

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2022

Adam Vlachý

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

Využití elektrodialýzy při úpravě vody
Bakalářská práce

Adam Vlachý

2022

Prohlašuji:

Práci *Elektrodialýza a její využití při úpravě vody* 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:

Adam Vlachý

Na tomto místě bych rád poděkoval Ing. Haně Jiráňkové, Dr. za odborné vedení práce, za přátelský a vstřícný přístup a za čas, který mi věnovala. Dále bych rád poděkoval svým blízkým, rodinně a přátelům za podporu během mého studia.

ANOTACE

Tato bakalářská práce se zabývá elektrodialýzou a jejím možným využitím. V první části je zpracována literární rešerše, která se věnuje základnímu popisu procesu, jeho modifikacím a známým aplikacím. Další část je věnována aplikacím v oblasti výroby pitné vody a nakládání s odpadními vodami, ať už jde o komunální odpad nebo průmyslově znečištěné vody. Stručná experimentální část je věnována seznámení se s procesem a s jeho fungování na příkladu modelového roztoku.

KLÍČOVÁ SLOVA

elektrodialýza, iontově výměnné membrány, odpadní vody, pitná voda

TITLE

Electrodialysis and its use in water treatment

ANNOTATION

This Bachelor Thesis deals with the electromembrane process called electrodialysis. In the first chapter, literary research is conducted looking into basic principles of the process, its modifications and applications. Next chapter is dedicated to applications in potable water production and wastewater treatment, be it municipal or industrial effluents. At the end of the work, experiments conducted in the laboratory are listed and described, although they are present mostly as a presentation of the process and some of its potentialities on a model solution.

KEYWORDS

electrodialysis, ion-exchange membranes, wastewater, potable water

Obsah

ÚVOD	10
TEORETICKÁ ČÁST	11
1 Elektrodialýza.....	11
1.1 Princip elektrodialýzy	11
1.2 Iontově výměnné membrány	12
1.2.1 Výroba homogenních iontově výměnných membrán	13
1.2.2 Charakteristické vlastnosti iontově výměnných membrán	14
1.3 Omezující faktory procesu elektrodialýzy	15
1.3.1 Limitní proudová hustota a limitní proud	15
1.3.2 Transport rozpouštědla a zpětná difúze	15
1.3.3 Další omezující faktory, scaling, fouling.....	16
1.4 Elektrodialýza s bipolární membránou (EDBM).....	16
1.5 Reverzní elektrodialýza (RED).....	18
1.6 Využití elektrodialýzy	18
2. Využití elektrodialýzy při úpravě vody	19
2.1 Zpracování komunálních odpadních vod.....	19
2.1.1 Zpracování odtoku čističek odpadních vod	19
2.1.2 Zpracování kalu a supernatantu	20
2.1.3 Zpracování lidské moči elektrodialýzou	21
2.2 Zpracování průmyslově znečištěných vod.....	22
2.2.1 Vody obsahující ionty těžkých kovů.....	22
2.2.2 Vody obsahující kyseliny a báze.....	23
2.2.3 Slané vody z ropného průmyslu, těžby uhlí a z elektráren	24
2.3. Použití elektrodialýzy při produkci sladké vody	25
2.3.1 Vliv nástřiku na průběh procesu	26
2.3.2 Hybridní elektrodialytické systémy	26
EXPERIMENÁTLNÍ ČÁST.....	28
3.1 Použité chemikálie	28
3.2 Popis zařízení	28

3.3 Postup zprovoznění elektrodialyzéru.....	29
VYHODNOCENÍ A DISKUZE VÝSLEDKŮ	30
4.1 Standardní solný test	30
4.2 Testy bez průchodu proudu.....	31
4.3 Odsolování roztoků soli NaNO ₃	35
ZÁVĚR.....	37

SEZNAM ZKRATEK

ED	elektrodialýza
IEM	iontově výměnné membrány
KM	kationtově výměnná membrána
AM	aniontově výměnná membrána
EDR	elektrodialýza s reverzifikací polarit
RED	reverzní elektrodialýza
EDBM	elektrodialýza s bipolární membránou
ZLD	Zero liquid discharge

ÚVOD

Voda je základním kamenem veškerého života na zemi, ale také základním materiálem ve všech oblastech lidské činnosti. V mnoha oblastech světa se ale lidé potýkají s nedostatkem vody. Potřeba ochrany zdraví populace a životního prostředí vede k velkému zájmu o nové technologie, které by snižovaly spotřebu vody, zvyšovaly její recyklaci a které by vedly k udržitelné produkci pitné vody v lokacích, které k ní mají omezený přístup. V tomto kontextu je často zmiňovaný termín zero liquid discharge (ZLD), což je strategie minimalizace množství tekutého odpadu založená především na snižování množství odpadu, případně recyklaci dále použitelných materiálů.

Od konce minulého století se mnohonásobně zvýšil zájem vědecké obce o elektro membránové procesy, počet vědeckých článků zaměřujících se na ně se posledních dvacet let zvyšuje exponenciálně. Elektrodialýza je jedním z perspektivních procesů. Ačkoliv její vývoj trvá už několik desetiletí, dostává se jí teprve v posledních letech velkému zájmu výzkumných týmů. Přestože v některých odvětvích se již dlouho používá na průmyslové úrovni, ze studií vzešlo mnoho dalších možných aplikací. Elektrodialýza by mohla pomoci rozvinout strategii ZLD díky možnostem recyklace kovů, živin nebo například kyselin a zásad z odpadních vod. Také by mohla pomoci v boji s nedostatkem pitné vody v rozvíjejících se zemích, kterou je možné tímto procesem vyrábět z vody mořské či brakické.

Mnoho navrhovaných aplikací elektrodialýzy je v dnešní době ekonomicky nevýhodné, ať už jde o pořizovací náklady, cenu a životnost speciálně vyráběných membrán nebo nutnost předúpravy nástřiku, případně úpravy produktu. Dalo by se ovšem říct, že v mnohých aspektech jde stále o relativně mladou technologii, která má bezesporu hodně prostoru pro inovaci. Pravděpodobně tedy v blízké budoucnosti uvidíme velké pokroky a implementaci elektrodialýzy v existujících procesech.

TEORETICKÁ ČÁST

1 Elektrodialýza

Elektrodialýza (ED) je jedním ze základních procesů, které využívají iontově selektivní membrány k separaci elektrolytu z jedné kapalně a fáze a jeho převodu do druhé kapalně fáze. Proces lze využít pro demineralizaci roztoků elektrolytů nebo ke koncentrování elektrolytů v těchto roztocích. Průmyslově nejvýznamnější využití elektrodialýzy je bezpochyby desalinace slané vody. K dalším využitím patří odsolování odpadních vod, odstraňování těžkých kovů z průmyslově znečištěných vod, ale také odsolování mléka a syrovátky v potravinářství [1].

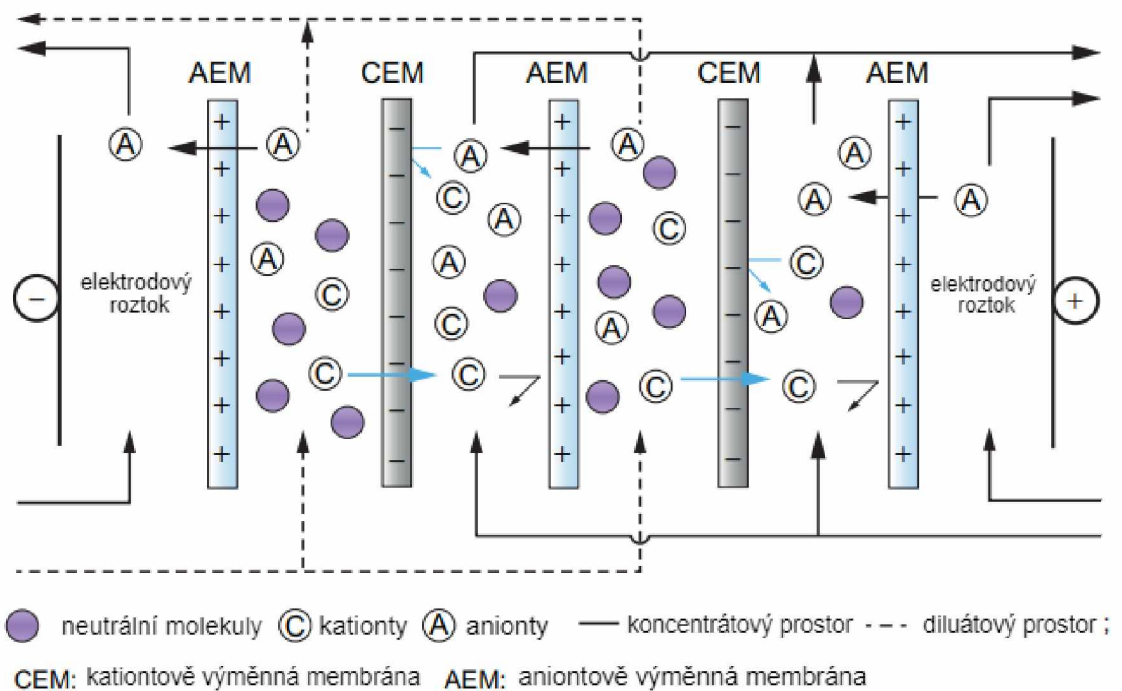
1.1 Princip elektrodialýzy

Klasická aplikace elektrodialýzy je založena na svazku pravidelně se střídajících kationtově selektivních membrán (KM) a aniontově selektivních membrán (AM). Mezi jednotlivými membránami jsou umístěny tzv. rozdělovače, které vytváří prostor pro průtok kapaliny, nazývaný pracovní prostor [2]. Svazek membrán, stažený stahovacími deskami, je umístěn mezi katodou a anodou, na které je vkládáno stejnosměrné elektrické napětí. Kapalina obsahující ionty se poté přivádí do pracovního prostoru. Kationty migrují směrem ke katodě skrz kationtově selektivní membránu, v tomto prostoru jsou však zadrženy aniontově selektivní membránou. V opačném směru putují anionty, které jsou obdobným způsobem zadrženy ve stejném prostoru s kationty. Tento prostor nazýváme koncentrátovou komorou. Nalevo i napravo od ní jsou tzv. diluátové komory, ve kterých klesá koncentrace obou iontů [4.]. Schematicky je princip znázorněn na obrázku č. 1. Od obou hlavních proudů jsou hydraulicky odděleny elektrodové komory, jimiž protéká elektrodový roztok, což je většinou roztok indiferentní soli, popř. vstupující zpracováváný roztok [2].

Díky elektrickému napětí tedy dochází k transportu iontů proti koncentračnímu spádu, který je ovšem limitován dvěma základními faktory. Prvním je zpětná difúze v důsledku stále se zvyšujícího koncentračního spádu, která se řídí Fickovým zákonem:

$$N_i = D_i i \frac{dc_i}{dx}$$

kde c_i je koncentrace iontu i , D_i je difúzní koeficient iontu i skrz membránu a N_i je tok iontů i skrz membránu. Se zvyšující se koncentrací iontů v koncentrátové komoře se také zvyšuje zpětná difúze, dokud se protichůdné toky nevyrovnají. Druhým omezujícím efektem je vyčerpání všech iontů v diluátové komoře. V takovém momentě dojde k prudkému nárůstu elektrického odporu. Nepřítomnost iontů způsobí, že elektrická energie se dále spotřebovává na elektrolyzu vody. Vzniklé H^+ a OH^- ionty jsou poté transportovány skrze membrány, což je nežádoucí efekt omezující efektivitu procesu.



Obrázek 1 – Schematické znázornění principu elektrodialýzy [4]

1.2 Iontově výměnné membrány

Iontově výměnné membrány, často zkracované jako IEM z anglického *ion-exchange membrane*, vykazují vlastnosti podobné klasickým iontoměničům, nevyužívají se ovšem k záměně iontů, ale k selektivnímu průchodu iontů skrz membránu. Při elektrodialýze se využívají neporézní membrány z polymerních materiálů s navázanými elektricky nabitými funkčními skupinami. Ionty v elektrolytu s opačným nábojem k funkčním skupinám se nazývají protiionty, ionty se stejným nábojem se nazývají koionty. Díky přítomnosti funkčních skupin je průchod koiontu skrz membránu silně omezen, zatímco protiionty mohou procházet volně. Kationtově selektivní membrány mají navázané záporně nabitě funkční skupiny vykazující kyselé vlastnosti, nejčastěji $-SO_3^-$, $-COO^-$ nebo $-PO_3^{2-}$.

