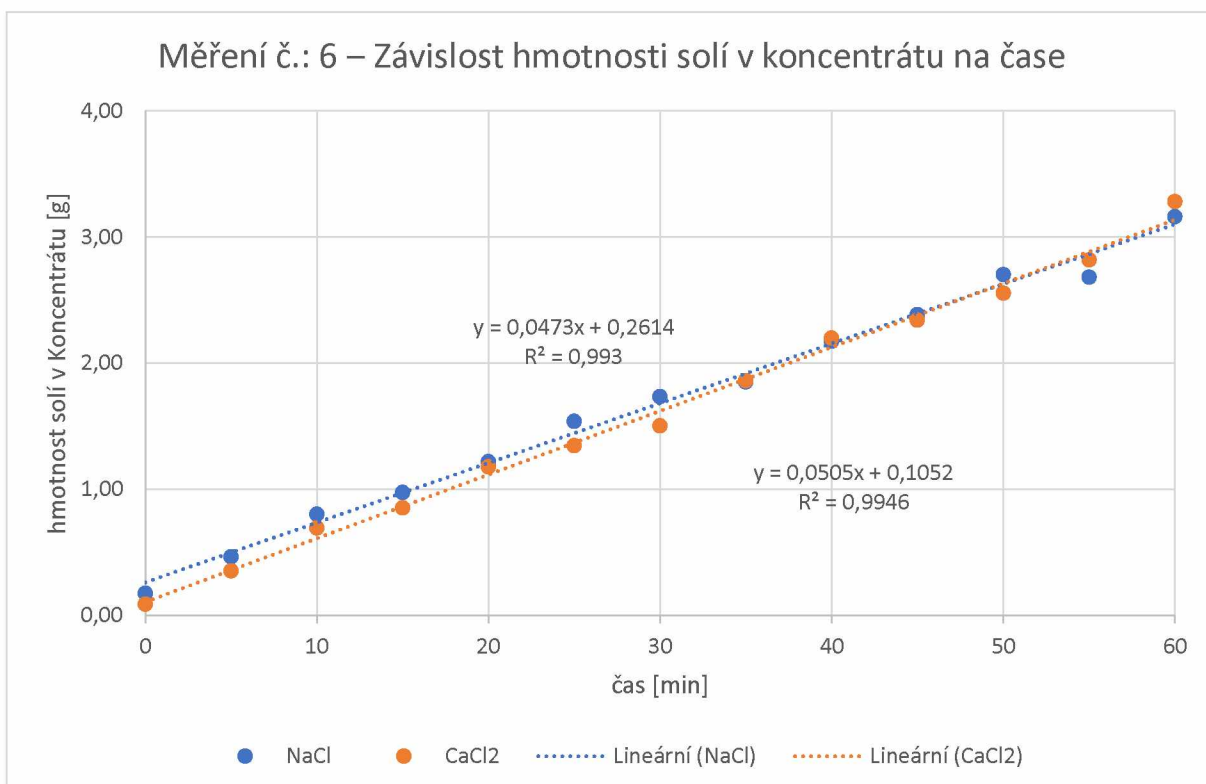
Tabulka 14 – Skutečné koncentrace roztoků u experimentu 3

Následně bylo připojeno napětí na elektrody membránového svazku o velikosti  $U = 10$  V a elektrický proud o velikosti  $I = 0,4$  A. Tyto hodnoty byly udržovány po celé trvání experimentu. V průběhu experimentu trvajících 60 minut byly odebírány vzorky roztoku diluátu v pětiminutových intervalech. Po uplynutí jedné hodiny bylo napětí odpojeno. Roztoky byly ponechány volně cirkulovat po dobu dvou minut a následně byly odebrány koncové vzorky roztoků diluátu a koncentrátu. Koncové vodivosti roztoků činily  $S_{D5K} = 63,9$  mS/cm;  $S_{C5K} = 21,5$  mS/cm pro měření číslo 5. Při měření číslo 6:  $S_{D6K} = 63,9$  mS/cm;  $S_{C6K} = 21,2$  mS/cm. Hmotnost solí v koncentrátu na čase byla vynesena do grafů pro jednotlivá měření.