. Aniontově selektivní membrány naopak obsahují kladně nabitě funkční skupiny a vykazují bazické vlastnosti, nejčastěji se jedná o skupiny obsahující kvartérní dusík $-N^+R_3$ [5].

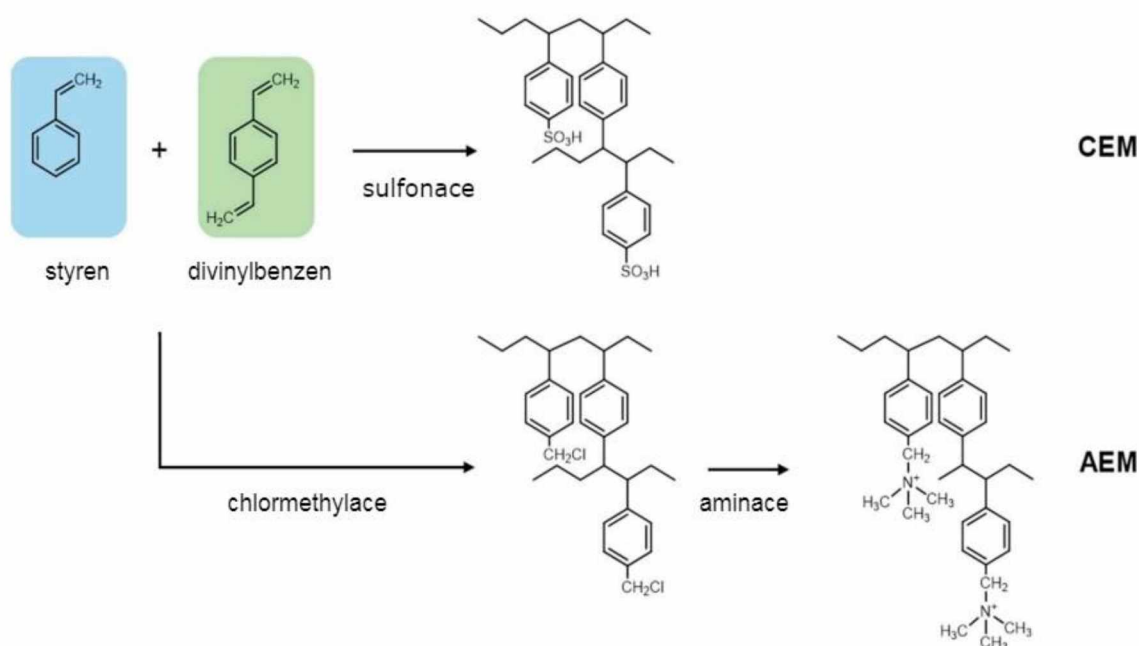
Z pohledu chemické struktury a způsobu uchycení funkčních skupin na matici membrány rozlišujeme homogenní a heterogenní membrány. Homogenní membrány mají funkční skupiny navázané chemickou vazbou k matici membrány, zatímco u heterogenních bývají tyto skupiny fyzicky rozptýlené do základní struktury. Praktické využití mají pro svoji vyšší iontovou vodivost a selektivitu spíše homogenní membrány [7]. Objektem vývoje jsou také přechodné varianty membrán, takzvané polymerní blendy.

1.2.1 Výroba homogenních iontově výměnných membrán

Způsoby výroby homogenních IEM můžeme rozdělit do tří kategorií podle výchozích materiálů. Každým z těchto postupů samozřejmě můžeme vyrobit kation i anion výměnnou membránu zavedením různých skupin.

1. Výchozím materiálem je monomer obsahující zbytky, které jsou nebo mohou být kladně či záporně nabitě. Tento monomer může být kopolymeračními reakcemi řetězen s monomery bez funkčních skupin a nakonec vzniká iontově výměnná membrána. Nejčastěji používanými monomery jsou styren a divinylbenzen.
2. Výchozím materiálem je polymerní film, který může být modifikován reakcí s iontovými sloučeninami. To se provádí buď přímo, roubováním monomerů s funkčními skupinami nebo nepřímo, roubováním monomerů bez funkčních skupin a následným navázáním funkčních skupin. Používají se polymerní filmy ze základních uhlovodíků jako jsou polyethylen a polypropylen, případně z fluorovaných uhlovodíků, např. polytetrafluorethylen nebo ethylen-tetrafluorethylen.
3. Výchozím materiálem je polymer nebo směs polymerů, na který se navážou kladně či záporně nabitě skupiny. Poté se polymer rozpustí a odlévají se z něj membrány. Výchozí polymer musí být rozpustný, používá se např. polyetherketon nebo polyestery. Chemická stabilita takto připravených membrán často bývá neuspokojivá a je třeba zvláštní ošetření, například síťování diaminy [7].

Obecně platí, že výroba aniontově výměnných membrán je složitější a nákladnější než výroba kationtově výměnných membrán. Výroba se tradičně provádí ve dvou krocích; chlormethylace a kvartérní aminace. V prvním kroku běžně používaný chlormethyl(methyl)ether je karcinogenní a potenciálně škodlivý lidskému zdraví. Proto se experimentovalo s různými náhradami, např. je možné použít paraformaldehyd nebo chlortrimethylsilan. Tyto látky jsou sice méně toxické, stále se však jedná o zdraví nebezpečné látky, lepším řešením by tedy bylo tento krok přeskočit úplně a na polymer přímo navázat kvartérní aminovou skupinu [10].



Obrázek 2 - Schematické znázornění výroby IEM

1.2.2 Charakteristické vlastnosti iontově výměnných membrán

Základním parametrem ovlivňujícím funkční i aplikační vlastnosti IEM je iontově výměnná kapacita (IEC). IEC udává látkové množství iontů, které je výměnnou iontovou adsorpcí schopna vyměnit hmotnostní jednotka suché membrány [2]. Jako jednotka se používá miliekvivalent (většinou Na^+ a Cl^-) na gram. Mezi další parametry membrány patří stupeň zesítění (DCL) a s ním související obsah vody v membráně. Obsah vody ovlivňuje mnoho vlastností IEM a závisí na stupni zesítění, typu iontově výměnných skupin, ale také na roztoku, který je v kontaktu s membránou. V neposlední řadě se pro IEM určuje permselktivita a koncentrace fixovaných iontovýmých skupin. Permseliktivita je definovaná jako poměr elektrického náboje přeneseného protiiontem k celkovému elektrickému proudu

procházejícím membránou [2]. Koncentrace fixovaných iontovýmenných skupin ovlivňuje kromě permselectivity i elektrický odpor membrány.

IEM by také samozřejmě měly mít dobré mechanické vlastnosti a chemickou odolnost. Výše je zmíněn stupeň zesílení membrány, testují se ale taky hodnoty pevnosti tahu v suchém i mokřém stavu. Podle způsobu využití by membrána měla být stabilní v kyselém a zásaditém prostředí a měla by být inertní k povrchově aktivním látkám. Výroba membrány s ideálními vlastnostmi je nelehký úkol, protože některé žádané vlastnosti působí protichůdně. V posledních letech probíhá intenzivní výzkum IEM, zaměřující se na metody syntézy, vlastnosti membrán, nebo i na využití přírodních materiálů.

1.3 Omezující faktory procesu elektrodialýzy

1.3.1 Limitní proudová hustota a limitní proud

Proudová hustota je intenzivní veličina vztažená na plochu, v případě ED na plochu membrány. Značíme ji j a její jednotkou je A/m^2 . Rychlost transportu iontů je přímo úměrná proudové hustotě, transport protiiontů skrz membránu ale vytváří koncentrační gradient na povrchu membrány v důsledku nedostatečného doplňování těchto iontů z elektrolytu. Při dostatečně velké proudové hustotě se koncentrace protiiontů u povrchu membrány může blížit nule (kvůli podmínce elektroneutality klesá i koncentrace koiontů) a nastává jev zvaný koncentrační polarizace. Tuto hodnotu nazýváme limitní proudová hustota, dalším zvyšováním na napětí již nelze zvýšit tok protiiontů z roztoku, a i elektrický proud se ustálí na limitní hodnotě. Limitní proud se z hodnoty limitní proudové hustoty může vypočítat integrací proudových hustot podél plochy membrány [3].

Dalším zvyšováním napětí může opět narůstat hodnota procházejícího proudu, což je ovšem způsobeno transportem produktů štěpení vody. Poté hovoříme o tzv. nadlimitní oblasti. Provoz v této oblasti je nežádoucí, protože se zvyšuje spotřeba proudu, snižuje se efektivita procesu a navíc dochází k posunu pH diluátu i koncentrátu [2].

1.3.2 Transport rozpouštědla a zpětná difúze

Rozpouštědlo je skrz IEM transportováno obecně osmotickým a elektroosmotickým mechanismem. Ionty, které se vlivem stejnosměrného

elektrického pole pohybují směrem k elektrodám s sebou strhávají i ostatní složky systému, včetně rozpouštědla. Tento jev se nazývá elektroosmotický tok. Obzvláště u vody je transport skrze membránu značný, což může omezovat koncentraci elektrolytu v roztoku, který lze dále odsolit, nebo v koncentrátu, který je možné dále zahustit [2].

Transport iontů skrze membránu pomocí difúze nemůžeme v praxi zanedbat, protože většinou pracujeme s výrazným rozdílem koncentrací elektrolytu mezi diluátem a koncentrátem. V důsledku toho vzniká v membráně mezi koncentrátovou a diluátovou komorou gradient koncentrace a ionty se mechanismem migrace a difúze přesouvají zpět do diluátu. Tento pohyb, souhrnně zvaný zpětná difúze, se v průběhu procesu zvyšuje a negativně ovlivňuje účinnost, spotřebu elektrické energie a rychlost separace [2].

1.3.3 Další omezující faktory, scaling, fouling

Mezi další omezující faktory můžeme zahrnout např. selektivitu IEM pro proionty a koionty, případně selektivitu pro dva protiionty. Rozpustnost elektrolytu může hrát důležitou roli. Dobře rozpustné soli jen výjimečně omezují stupeň zahuštění, u méně rozpustných elektrolytů ale může při vyšších koncentracích docházet k vylučování pevných krystalů, k tzv. scalingu, což může způsobovat zanášení koncentrátových komor nebo potrubí, případně k znehodnocení membrán. V neposlední řadě musíme dbát na dostatečnou čistotu vody, různé látky v ní obsažené mohou zanášet membránu a snižovat přestup látek. Tento jev je známý jako fouling a mohou jej způsobovat například hydratované oxidy, makromolekulární organické látky, nebo i biologické složky jako mikroorganismy. Účinnou obranou proti zanášení membrán je elektrodialýza s reverzifikací elektrod neboli obrácená elektrodialýza (EDR). V určitých časových intervalech se vymění polarita elektrod, což způsobí do jisté míry odchod iontů z membrán.

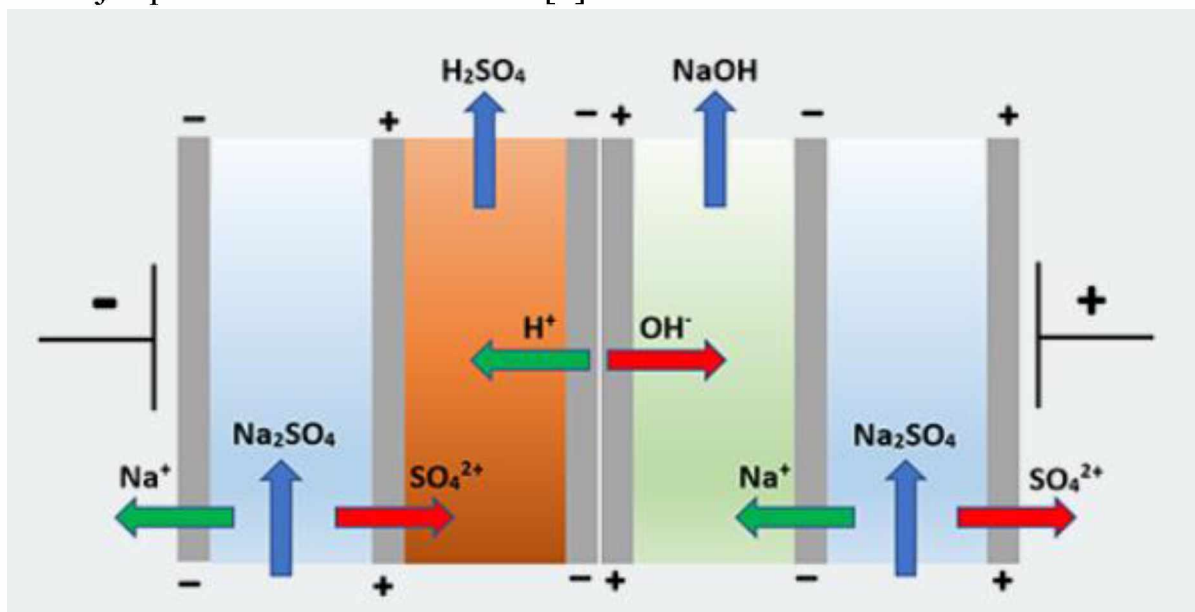
1.4 Elektrodialýza s bipolární membránou (EDBM)

V procesu elektrodialýzy je možné použití bipolárních membrán, které obsahují kation i anion výměnné skupiny. Taková membrána je složená ze dvou vrstev, které obsahují pouze jeden typ funkčních skupin, mezi nimi vzniká tzv. přechodová vrstva. Bipolární membrány nefungují jako separátory iontů, slouží jako zdroj H^+ a OH^- iontů, které vznikají štěpení vody v přechodové vrstvě. Proces

se používá v klasickém tříokruhovém uspořádání, v závislosti na požadovaných produktech je někdy výhodnější použít zapojení dvouokruhové [2].

Nejvýznamnějším využitím EDBM je příprava (případně regenerace) zásad a kyselin z roztoku jejich příslušných solí. Anorganické soli jako např. NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄, nebo NH₄F jsou nejčastějšími příklady, vedle nich ale EDBM našla využití i u solí organických kyselin, např. soli kyseliny jantarové, kyseliny citronové, nebo kyseliny propionové. Oproti běžně používané výrobě kyselin a zásad elektrolyzou je EDBM méně energeticky náročná. Navíc je poměrně kompaktní a snadno může být kombinována s dalšími procesy. Z důvodu krátké životnosti bipolárních membrán, vysokým pořizovacím nákladům a omezení koncentrace bází při vysoké koncentraci elektrolytů není EDBM zatím široce využíváno v průmyslu [9].

Mezi další využití patří produkce amoniaku z odpadních vod, vychytávání CO₂ a SO₂ z kouřových plynů, atmosféry a vod, nebo katalýza biochemických procesů v bioinženýrství, kde bipolární membrána v podstatě tvoří enzymatický palivový článek. EDBM našla využití i při úpravě odpadních vod a kalu, kde se využívá v posledním kroku výroby velmi čisté vody v kombinaci s kontinuální elektrodeionizací. Přestože bylo nalezeno mnoho aplikací pro tento proces, trh s bipolárními membránami je stále velmi okrajový. Většina využití v tuto chvíli existuje spíše na laboratorní úrovni.[9].



Obrázek 3: Schematické znázornění elektrodialýzy s bipolárními membránou

1.5 Reverzní elektrodialýza (RED)

Na rozdíl od klasické elektrodialýzy, která využívá elektrický proud k desalinaci a k odstranění konkrétních iontů z roztoku, reverzní elektrodialýza využívá koncentrační gradient roztoků k tvorbě elektrického proudu. Tato technologie byla poprvé vyzkoušena již v 50. letech minulého století, kdy američtí vědci využívali rozdíl salinity říční nebo brakické vody a mořské vody. V posledních letech došlo k mnoha vylepšením této technologie a mnoho vědců se jí zabývá v naději, že půjde o nový zdroj obnovitelné energie. První poloprovodní zařízení pro výrobu energie reverzní elektrodialýzou bylo otevřeno v roce 2014 v Nizozemsku a dokáže vyrobit až 50 kW energie za hodinu. Podobné zařízení bylo v roce 2016 vybudováno také v jižní Itálii [14].

Dalším objektem studií je možnost kombinace RED a ED. Energie vytvořená RED může být využita k desalinaci vody v ED, teoreticky tedy dostaneme udržitelný zdroj pitné vody. Tento koncept je někdy nazýván „a power free electro dialysis“ (PFED; elektrodialýza bez spotřeby energie), v roce 2015 sestrojili čínští vědci RED jednotku pro soběstačnou výrobu pitné vody na malých ostrovech [13]. Jiní vědci přistoupili k tomuto konceptu opačně a využili koncentrát vzniklý v ED k výrobě energie v RED. Kombinace RED/ED samozřejmě není tak výkonná, jako více konvenční způsoby dodávání energie, jde ovšem o velmi levnou a k životnímu prostředí šetrnou alternativu, která snad v budoucnosti najde širší využití.

1.6 Využití elektrodialýzy

Nejrozšířenějším využitím ED je bezesporu odsolování vody. Takto se z brakické, případně i z mořské vody může vyrábět voda sladká. Například na izolovaných ostrovech, kde jsou obyvatelé často závislí na dešťové vodě, může být pitná voda z ED důležitá. Příkladem může být ostrov Izu Óšima v Japonsku, kde jsou obyvatelé města tímto způsobem zásobováni vodou od roku 1990 [14]. Naopak zahuštěný solný roztok z mořské vody se využívá pro výrobu kuchyňské soli.

Procesem ED se taky běžně ošetřují vody obsahující kovy z průmyslu. Příkladem může být povrchová úprava kovů, při které vzniká odpadní voda znečištěná zinkem nebo niklem. Pomocí ED je možné efektivně měnit koncentraci kovů ve vodě a čistit odpadní vodu. Mezi další kovy, které můžeme odstraňovat z vody pomocí ED, patří železo, měď, kadmium, stříbro nebo také lithium. Často je ovšem potřeba před samotným procesem upravit pH, nebo jinak vodu upravit, aby

se předcházelo zanášení membrán. Kontrolováním hodnoty pH je v některých případech taky možné selektivní odstraňování kovů [15].

Prakticky využívaná je ED i v potravinářství. V mlékárenství se s její pomocí provádí odsolování a demineralizace mléka a syrovátky a také úprava kravského mléka před výrobou náhražek mateřského mléka. Podobně se ED využívá i při výrobě vína nebo ovocných nápojů. Dalším možným využitím je odsolování melasy při výrobě cukru, nebo odsolování přírodních esencí, které jsou solemi kontaminovány při výrobě z přírodních materiálů [16].

2. Využití elektrodialýzy při úpravě vody

Tato kapitola bude věnována především konkrétním příkladům, kdy se ED používá ke snížení vypouštěných odpadů v duchu strategie ZLD, nebo jako cesta k udržitelné produkci pitné a zavlažovací vody. Další studie se zaměřili na recyklaci složek z odpadních vod, ať už jde o živiny pro hnojiva nebo různé kovy.

2.1 Zpracování komunálních odpadních vod

2.1.1 Zpracování odtoku čističek odpadních vod

Komunální odpadní voda, někdy nazývaná splašková voda, vzniká každodenní lidskou činností. Je vypouštěna do kanalizační sítě z domácností a z městské vybavenosti, ze škol, hotelů, úřadů. Průměrně se počítá se specifickou produkcí splaškových vod 100 l/osoba/den. Splašky jsou odváděny na čističku odpadních vod, kde probíhá čištění v několika krocích; primární je mechanické čištění, sekundární čištění biologickými procesy, případně se uplatňuje čištění terciární, tedy čištění procesy chemickými. Takto zpracovaná voda, splňuje-li požadavky na vypuštění, je vypouštěna do recipientu, tedy do řeky, potoka, vsaku [18].

Zužitkování sekundární nebo terciární vody zpracované v čističkách odpadních vod může být užitečné pro zemědělství, průmysl nebo pro vsak vody k doplnění podzemních vod. Dobrým příkladem může být voda pro zavlažování, odtok z čističky odpadních vod bývá často pro zalévání příliš slaná, proces ED je tedy ideální volbou. Před jeho použitím je většinou zařazena mikrofiltrace, protože odtok stále obsahuje pevné částice a mikroorganismy. Mimo to je stále problémem fouling a scaling, proto se používá další předúprava, pravidelné

čištění membránového svazku a také periodická reverzifikace polarit elektrod [19].

První projekt využívající EDR k recyklaci sekundárního odtoku z čističky odpadních vod, vznikl v 80. letech minulého století na Blízkém východě. Další zajímavý provoz vznikl v Texasu v roce 1992. Tento provoz je součástí výzkumného a environmentálního projektu, který by jinak v suchém prostředí Texasu nemohl vzniknout. Vyčištěná voda je využívána k zavlažování tropických rostlin a k napájení rybníků s exotickými rybami. Předúprava zde zahrnuje hloubkovou pískovou filtraci a filtraci aktivním uhlím [20].

Bylo navrženo také použití hybridních membránových systémů. Například spojením přímé osmózy s elektrodialýzou dokázali vědci v roce 2013 využít sekundární vodu z čističky, případně brakickou vodu, k výrobě pitné vody. Celý proces navíc napájeli fotovoltaickými články, bylo by tedy možné ho využít i v izolovaných lokacích [21]. Na kanárských ostrovech byla testována ED ve spojení s mikrofiltrací. Výzkum na laboratorní úrovni ukázal vysokou efektivitu regenerace živin a dlouhodobou produkci vody o vysoké čistotě. Experiment byl proveden také s terciární odpadní vodou s obsahem léčiv, výrobků osobní hygieny a chemikálií narušujících endokrinní systém. Ten ovšem dokázal, že pro takto znečištěnou vodu je mnohem vhodnější použít proces reverzní osmózy [22].

Komunální odpadní voda může být využita také jako možný zdroj živin, např. amoniaku, draslíku nebo fosfátů. Experimentálně bylo dokázáno, že ED je efektivní jako předúprava nástríku při recyklaci živin na bázi fosforu, které mohou být použity jako hnojivo. Konkrétně srážení fosforečnanu amonno-hořečnatého (známý v angličtině jako struvite) může být zefektivněno elektrodialytickým koncentrováním v prvním kroku. Tento proces mohou negativně ovlivňovat jiné ionty ve vodě, které významně prodlouží dobu potřebnou ke zkoncentrování roztoku. Patří mezi ně například dusičnany, sulfáty a hydrogenuhličitan [23].

2.1.2 Zpracování kalu a supernatantu

Zpracovaná odpadní voda je sice hlavním výstupem z čističky odpadních vod, není ovšem jediným. Kromě ní odchází množství kalu a kalové vody (supernatantů), což představuje další problém se zpracováním a likvidací. Kal se běžně zpracovává vyhníváním, přičemž vzniká bioplyn. Množství kalu se ovšem také skládkuje nebo spaluje, přestože obsahuje množství využitelných živin [18].

ED procesy byly testovány jako cesta k recyklaci fosfátů z kalu, který byl dvakrát zpracován anaerobními biologickými procesy. Kalová voda poté obsahuje značné

množství fosfátů, které se uvolnily z buněk odumřelých organismů. Koncentrovaný roztok fosfátů a kyseliny fosforečné je potom možné získat jednotkovou ED operací s vysokou efektivitou [19]. Experimenty v poloprovozním režimu dokázaly také recyklovat množství koncentrovaného amoniaku a draslíku [24]. Dalším možné využití ED při zpracování kalu je produkce polyhydroxyalkanoátů. V tomto procesu se využívá tepelná hydrolyza aktivovaného kalu, která jej obohatí těkavými mastnými kyselinami.

2.1.3 Zpracování lidské moči elektrodialýzou

Hlavní složkou moči je voda obsahující močovinu, dále různé množství organických i anorganických složek, jako fosfáty, draslík, proteiny, hormony. Moč tvoří pouze malou část komunální odpadní vody, přesto se na ni můžeme dívat jako na možný zdroj živin, pokud bychom ji „sbírali“ zvlášť. ED poté může oddělit organické látky, které zůstanou v diluátu, od anorganických iontů, které se mohou koncentrovat a umožnit výrobu hnojiv. Diluát poté obsahuje mikroorganismy, proteiny nebo léčiva a někdy bývá nazýván odpadní močí [19].

Ve Švýcarsku byl v roce 2006 proveden experiment na úrovni poloprovozu, kde byla lidská moč nejprve podrobena mikrofiltraci, poté byla obohacena různými organickými látkami včetně léčiv a následně byla zpracována elektrodialýzou. Tímto postupem dokázali vědci odstranit až 90 % látek s estrogení aktivitou, prakticky veškerý ibuprofen a ostatní organické látky klesly pod mez detekce. Problém s tímto provozem byl hlavně výrazný fouling membrán, který vyžadoval poměrně časté čištění, aby nedošlo ke snížení efektivity. Druhým problémem je vysoká pořizovací cena, která brání využití v rozvojových zemích, přestože provoz je relativně levný [26].