Graf 14 – Převedené soli – systém NaCl – CaCl<sub>2</sub> – molární poměr 2:1 – měření č.: 5



Graf 15 – Převedené soli – systém NaCl – CaCl<sub>2</sub> – molární poměr 2:1 – měření č.: 6

Směrnice lineární regrese závislosti hmotnosti soli v koncentrátu na čase určuje hmotnostní množství převedené soli za jednotku času. V našem případě gramy za minutu. Podělením směrnice součinem počtu membránových páru s plochou jedné membrány dostaneme hodnotu intenzity hmotnostního toku solí  $J_i'$ . Podělením intenzity hmotnostního toku molární hmotností dané soli potom hodnotu intenzity molárního toku solí  $J_i$ . Poměr intenzity hmotnostního toku soli (1) ku (2) vyjadřuje počet gramů soli (1) převedených přes IEM na jeden převedený gram soli (2). Obdobně poměr intenzit molárních toků vyjadřuje množství převedených molů soli (1) na jeden převedený mol soli (2). Tyto hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 15.

Výsledky:	Měření č.: 5			Měření č.: 6		
	NaCl (1)	CaCl <sub>2</sub> (2)	poměr (1) / (2)	NaCl (1)	CaCl <sub>2</sub> (2)	poměr (1) / (2)
směrnice [g/min]	0,081	0,028	2,997	0,048	0,051	0,937
$J_i'$ [g/h·m <sup>2</sup> ]	75,43	25,77	2,997	44,37	47,34	0,937
$J_i$ [mol/h·m <sup>2</sup> ]	1,29	0,23	5,558	0,76	0,43	1,780

Tabulka 15 – Výsledky – systém NaCl – CaCl<sub>2</sub> – molární poměr 2:1

Na začátku a na konci experimentu byly stanoveny celkové hmotnosti roztoků pro kontrolní bilanci. Relativní odchylka hmotností byla 0,20 % pro páté měření a 0,43 % pro měření šesté.

U šestého měření bylo v roztocích vlivem poměru dosaženo totožných koncentrací obou iontů, čímž bylo dosaženo takřka totožné selektivity a poměru intenzit molárních toků.

Experiment č.:	Měření č.:	C <sub>Na2SO4</sub> [mol/dm <sup>3</sup> ]		C <sub>K2SO4</sub> [mol/dm <sup>3</sup> ]		I [A]	$T_{K^+}^{Na^+}$	$T_{K^+}^{Na^+}$
		Díl.	Konc.	Díl.	Konc.			
1	1	0,214	0,002	0,200	0,002	0,4	3,993	3,731
	2	0,217	0,002	0,211	0,002	0,4	<b>1,104</b>	<b>1,070</b>
2	3	0,219	0,000	0,406	0,005	0,4	2,949	5,466
	4	0,242	0,000	0,426	0,005	0,4	<b>0,748</b>	<b>1,315</b>
3	5	0,466	0,004	0,217	0,002	0,4	5,558	2,589
	6	0,436	0,005	0,194	0,002	0,4	<b>1,780</b>	<b>0,792</b>

Tabulka 16 – Souhrn výsledků dat ze systému soli NaCl + CaCl<sub>2</sub>



## 4 ZÁVĚR

V práci byla zpracována stručná literární rešerše na elektrodialýzu jako elektro-membránovou separační metodu, používané membrány, matematickému popisu dějů probíhajícím při separaci a způsobu určení selektivit iontů s opačný i stejným nábojem.

V experimentální části byla provedena měření na systémech solí  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$  a  $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$  při použití roztoků o různých molárních poměrech. Zkoumal se vliv molárního poměru těchto iontů na selektivitu a poměr intenzit molárních toků.