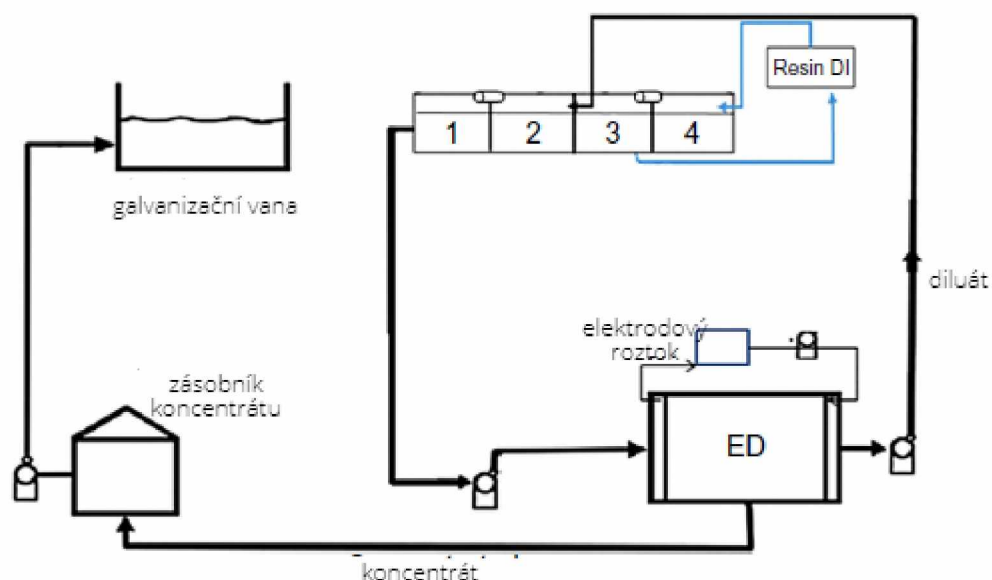
Podobný projekt vznikl také v roce 2018 v Belgii, který se zaměřil hlavně na vyřešení problému s foulingem membrán. Byl navržen proces probíhající v několika krocích. Moč byla nejprve naředěna vodou v poměru 1:5 nebo 2:5 a poté byla převedena do usazovací nádrže, kde se pomocí hydroxidu sodného upravilo pH na hodnotu kolem 11, díky čemuž se vysrážel vápník a hořčík. Sraženina se odpustila a kapalina se přesunula do bioreaktoru s biofilmem, který zoxidoval organické složky s pomocí heterotrofních bakterií a také přeměnil močovinu na dusičnan. Výsledný produkt byl poté podroben elektrodialýze, koncentrát z ní je využitelný jako tekuté hnojivo bohaté na dusík a draslík a diluát je možné dále čistit na čistou vodu. Sraženina vzniklá dříve v procesu obsahuje velké množství fosforu, je tedy taky využitelná jako hnojivo [27].

2.2 Zpracování průmyslově znečištěných vod

2.2.1 Vody obsahující ionty těžkých kovů

Těžké kovy patří k nejnebezpečnějším znečištěním vody, protože bývají vysoce toxické, karcinogenní, nejsou biologicky rozložitelné a taky se často akumulují v živých organismech. Proto se jedná o závažný environmentální problém, na který bylo navrženo mnoho řešení. Mnoho průmyslových procesů produkuje vody kontaminované těžkými kovy, např. povrchová úprava kovů, koželužny, papírnictví nebo celulózový průmysl a ED lze využít k čištění těchto vod, případně k recyklaci kovů z odpadních vod.

Již několik desítek let se ED používá při niklování, které se provádí ponořením kovu do galvanizační vany a následnou sérií oplachů. Voda z prvního oplachu se odvádí k elektrodialýze, koncentrát z ní se vrací do galvanizační vany a diluát se odvádí do druhé oplachové vany (Obrázek č.4). Moderní testy, prováděné s roztoky obsahujícími NiCl_2 , NiSO_4 , H_3BO_4 a organické složky, vyzdvihují velkou efektivitu s recyklací až 99 % iontů a také uspokojivou kvalitu poniklovaných předmětů [28]. Další experimenty byly zaměřené hlavně na scale-up procesu na industriální úroveň, ty přitom dlouhodobými testy potvrdily, že ED je pro toto využití technicky i ekonomicky využitelná.



Obrázek 4 - Schéma využití ED při niklování

Podobně jako nikl se i měď používá k povrchové úpravě kovů a stejně tak je třeba se vypořádat se znečištěnou vodou. Bylo dokázáno, podobně jako u příkladu s niklem, že s pomocí ED je možné recyklovat až 97% mědi z vody po prvním

oplachu. Při oplachu se ovšem nepoužívá čistá voda, ale roztok derivátu kyseliny fosforité. Úprava pH umožňuje vznik různých iontových komplexů mědi, které mohou procházet skrze membránu, vždy ovšem dochází ke znehodnocení membrán v důsledku reakcí organických kyselin nebo jejich chelátů s funkčními skupinami membrán. Důsledkem toho je velké zvýšení elektrického odporu, čistící postupy přitom nebyly schopny obnovit naplno původní stav membrán. Podobné testy, ovšem s menší dosaženou efektivitou, byly provedeny v zinkovacích provozech [29].

Dalším kovem vyskytujícím se často v odpadních vodách je olovo. Jeho původ ve vodě může být vysledován například k tiskařským pigmentům, elektronice a bateriím nebo k výbušninám. Experimentálně se zjišťoval vliv různých parametrů procesu na efektivitu odstranění $Pb(NO_3)_2$ z vody, přičemž byl zjištěn překvapivě velký vliv průtoku na efektivitu separace. V poloprovozu v kontrolovaných podmínkách bylo z původní koncentrace 600 mg/l získán produkt s méně než 2 mg/l olova. Podle českých regulací může odpadní voda obsahovat maximálně 0,5 mg/l a když vezmeme v úvahu nízkou spotřebu energie při ED, můžeme říct, že takto optimalizovaný proces je vyhovující. Bylo by vhodné provést další experimenty, abychom zjistili interakce s dalšími možnými kontaminanty [30].

2.2.2 Vody obsahující kyseliny a báze

Mnoho enviromentálních a ekonomických problému je spojeno s kyselými nebo zásaditými odpadními vodami, které vznikají v různých průmyslových odvětvích. Pro udržitelné hospodářství a ZLD je tedy nezbytné najít způsob recyklace těchto látek. Dříve v tomto textu byla také zmíněna EDBM, což může být zajímavé řešení k regeneraci kyselin a zásad z odpadních solí. ED a příbuzné procesy byly navrženy k úpravě vod z moření kovů, z čištění ropných produktů nebo vod obsahujících organické látky a organické kyseliny [28].

Moření je proces ošetření povrchu kovových materiálů, který odstraňuje nečistoty, ošetřuje sváry a připravuje povrch na další úpravy, např. barvení nebo pokovování. Využívá se běžně při výrobě oceli, kde se roztokem silných kyselin (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , HF ,...) odstraňují šupinky zoxidovaného kovu, které vznikají při žárovém zpracování a rozpouštějí ionty kovů. Mořidlo považujeme za vyčerpané, když koncentrace kyseliny klesne o asi 80% a koncentrace kovu vzroste na 150-250 mg/l. V Evropské unii se vyprodukuje asi $3 \cdot 10^5$ m³ vyčerpaného mořidla ročně (statistika z roku 2020), procesně i ekonomicky efektivní recyklace a čištění tohoto odpadu je tedy klíčové. Prostá ED není příliš účinná kvůli vlivu elektromigrace a difúze, problémům s foulingem spojeným

s kovovými ionty a komplexy. Některé problémy lze vyřešit aniontově výměnnými membránami blokujícími průchod protonů nebo použitím proton-selektivních kationtově výměnných membrán, jako vhodnější řešení se ale zdá integrace ED a EDBM.

Průmyslový závod využívající integrovanou ED s EDBM existuje již od roku 1987 v Pensylvánii. Vyčerpaný mořící roztok, obsahující fluoridy a dusičnany kovů se nejprve neutralizuje hydroxidem draselným, vysrážené kovy se poté odfiltrují. Neutrální roztok fluoridu draselného a dusičnanu draselného se odvádí do EDBM, kde se oddělí hydroxid draselný od směsi kyseliny fluorovodíkové a kyseliny dusičné. Hydroxid se recykluje zpět do neutralizačního kroku a kyseliny zpět jako mořidlo. Diluátový roztok z EDBM se odvádí k běžné ED, kde je zahuštěn a může se odvézt zpět k EDBM, zatímco diluát se využije k omývání filtru z druhého kroku. Po dlouhodobém testování se tento provoz ukázal jako vysoce efektivní, s dlouhou životností membrán, a ačkoliv byla nutná velká počáteční investice, její návratnost byla pouhé čtyři roky [31].

Dalším využitím nachází EDBM v elektrárnách k recyklaci kyselin a zásad z roztoků použitých v mokré vypírce spalin. Báze absorbující SO_2 byly úspěšně recyklovány použitím dvoučlankové konfigurace, která obsahovala bipolární membránu a kationtově výměnnou membránu. Tento proces byl vyzkoušen již v 70. letech minulého století a dnes je komerčně využíván pod názvem Soxal. SO_2 ze spalin se tzv. stripováním separuje a může být využit k výrobě kyseliny sírové [28].

2.2.3 Slané vody z ropného průmyslu, těžby uhlí a z elektráren

Ropný průmysl produkuje množství odpadní vody, ať už jde o vodu použitou při extrakci nebo při rafinačních procesech. Drenážní vody z uhelných dolů i chladicí vody z elektráren obsahují velké množství soli a všechny tyto odpadní vody musejí podstoupit složité čištění předtím, než budou vypuštěny nebo znovu použity. ED zde našla využití jak na úrovni průmyslové, tak jako předmět dalšího zkoumání.

Extrakce olejů a ropných plynů podle některých odhadů vyprodukuje 250 milionů barelů (asi 30 milionů m^3) odpadní vody za den. Tato voda může obsahovat různé látky v různých poměrech, jako například těžké kovy, rozptýlené pevné látky, organické látky, oleje nebo i přírodně se vyskytující radioaktivní izotopy. Po separaci olejů a pevných látek tlakovými membránovými procesy je možné tyto

odpadní vody zpracovávat ED. Laboratorní testy zkoumaly možnost využití takto ošetřené vody k zavlažování, napájení dobytka nebo i jako pitné vody, uspokojivých výsledků se ovšem dosáhlo pouze pro vodu s relativně nízkým obsahem rozpuštěných látek. Při vysokých koncentracích byl proces příliš energeticky náročný, nebo nebylo vůbec možné dosáhnout požadované čistoty [33]. Slibné výsledky ke snížení nákladů ale přináší experimenty využívající tzv. reverzní elektrodeionizaci.

Při těžbě kovových rud a uhlí vzniká velké množství kyselé drenážní vody. Především v méně rozvinutých zemích se potom často vypouštějí přímo do povrchových vod, kde může obsah kovových iontů a nízké pH působit katastroficky. Známý je únik drenážní vody v roce 1998 ve Španělsku. Kolem 5 milionů kubických metrů vody obsahující síru, železo, olovo a jiné kovy zaplavilo zemědělskou půdu a národní park Doñana. Dopady na ekosystém byly dalekosáhlé, kromě ryb umíralo velké množství ptáků a predátorů, do dnešního dne je pozorováno zvýšené množství kovů v půdě i v organismech [34]. Tyto se běžně ošetřují neutralizací a srážením, ED zde ale taky našla využití. Na průmyslové úrovni existuje elektrodialyzační jednotka s reverzifikací elektrod v Jihoafrické republice, která mimo jiné ošetřuje vodu z uhelného dolu. Ve stadiu poloprovozu existuje podobný závod v Brazílii, kde se experimentovalo s integrací různých membránových procesů, například spojením nanofiltrace, elektrodialýzy a reverzní osmózy byla dosažena velká návratnost vody [28].

Další využití, které stojí za zmínku, je recyklace chladicí vody v energetice. Z pohledu ZLD politiky se rozhodně jedná o slibnou aplikaci. V předchozím odstavci byl zmíněn provoz v Jihoafrické republice, který kromě drenážní vody taky dokáže zpracovat až 13200 m³ chladicí vody z elektrárenských kotlů za den, přičemž 75 % vody je recyklováno zpět na chlazení. Poloprovozní zařízení bylo instalováno za stejným účelem v Nizozemsku [35].

2.3. Použití elektrodialýzy při produkci sladké vody

Více než 300 milionů lidí po celém světě je závislých na odsolené vodě (statistika z roku 2019). Přes 70 % takto připravené vody se vyrábí membránovými procesy, které jsou energeticky méně náročné než procesy tepelné. Mezi používané membránové procesy patří reverzní osmóza, přímá osmóza, elektrodialýza a membránová destilace. Z těchto technologií je nejrozšířenější reverzní osmóza, která je obzvláště vhodná pro vody s velmi vysokou salinitou (více než 10000 mg/l). Přesto má oproti ED určité nevýhody, vyžaduje práci s vysokým tlakem, způsobuje výrazný fouling membrán a nemůže probíhat za vysokých teplot.

Elektrodialýza je nejvýhodnější pro vodu se salinitou mezi 1000 a 5000 mg/l, pro desalinaci mořské vody má neúměrně vysokou spotřebu energie oproti reverzní osmóze. Elektrodialýza je přesto atraktivní technologií, kterou lze dobře spojit s obnovitelnými zdroji energie, především pro malé a středně velké zařízení v izolovaných lokalitách [14].

2.3.1 Vliv nástřiku na průběh procesu

Bylo dokázáno, že vyšší koncentrace iontů v nástřiku a vyšší průtok snižuje stupeň separace. Ačkoliv vyšší koncentrace způsobuje lepší vodivost, také to znamená větší polarizace na membráně. Rychlost průtoku zase souvisí s časem zdržení, při příliš vysokých hodnotách mají ionty méně času na efektivní přestup membránou. Naopak zefektivnění procesu může být dosaženo zvýšením teploty nástřiku a samozřejmě zvýšením procházejícího proudu. Podle některých výzkumů probíhá proces s obzvláště vysokou účinností při teplotách nad 50 °C [36]. Většina současných výzkumů probíhá se zaměřením na více konkrétní separace, tyto základní kameny byly položeny před více než 15 lety.

2.3.2 Hybridní elektrodialytické systémy

Jak bylo již zmíněno dříve, ED se často kombinuje s obnovitelnými zdroji energie. Takový zdroj může být reverzní elektrodialýza, větrná energie nebo energie slunečního záření. Spojení RED/ED nemůže zpracovávat takové objemy jako spojení s jinými zdroji, má ovšem výhodu velmi levného provozu, podle experimentů z roku 2015 byla cena 1 m³ pitné vody 7 USD a to při výrobě z brakické a mořské vody. Tyto experimenty také vyzdvihují fakt, že proces v podstatě neprodukuje žádné skleníkové plyny. Největším problémem zůstává cena membrán, další výzkum tedy bude nezbytný [14].

Energii slunečního záření lze při ED využít dvěma způsoby. V 80. letech minulého století zkoumali vědci desalinaci vody pomocí tzv. foto-elektrodialýzy, kde se v podstatě spojí fotoelektrochemická a elektrodialytická komora do jedné. Komory s procházejícím roztokem byly ozářeny 300W halogenovou zářivkou a byl dokázán zvýšený přestup iontů. V posledních letech se některé studie znovu zaměřily na tento koncept, a to především na odstraňování iontů kovů. V roce 2017 dokázali vědci zefektivnit přesun bivalentních iontů (Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺) použitím fotoaktivní elektrody z hercynitu (FeAl₂O₄). Podobné experimenty ukázaly slibné výsledky pro další kovy, jako olovo, vápník a kadmium, byla

dokázána také výrazně vyšší účinnost při použití přírodního světla [14]. V roce 2021 zkusili vědci implementovat foto-elektrodialýzu i na výrobu pité vody. Využili přitom fotoelektrodu z BiVO_4 a z mořské vody byli schopni produkovat až 350 m^3 sladké vody za den. Koncentrovaný roztok NaCl z ED byl v tomto případě odveden k elektrolýze, která také využívala fotoelektrody, aby z něj byl vyroben NaOH . Ačkoliv by se mohlo jednat o slibnou aplikaci, výzkum je zatím limitovaný a širší využití mimo laboratoř není výhodné [37].

Druhým způsobem využití sluneční energie je spojení s fotovoltaickými články (PV-ED), které přemění sluneční záření přímo na elektrickou energii, tedy na hnací sílu ED. Obzvláště užitečné je toto spojení v místech bez elektrické sítě, bez levných fosilních paliv a s nadměrným slunečním zářením a také s přístupem k brakické nebo mořské vodě. Fotovoltaický systém se většinou skládá ze solárních panelů, baterií, regulátoru nabíjení a střídače. V roce 2008 byl sestaven matematický a laboratorní model PV-ED, podle kterého je nejvhodnější voda s $2300\text{--}5000 \text{ g}$ rozpuštěných látek na m^3 vody. Spotřeba energie na výrobu pitné vody pak byla $69\text{--}125 \text{ MJ/m}^3$. Pozdější experimenty potvrdily blízkou shodu s matematickým modelem. Poloprovozní zařízení bylo vybudováno v Alžírsku v roce 2009, produkovalo až 21 m^3 pitné vody za den a podle výsledků výzkumu může tato technologie konkurovat reverzní osmóze ve spojení s fotovoltaikou [38]. Od roku 2017 také probíhá experiment na úrovni poloprovozu v méně rozvinuté části Indie. Vědci zde využívají EDR namísto klasické ED. Podle původních propočtů měla být PV-EDR v tomto případě o 50% efektivnější než reverzní osmóza, praktický provoz ovšem přinesl nepředvídané náklady. Například náklady na plnění a vypouštění tanků, zanášení tanků solí, energetické ztráty a scaling membrán. I přesto se zdá, že tento proces bude levnější než reverzní osmóza, navíc nám tento projekt přinesl lepší porozumění pro využití PV-ED v reálných situacích [39].

Další výzkum byl věnovaný napájení ED větrnými turbínami. Po vytvoření teoretického modelu byl v roce 2004 vytvořen prototyp na Kanárských ostrovech, který byl schopný vyrábět pitnou vodu z brakické vody. Jedním z teoretických problémů byl stav, kdy nastane úplné bezvětrí a turbína tedy přestane produkovat energii. Prototyp byl vybaven řídicí jednotkou, která se v provozu ukázala jako více než dostatečné řešení. Při poklesu proudu přestala napájet elektrody a než došlo k vypnutí, stihla ještě provést poslední průplach systému [40]. Další studie byla provedena v roce 2016, která dokázala negativní vliv turbulencí na objem produkce. V roce 2020 se jiní vědci pokusili spojit ED jak s větrnou turbínou, tak se solárními panely. Tento experiment probíhal několik měsíců, neukázal se ovšem jako příliš perspektivní [14].

Větrná i solární energie jsou již dobře prozkoumané a jejich využití se stále zdokonaluje, jejich efektivita stoupá a stávají se stále dostupnějšími. Na rozdíl od vodních elektráren, energie přílivu nebo geotermální energie jsou solární a větrná energie velmi dobře využitelná pro menší ED jednotky na izolovaných lokalitách, a proto budou pravděpodobně hrát důležitou roli v produkci pitné vody ve světě.

EXPERIMENÁTLNÍ ČÁST

Praktická část spočívala především v seznámení s laboratorní jednotkou pro elektrodialýzu a ověření její základní funkčnosti. Z toho důvodu byl jako první proces zařazený tzv. solný test. Ověřovali jsme vliv prosté difúze a osmózy na průběh procesu a také možnosti odsolení vybraných roztoků.

3.1 Použité chemikálie

Ke všem experimentům byla použita demineralizovaná voda (průměrná vodivost 5-10 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Dále byl používán pevný bezvodý NaNO_3 a pevný bezvodý NaSO_4 , obě soli od výrobce Lachner.

3.2 Popis zařízení

Experimenty byly prováděny na elektrodialyzační jednotce P EDR – Z/4x FULL vyrobené českou firmou MEGA a.s. Mezi základní části patří zásobníky jednotlivých roztoků, které jsou u této jednotky řešeny v podobě pěti odměrných válců z polypropylenu. Každý z těchto válců je označen podle jeho použití; C1 a C2 pro koncentráty, D1 a D2 pro diluáty a E pro elektrodový roztok. Zásobník elektrodového roztoku má objem 250 ml, zásobníky diluátu a koncentrátu mají objem 2000 ml. Každý z těchto odměrných válců je na spodní straně vybaven trojcestným ventilem, díky kterému můžeme jejich objem vylévat přímo do výlevky, ale také může být veden do čerpadla. Každý ze zásobníku má vlastní cirkulační čerpadlo a potrubní systém z flexibilních hadiček, které vedou roztoky skrz průtokoměr a celu s pH metrem a konduktometrem do membránového modulu. Zařízení dále disponuje dotykovým displejem, který v reálném čase ukazuje stav čerpadel a hodnoty proudu a napětí a čtveřicí displejů, které ukazují

hodnoty pH a vodivosti. Součástí přístroje je samozřejmě také zdroj stejnosměrného napětí. Fotografie celého zařízení je na obrázku č. 4.

Pro měření kalibračních roztoků, ale také pro spolehlivější kontrolu vodivosti v průběhu experimentu, byl použit externí konduktometr WTW Cond 7110 intoLab. K zajištění stálé teploty roztoků při experimentu byl použit termostat Thermo Scientific HAAKE C/DC. K vážení solí byli použity analytické váhy Sartorius CPA 623S. Iontově výměnné membrány, které byly použity při všech pokusech, byly Ralex od firmy MEGA, a.s. vyrobené z polyethersulfonu.



Obrázek 5: Elektrodialyzér použitý při experimentech

3.3 Postup zprovoznění elektrodialyzéru

Postup zprovoznění byl před každým měřením stejný. Do již sestaveného membránového modulu byly zapojeny hadičky pro nátok a odtok diluátu a koncentrátu, stejně tak pro elektrodový roztok. Při našich pokusech jsme používali pouze jeden koncentrátový zásobník a jeden diluátový, zbylé dva tedy nebylo třeba zapojovat. Dále byly do měřících cel zasunuty pH metry a na platinové drátky, které jsou umístěny na prvním a posledním rozdělovači

v membránovém svazku, byly připojeny referenční elektrody pro regulaci celkového napětí. Na šrouby, které slouží ke stažení rámu membránového modelu, byl připojen přívod stejnosměrného napětí.

Před každým měřením byly nastaveny charakteristiky na počítači připojeném v ED jednotce, v softwaru dodaném výrobcem. Čerpadla byla nastavena na manuální režim a byl nastaven průtok 50 l/h. Při našich experimentech byly využívány pouze tři zásobníky z pěti, dvě čerpadla tedy vůbec neběžela. Dále bylo nastaveno napětí na hodnotu 10 V, proud na hodnotu 1,6 A a rozsah měření koncentrací na 0-250. Do zásobníků na koncentrát C1, diluát D1 a zásobníku elektrodového roztoku byly nality roztoky a byl spuštěn termostat na teplotu 25 °C. Poté byly pomocí softwaru (PC) nejprve spuštěny čerpadla, dále záznamník dat a nakonec napětí. Data zaznamenává počítač každých 30 sekund.

VYHODNOCENÍ A DISKUZE VÝSLEDKŮ

4.1 Standardní solný test

Solný test se na ED jednotce provádí pravidelně. Slouží k ověření správného chodu zařízení a ke stanovení výkonových charakteristik, tedy času odsolení, hmotnostního toku solí, spotřeby energie a proudové účinnosti. Postup zprovoznění elektrodialyzéru je popsán výše, kromě toho musel být připraven roztok síranu sodného o koncentraci 20 g/kg; 1 kg do zásobníku na diluát, 1 kg do zásobníku na koncentrát a 250 g do zásobníku elektrodového roztoku. Po spuštění procesu byla interním konduktometrem sledována vodivost diluátu. Test byl ukončen ve chvíli, kdy tato hodnota klesla pod 1 mS/cm. Roztoky poté byly vypuštěny a každý z nich byl zvážen, výkonové charakteristiky pak vypočítal program dodaný výrobcem ED jednotky. Výsledky jsou sepsány v tabulce č. 1, všechny charakteristiky vyšly uspokojivě a potvrdily tedy dobrou kondici membrán i zařízení. Součástí standardního solného testu bývá také hydraulický test, který hodnotí množství úkapu z membránového svazku způsobeného netěsnostmi. V našem případě jsme těsnost hodnotili pouze vizuálně, úkap byl prakticky zanedbatelný.