Při prvním experimentu v systému  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$  byl použit molární poměr roztoků 1:1. Selektivita při prvním měření vyšla 0,617, při druhém potom 0,616. Poměr intenzit molárních toků byl pro první experiment stanoven na hodnoty 0,647 pro první a 0,636 pro druhé měření. Druhý experiment byl prováděn roztoky o stejných koncentracích i poměru, ale namísto 0,4 A byla měření provedena při proudu 0,8 A. Nárůst proudu na dvojnásobek zdvojnásobil hodnoty proudů iontů, nijak zásadně však neovlivnil selektivitu a ani poměr intenzit molárních toků. Selektivita byla stanovena na 0,642 u třetího měření a 0,643 u čtvrtého. Poměr intenzit molárních toků byl roven 0,633 pro třetí měření a 0,660 pro čtvrté. Z výsledků je patrné, že ke změně selektivity nedochází vlivem elektrického proudu. Při třetím experimentu byl měřen molární poměr 2:1, což zvýšilo selektivitu sodíku k draslíku na dvojnásobek. Selektivita byla stanovena na 0,513 pro páté a 0,613 šesté měření, zatímco poměr intenzit molárních toků byl stanoven u prvního měření na 1,010 a u druhého 1,236. Při čtvrtém experimentu a poměru 2:1 poklesl poměr intenzit molárních toků podle očekávání na poloviční hodnotu oproti poměru 1:1 a čtvrtinou než u 1:2. Jeho hodnoty byly 0,349 a 0,282 pro sedmé a osmé měření. Hodnoty selektivity byly 0,666 u prvního a 0,558 u druhého měření.

Obdobné chování poměru intenzit molárních toků jsme se pokusili ověřit i u druhého systému, kde zkoumanými roztoky byly  $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$ , bohužel, ne s takovým úspěchem jako u systému prvního. Kapacita IEM, která nebyla brána v úvahu zapříčinila, že lichá měření byla silně ovlivněna ionty z měření předešlého a jejich výsledky jsou tedy nepřesné. U sudých měření již došlo k přesycení membrán na zkoumané ionty a tento vliv pominul. V prvním experimentu byl použit molární poměr roztoků 1:1. Poměr intenzit molárních toků vyšel 1,104 a selektivita 1,07. Ve druhém experimentu byl proměřen poměr 1:2. Poměr intenzit molárních toků pro čtvrté měření vyšel 0,748 a selektivita 1,32. Ve třetím experimentu pro šesté měření

s molárním poměrem 2:1 byl poměr intenzit molárních toků stanoven na 1,780 a selektivita na 0,79.

Vhodná separace solí iontové povahy je potřebnou technologií jak v chemickém, tak zdravotním a potravinářském průmyslu. Tato práce jen okrajově stanovuje chování selektivit při odlišných molárních koncentracích. Pro přesnější stanovení a předpovídání selektivity iontů bude zapotřebí zevrubnější výzkum. Především musí být zdokonalena metodika měření tak, aby byla větší reprodukovatelnost výsledků.

## 5 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] STRATHMANN, H. *Ion-Exchange Membrane Separation Processes, Volume 9*. USA: Elsevier Science, 2004. ISBN 9780080509402
- [2] DRIOLI, Enrico a Lidieta GIORNO. *Encyclopedia of Membranes*. Berlín: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2016. ISBN 9783662443255.
- [3] J. VEERMAN, CIPOLLINA, Andrea a D. A. MICALÉ, ed. *Sustainable Energy from Salinity Gradients: Reverse electrodialysis: Fundamentals*. Woodhead Publishing, 2016. ISBN 9780081003121
- [4] BERNARDES, A. Moura, SIQUEIRA RODRIGUES, M. Antônio a Jane ZOPPAS FERREIRA, ed. *Electrodialysis and Water Reuse: Novel Approaches*. Berlín: Springer Nature, 2014. ISBN 9783642402487.
- [5] MURRAY, Phillip. *Electrodialysis and Electrodialysis Reversal – Manual of Water Supply Practices, M38*. American Water Works Association (AWWA), 1995. ISBN 9780898677683.
- [6] NOBLE, R.D. a S.A. STERN, ed. *Membrane Separations Technology, Volume 2*. Elsevier Science, 1995. ISBN 9780444816337
- [7] TANAKA, Y. *Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Applications, Volume 12: Membrane Science and Technology, Volume 12*. Elsevier Science, 2015. ISBN 978044463319-4.
- [8] MEMBRAIN. Technická dokumentace: Elektrodialyzační jednotka PEDR - Z. Stráž pod Ralskem, Česká republika, 2011. Dostupné také z: <https://docplayer.cz/4554823-Technicka-dokumentace-elektrodialyzacni-jednotka.html>
- [9] BROUL, Miroslav, Otakar SÖHNEL a Jaroslav NÝVLT. *Tabulky rozpustnosti anorganických látek ve vodě*. Praha: Academia, 1979