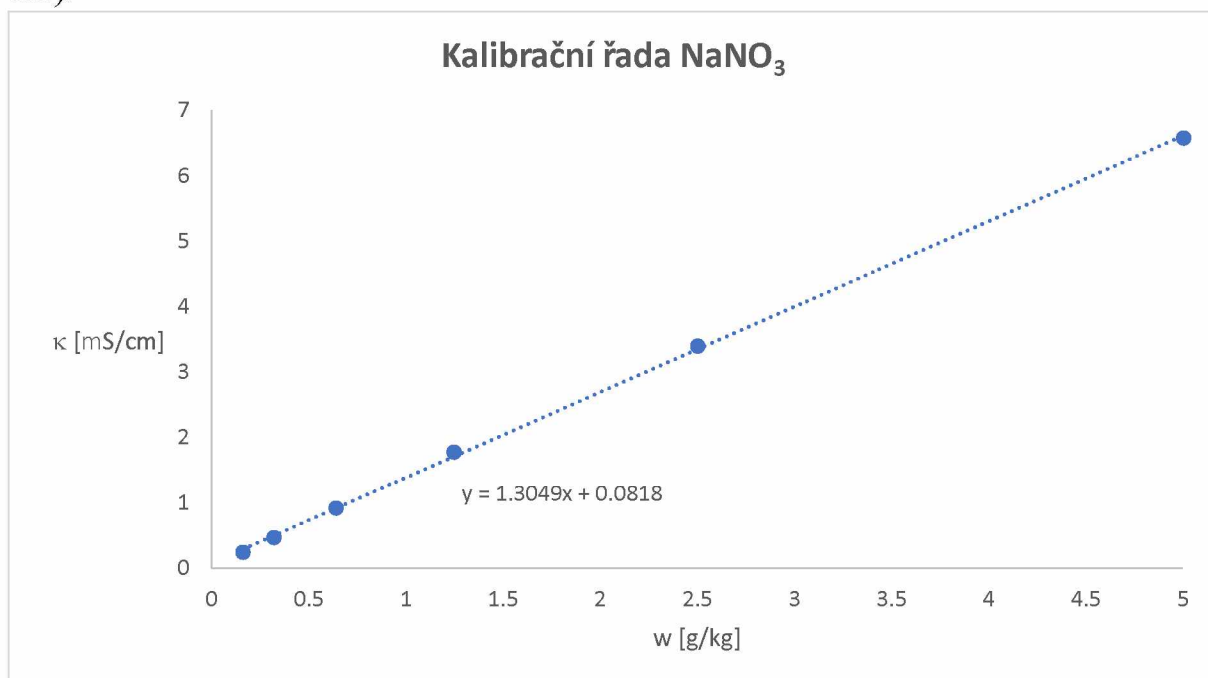
Tabulka 1: Výsledku standardního solného testu

VÝSLEDKY	OK		
PROUDOVÁ ÚČINNOST (η)	100,3 %	min.	90 %
HMOTNOSTNÍ TOK SOLÍ (J)	442,7 g.m ⁻² .h ⁻¹	min.	330 g.m ⁻² .h ⁻¹
SPOTŘEBA ENERGIE (E)	390,3 Wh.kg _{solí} ⁻¹	max.	430 Wh.kg ⁻¹
SKUTEČNÁ DOBA TESTU (t)	0:42:38 hh:mm:ss	max.	55 min
BILANCE Δm [%]	-1,40 %	max. \pm	2,5 %

4.2 Testy bez průchodu proudu

Do zásobníku diluátu a koncentrátu byly vkládány různě koncentrované roztoky NaNO₃ (podle tabulky č. 2). Elektrodialyzér byl zprovozněn postupem popsáním v kapitole 3.2 s tím rozdílem, že nebyly zapojeny elektrody a nebylo spuštěno napětí, pouze čerpadla a záznamník dat. Na tomto experimentu bylo možné pozorovat změny vodivosti roztoků, způsobené prostupem jednotlivých složek skrze membránu vlivem prosté difúze a osmózy.

Pro stanovení závislosti vodivosti roztoku na koncentraci NaNO₃ byla sestavena kalibrační řada. Vodivost roztoků v řadě byla změřena, z výsledků byla sestavena kalibrační křivka, ze které byla lineární regresí stanovena rovnice přímky (graf č.1).



Graf 1: Kalibrační řada pro NaNO₃; vyšší koncentrace

Test č.1: Do zásobníku diluátu byl převeden 1 kg demineralizované vody (počáteční koncentraci tedy považujeme 0 g NaNO₃/kg roztoku), jako koncentrát byl použit 1 kg roztoku NaNO₃ o koncentraci 50 g/kg. Demineralizovaná voda byla použita také jako elektrodový roztok. Konkrétně bylo použito 250 g. Po spuštění běžela čerpadla 100 minut, každých pět minut byly zapisovány hodnoty vodivosti diluátu měřené externím konduktometrem. Konečná koncentrace byla vypočítána podle kalibrační křivky (graf č.1). V průběhu experimentu stoupala vodivost diluátu a tedy i koncentrace NaNO₃ lineárně (graf č.2), po 100 minutách byla jeho koncentrace asi 0,765 g/kg.

Výpočet konečné koncentrace NaNO₃ – koncentrace byla vypočítána z rovnice přímky (viz graf č. 1).

$$y = 1,3049x + 0,0818$$

$$y = 1,08$$

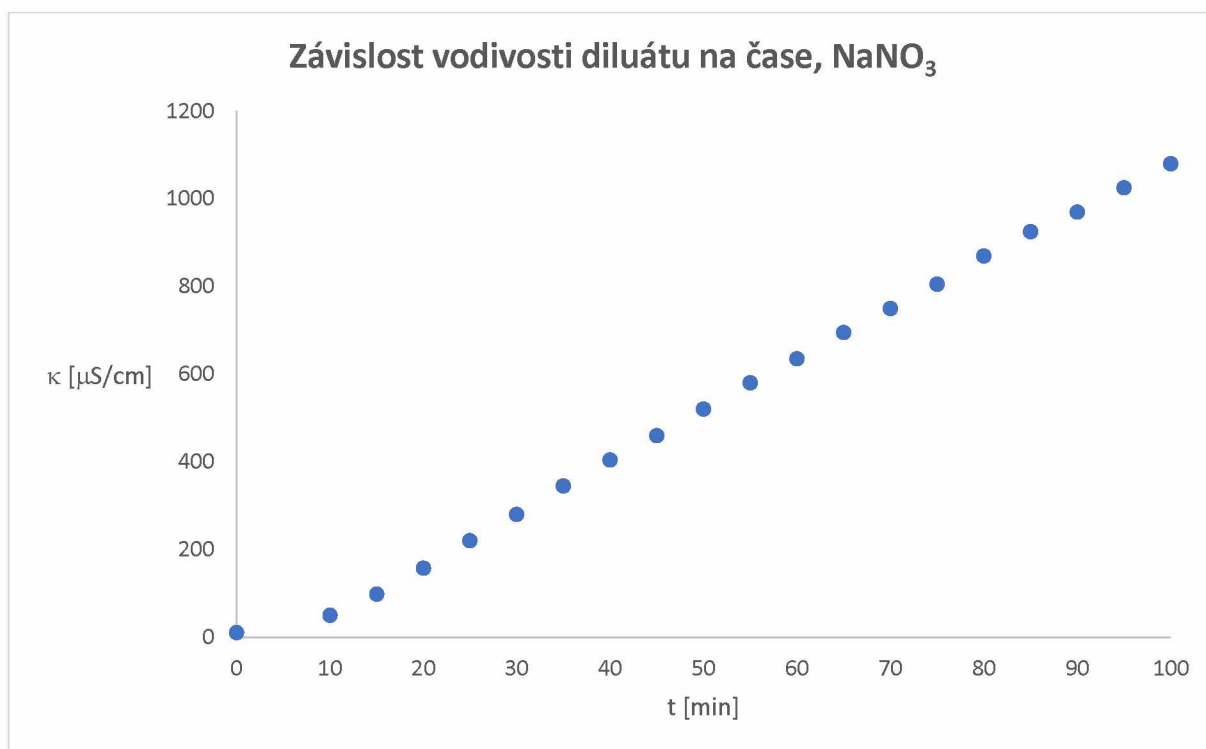
$$1,08 - 0,0818 = 1,3049x$$

$$\underline{x = 0,765 \text{ g/kg}}$$

Pro zajímavost byla také spočítána hodnota osmotického tlaku pro tento roztok, jakožto pravděpodobně nejvýznamnější hnací síla přestupu hmoty skrze membránu. Podle následující rovnice byl osmotický tlak $2,73 \cdot 10^5$ Pa, tedy 273 kPa.

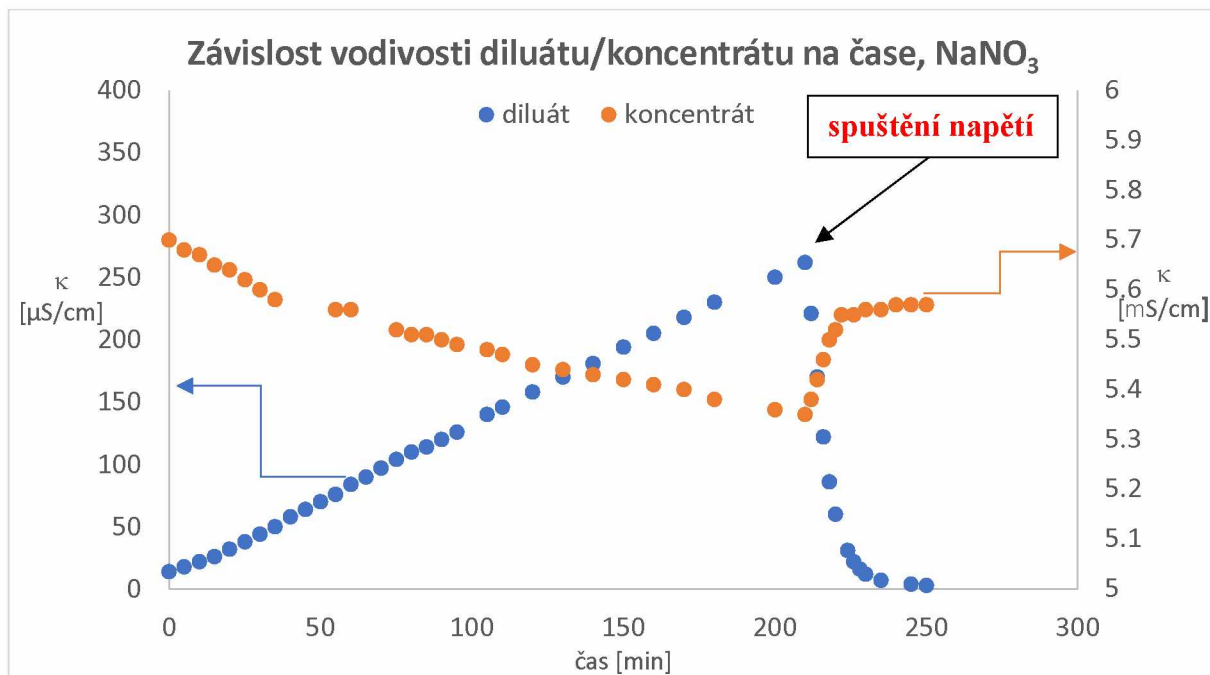
$$\pi = i \cdot \frac{wRT\rho}{M} = 2 \cdot \frac{0,0486 \cdot 8,314 \cdot 298,15 \cdot 997}{85} = 2,73 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

i – počet částic vzniklých disociací; *w* – přesný hmotnostní zlomek; *R* – univerzální plynová konstanta; *T* – teplota v K; *ρ* – hustota (byla použita hustota vody); *M* – molární hmotnost NaNO₃



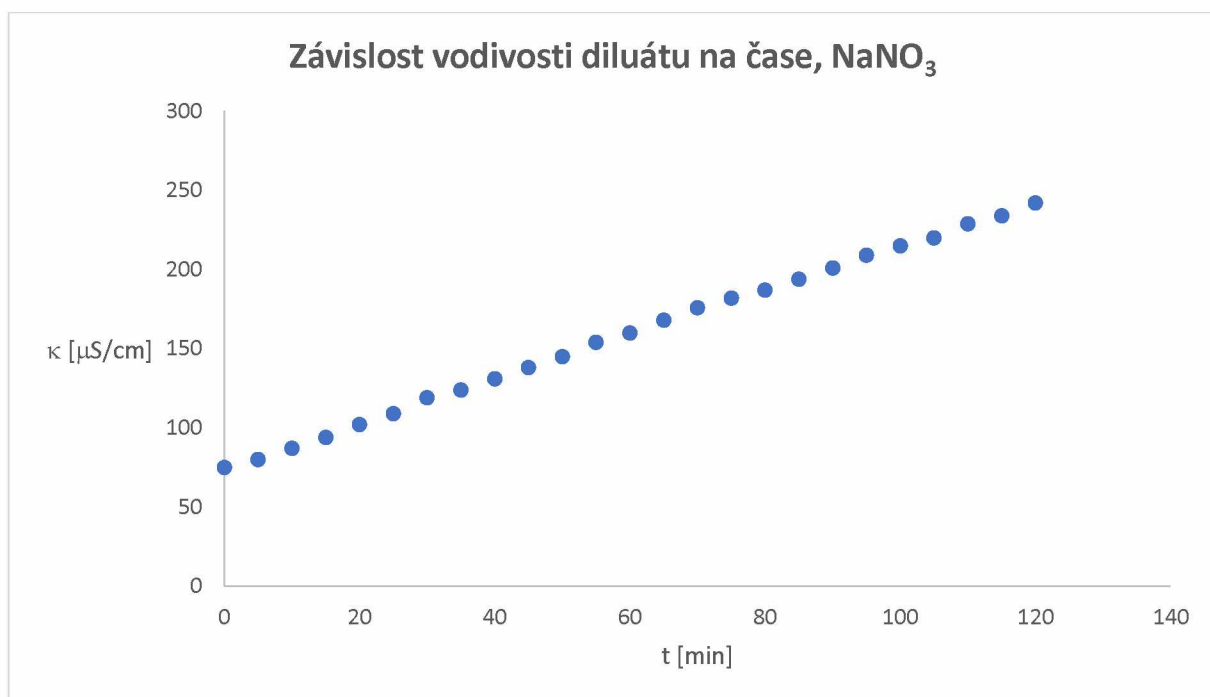
Graf 2: Experiment bez průchodu proudem č.1

Test č.2: Ve druhém testu byl opět použit 1 kg demineralizované vody jako počátek diluátu, koncentrace soli v koncentrátu byla ovšem snížena desetkrát, tedy na 5 g/kg. Koncentrátu byl vložen 1 kg, jako elektrodový roztok bylo použito 250 g demineralizované vody. Tentokrát byla čerpadla spuštěna 210 minut, poté byl také spuštěn proud a bylo pozorováno opětovné odsolení diluátu. V tomto pokusu byly zapisovány hodnoty vodivosti diluátu i koncentrátu a byly společně promítnuty do jednoho grafu v závislosti na čase (graf č.3). I v tomto případě, kdy byl snížen rozdíl počátečních koncentrací a výrazně prodloužena doba experimentu, rostla koncentrace v diluátu lineárně. Podle kalibrační řady z předchozího testu byla koncentrace v diluátu před spuštěním proudu, tedy po 210 minutách, stanovena na 0,138 g/kg. Z ustálené hodnoty vodivosti po spuštění proudu jsme vypočítali koncentraci NaNO₃ v diluátu na konci pokusu, byla stanovena na 2,5 mg/kg.



Graf 3: Experiment bez průchodu proudem č.2

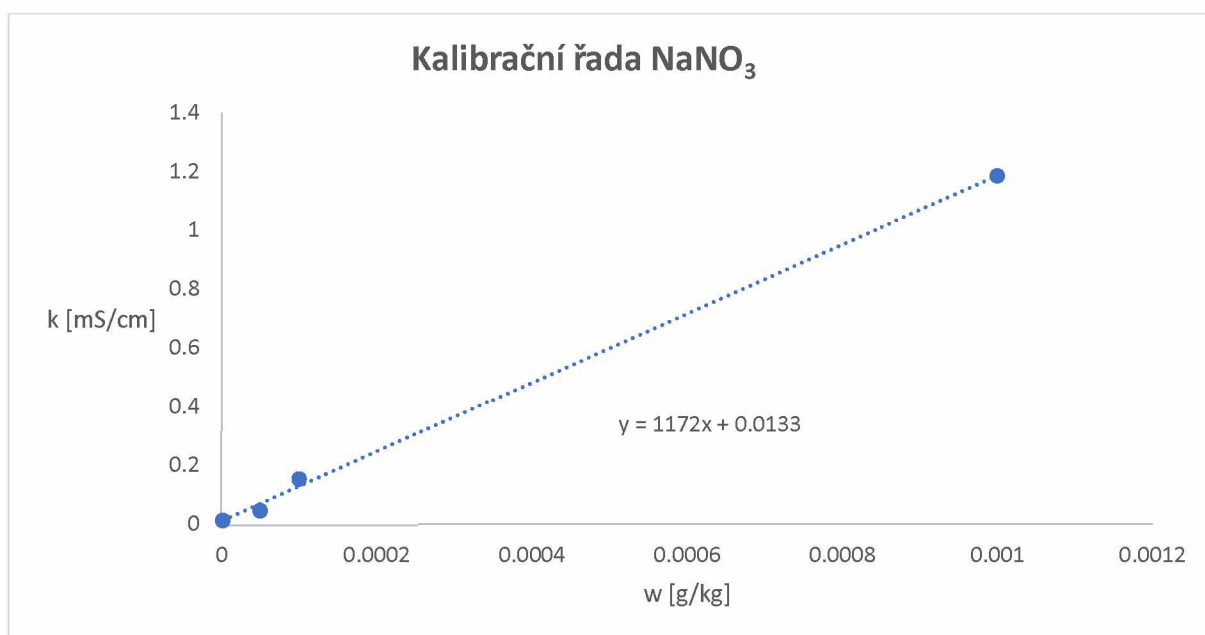
Test č.3: Při třetím testu byl jako koncentrát opět použit 1 kg roztoku NaNO₃ o koncentraci 5 g/kg, jako diluát byl tentokrát použit 1 kg roztoku o koncentraci 1 g/kg. Jako elektrodový roztok bylo vloženo 250 g demineralizované vody. Čerpadla běžela po dobu 120 minut, každých pět minut byla zapisována hodnota vodivosti diluátu a závislost na čase byla promítnuta do grafu (graf č.4). Z kalibrační řady byla konečná koncentrace NaNO₃ stanovena na 0,123 g/kg.



Graf 4: Experiment bez průchodu proudem č. 3

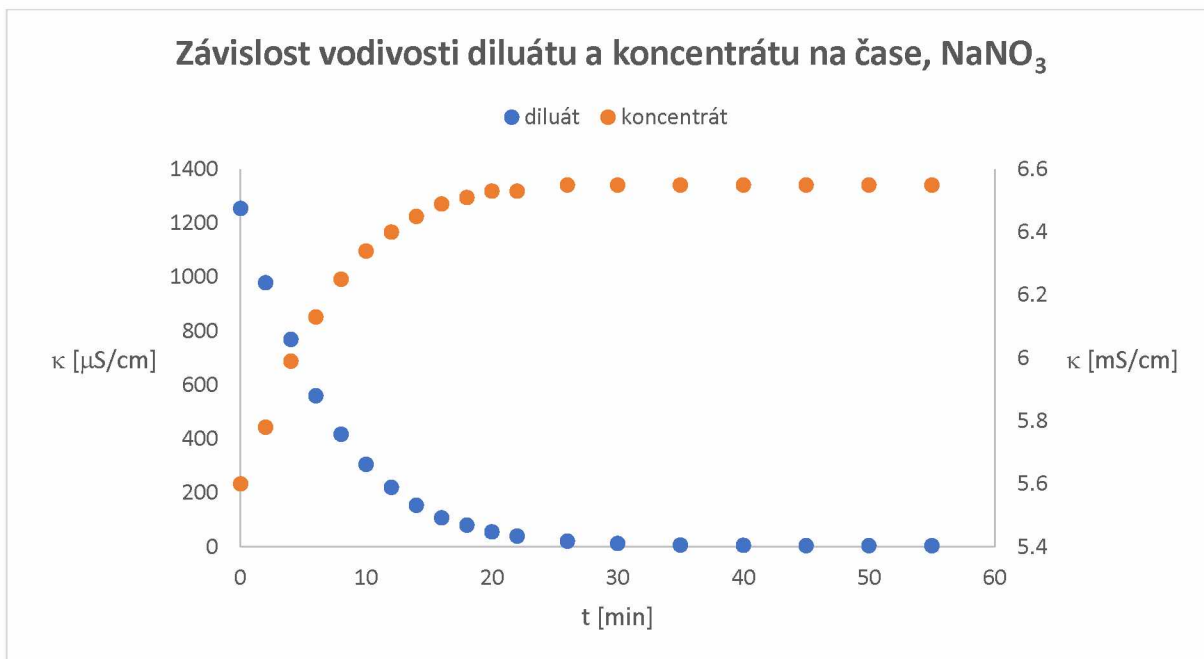
4.3 Odsolování roztoků soli NaNO_3

Na závěr byly provedeny dva pokusy v běžném režimu elektrodialýzy, tedy za průchodu elektrického proudu. Motivací pro tyto pokusy byl test č. 2 z předchozí kapitoly, kde odsolení proběhlo velmi rychle a na velmi nízké koncentrace i přes malé rozdíly koncentrací diluátu a koncentrátu na počátku. Pro tyto experimenty byla sestavená nová kalibrační řada pro nižší koncentrace, výsledky měření byly promítnuty do grafu, ze kterého byla lineární regresí zjištěna rovnice přímky (graf č.5).



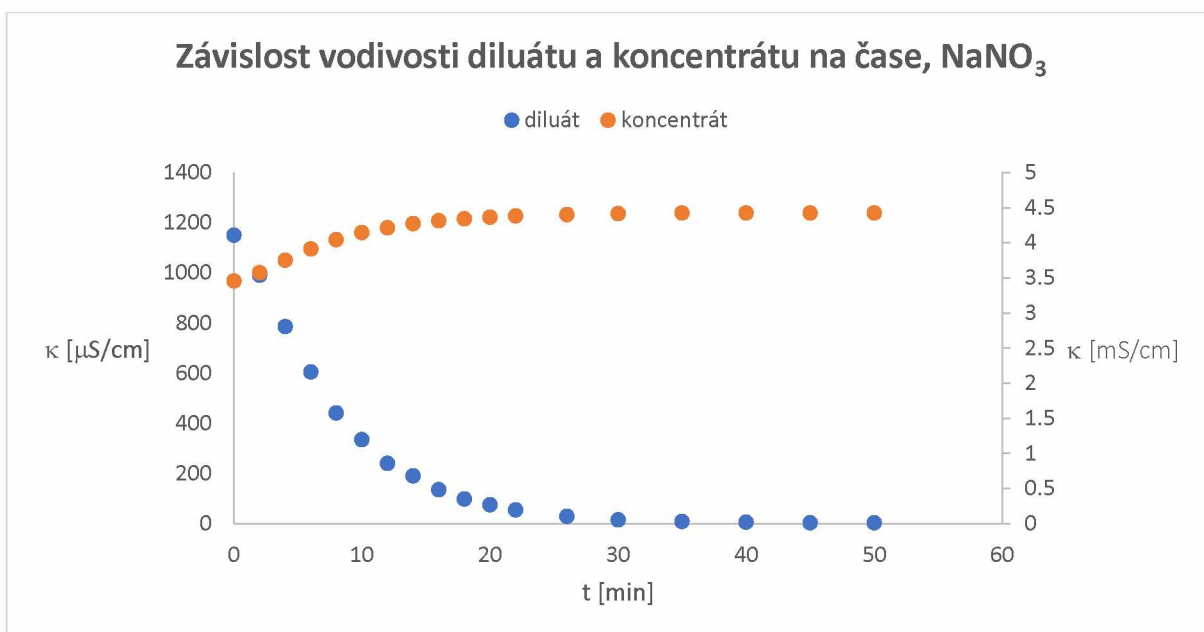
Graf 5: Kalibrační řada NaNO_3 ; nižší koncentrace

Test č.1: V tomto pokusu byl do diluátového zásobníku převeden 1 kg roztoku NaNO_3 o koncentraci 1 g/kg, do koncentrátového zásobníku 1 kg roztoku o koncentraci 5 g/kg a jako elektrodový roztok bylo použito 250 g demineralizované vody. Prvních dvacet minut byly zapisovány hodnoty vodivosti diluátu a koncentrátu každé dvě minuty, poté každých pět minut. Experiment byl ukončen po ustálení hodnot vodivosti, v tomto případě po 55 minutách. Závislost vodivosti obou roztoků na čase byla promítnuta do grafu (graf č. 6). Z kalibrační přímky byla konečná koncentrace v diluátu stanovena na asi 2,5 mg/kg.



Graf 6: Odsolování roztoku NaNO₃; test č.1

Test č.2: V posledním experimentu byl do diluátového zásobníku opět převeden 1 kg roztoku NaNO₃ o koncentraci 1 g/kg, do koncentrátového byl převeden 1 kg roztoku o koncentraci 2,6 g/kg a jako elektrodový roztok bylo použito 250 g roztoku NaNO₃ o koncentraci 1 g/kg. Ačkoliv zpočátku klesala vodivost diluátu pomaleji než u předchozího pokusu, hodnota se ustálila v podobném čase a experiment byl ukončen po padesáti minutách. Zahuštění koncentrátu bylo ovšem oproti prvnímu pokusu výrazně nižší. Závislost vodivostí diluátu i koncentrátu na čase byla opět zpracována graficky (graf č. 7).



Graf 7: Odsolování roztoku NaNO₃; test č.2

ZÁVĚR

Elektrodialýza je velmi zajímavý proces, který se zvláště v posledních 20 letech těší velké pozornosti vědců z různých odvětví lidské činnosti. Našla už své nezastupitelné místo v potravinářství, při výrobě ovocných šťáv, vína nebo soli. Dále v energetice, kde některé tepelné elektrárny už dlouho používají elektrodialýzu k recyklaci chladicí vody, nebo v povrchové úpravě kovů, kde se s její pomocí recyklují kovy. Taky výroba pitné vody, zavlažovací vody nebo vody k napájení dobytka se na mnoha místech světa úspěšně provádí s pomocí tohoto procesu. Všechna tato využití vedou ke zlepšení zdraví lidské populace, jakožto i celých ekosystémů.

Z literární rešerše je zřejmé, že velké množství studií se zaměřuje na kombinaci a integraci elektrodialýzy z dalšími technologiemi. Těmi jsou jiné elektro membránové procesy, tlakové membránové procesy nebo i obnovitelné zdroje energie. Mimo jiné existují možnosti využití nekonvenčních konfigurací procesu, jako elektrodialýza s bipolární membránou, elektrodialýza s reverzifikací elektrod nebo reverzní elektrodialýza. Mnoho studií ukázalo slibné výsledky v laboratorním nebo poloprovozním měřítku s modelovými systémy. Další výzkum se zřejmě zaměří na možnosti převedení procesů na průmyslové měřítko, jejich dlouhodobý provoz a samozřejmě na analýzu pořizovacích a provozních nákladů.

V dnešní době nejvýznamnějším využitím elektrodialýzy je odsolování mořské a brakické vody za účelem výroby pitné vody. Zahuštěný solný roztok se dále využívá při výrobě soli. Ačkoliv elektrodialýza zaujímá ve výrobě pitné vody spíše okrajové postavení, podle některých studií může být za určitých podmínek velmi vhodná. V budoucnu by dokonce mohla konkurovat široce rozšířené reverzní osmóze. Vedle brakické vody se někteří vědci zaměřili na zpracování odtoků z čistíček odpadních vod, z nichž dokázali recyklovat některé živiny nebo vyrobit pitnou, případně zavlažovací vodu.

Účelem experimentální části bylo především seznámení se s ED zařízením a demonstrace procesu na modelovém roztoku. Na vybraných roztocích NaNO_3 byl pozorován vliv přirozených jevů, které pracují proti elektrodialytickému procesu. Z výsledků je zřejmé, že iontově výměnné membrány nejsou stoprocentně selektivní a vždy dochází k určitému přestupu látek v nežádoucím směru. Dále jsme se ovšem přesvědčili, že při nízkých koncentracích migrace částic vyvolaná elektrickým proudem překoná tyto přírodní jevy, a to i při velmi malých hodnotách procházejícího proudu. Koncentrace dusičnanu v diluátu například klesla dokonce pod povolenou hranici pro pitnou vodu. V reálných systémech by

ovšem byly přítomny i jiné soli, které by mohly průběh separace a výsledky významně ovlivnit. Další experimenty by tedy bylo vhodné provést s různými koncentracemi, případně připravit roztok více solí, který by lépe simuloval například odpadní vodu.

POUŽITÁ LITERATURA

1. TANAKA, Yoshinobu, 2015. Electrodialysis [online]. 2015. B.m.: Elsevier. Dostupné z: doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384746-1.00006-9>
2. NOVÁK, Luboš, ed. Elektromembránové procesy. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014. ISBN 978-80-7080-865-8.
3. PALATÝ, Zdeněk a Bohumil BERNAUER. Membránové procesy. V Praze: Vysoká škola chemicko-technologická, 2012. ISBN 978-80-7080-808-5.
4. VAN DER BRUGGEN, Bart, 2018. Ion-exchange membrane systems—Electrodialysis and other electromembrane processes [online]. 2018. B.m.: Elsevier. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813483-2.00007-1>
5. JELÍNEK, Luděk. Desalinační a separační metody v úpravě vody. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008. ISBN 978-80-7080-705-7.
6. TANAKA, Y., 2007. Chapter 1 Electrodialysis [online]. 2007. B.m.: Elsevier. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0927-5193\(07\)12015-5](https://doi.org/10.1016/S0927-5193(07)12015-5)
7. XU, T, 2005. Ion exchange membranes: State of their development and perspective [online]. 15. říjen 2005. B.m.: Elsevier BV. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.05.002>
8. STRATHMANN, Heiner, Andrej GRABOWSKI a Gerhart EIGENBERGER, 2013. Ion-Exchange Membranes in the Chemical Process Industry [online]. 3. duben 2013. B.m.: American Chemical Society (ACS). Dostupné z: [dx.doi.org/10.1021/ie4002102](https://doi.org/10.1021/ie4002102)
9. PÄRNAMÄE, R., S. MAREEV, V. NIKONENKO, S. MELNIKOV, N. SHELDESHOV, V. ZABOLOTSKII, H.V.M. HAMELERS a M. TEDESCO, 2021. Bipolar membranes: A review on principles, latest developments, and applications [online]. leden 2021. B.m.: Elsevier BV. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118538>
10. JIANG, Shanxue, Haishu SUN, Huijiao WANG, Bradley P. LADEWIG a Zhiliang YAO, 2021. A comprehensive review on the synthesis and applications of ion exchange membranes [online]. listopad 2021. B.m.: Elsevier BV. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130817>
11. YASUKAWA, Masahiro, Tasuma SUZUKI a Mitsuru HIGA, 2018. Salinity Gradient Processes [online]. 2018. B.m.: Elsevier. Dostupné z: doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63961-5.00001-8>

12. AL-AMSHAWEE, Sajjad, Mohd Yusri Bin Mohd YUNUS, Abdul Aziz Mohd AZODDEIN, David Geraint HASSELL, Ihsan Habib DAKHIL a Hassimi Abu HASAN, 2020. Electrodialysis desalination for water and wastewater: A review [online]. leden 2020. B.m.: Elsevier BV. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122231>
13. CHEN, Qing, Yuan-Yuan LIU, Chang XUE, Yu-Ling YANG a Wei-Ming ZHANG, 2015. Energy self-sufficient desalination stack as a potential fresh water supply on small islands [online]. březen 2015. B.m.: Elsevier BV. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.12.010>
14. MIR, Namra a Yusuf BICER, 2021. Integration of electrodialysis with renewable energy sources for sustainable freshwater production: A review [online]. červenec 2021. B.m.: Elsevier BV. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112496>
15. ARANA JUVE, Jan-Max, Frederick Munk S. CHRISTENSEN, Yong WANG a Zongsu WEI, 2022. Electrodialysis for metal removal and recovery: A review [online]. květen 2022. B.m.: Elsevier BV. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134857>
16. FIDALEO, Marcello a Mauro MORESI, 2006. Electrodialysis Applications in The Food Industry [online]. 2006. B.m.: Elsevier. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S1043-4526\(06\)51005-8](https://doi.org/10.1016/S1043-4526(06)51005-8)
17. GURRERI, Luigi, Andrea CIPOLLINA, Alessandro TAMBURINI a Giorgio MICALE, 2020. Electrodialysis for wastewater treatment—Part I: Fundamentals and municipal effluents [online]. 2020. B.m.: Elsevier. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816823-3.00007-1>
18. Odpadní voda a její cesta – Hospodař [online]. Dostupné z: <https://h2ospodar.cz/o-nas/cesta-pitne-vody/>
19. GURRERI, Luigi, Andrea CIPOLLINA, Alessandro TAMBURINI a Giorgio MICALE, 2020. Electrodialysis for wastewater treatment—Part I: Fundamentals and municipal effluents [online]. 2020. B.m.: Elsevier. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816823-3.00007-1>
20. ALLISON, Robert P., 1995. Electrodialysis reversal in water reuse applications [online]. listopad 1995. B.m.: Elsevier BV. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0011-9164\(95\)00082-8](https://doi.org/10.1016/0011-9164(95)00082-8)
21. ZHANG, Yang, Luc PINOY, Boudewijn MEESSCHAERT a Bart VAN DER BRUGGEN, 2013. A Natural Driven Membrane Process for Brackish and Wastewater Treatment: Photovoltaic Powered ED and FO Hybrid System [online]. 4. září 2013. B.m.: American Chemical Society (ACS). Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es402534m>
22. KIM, Jong-Oh, Jong-Tae JUNG a Jinwook CHUNG, 2007. Treatment performance of metal membrane microfiltration and electrodialysis

- integrated system for wastewater reclamation [online]. leden 2007. B.m.: Elsevier BV. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.12.073>
23. DESMIDT, Evelyn, Karel GHYSELBRECHT, Yang ZHANG, Luc PINOY, Bart VAN DER BRUGGEN, Willy VERSTRAETE, Korneel RABAEY a Boudewijn MEESSCHAERT, 2014. Global Phosphorus Scarcity and Full-Scale P-Recovery Techniques: A Review [online]. 4. listopad 2014. B.m.: Informa UK Limited. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.866531>
24. WARD, Andrew J., Kimmo AROLA, Emma THOMPSON BREWSTER, Chirag M. MEHTA a Damien J. BATSTONE, 2018. Nutrient recovery from wastewater through pilot scale electro dialysis [online]. květen 2018. B.m.: Elsevier BV. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.02.021>
25. TAO, Bing, Pearl PASSANHA, Philemon KUMI, Victoria WILSON, Dean JONES a Sandra ESTEVES, 2016. Recovery and concentration of thermally hydrolysed waste activated sludge derived volatile fatty acids and nutrients by microfiltration, electro dialysis and struvite precipitation for polyhydroxyalkanoates production [online]. červenec 2016. B.m.: Elsevier BV. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.036>
26. PRONK, W., S. ZULEEG, J. LIENERT, B. ESCHER, M. KOLLER, A. BERNER, G. KOCH a M. BOLLER, 2007. Pilot experiments with electro dialysis and ozonation for the production of a fertiliser from urine [online]. 1. září 2007. B.m.: IWA Publishing. Dostupné z: <https://doi.org/10.2166/wst.2007.575>
27. DE PAEPE, Jolien, Ralph E.F. LINDEBOOM, Marjolein VANOPPEN, Kim DE PAEPE, Dries DEMEY, Wout COESSENS, Brigitte LAMAZE, Arne R.D. VERLIEFDE, Peter CLAUWAERT a Siegfried E. VLAEMINCK, 2018. Refinery and concentration of nutrients from urine with electro dialysis enabled by upstream precipitation and nitrification [online]. listopad 2018. B.m.: Elsevier BV. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.07.016>
28. GURRERI, Luigi, Andrea CIPOLLINA, Alessandro TAMBURINI a Giorgio MICALE, 2020. Electro dialysis for wastewater treatment—Part II: Industrial effluents [online]. 2020. B.m.: Elsevier. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816823-3.00008-3>
29. SCARAZZATO, T., Z. PANOSSIAN, J.A.S. TENÓRIO, V. PÉREZ-HERRANZ a D.C.R. ESPINOSA, 2018. Water reclamation and chemicals recovery from a novel cyanide-free copper plating bath using electro dialysis membrane process [online]. červen 2018. B.m.: Elsevier BV. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.01.005>

30. GHERASIM, Cristina-Veronica, Jan KŘIVČÍK a Petr MIKULÁŠEK, 2014. Investigation of batch electro dialysis process for removal of lead ions from aqueous solutions [online]. listopad 2014. B.m.: Elsevier BV. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.094>
31. MANI, K.N., F.P. CHLANDA a C.H. BYSZEWSKI, 1988. Aquatech membrane technology for recovery of acid/base values for salt streams [online]. březen 1988. B.m.: Elsevier BV. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0011-9164\(88\)80051-1](https://doi.org/10.1016/0011-9164(88)80051-1)
32. NAGASHIO, D., I. TSUDA, T. MAYAHASHI, K. MICHISHITA a T. HANAMOTO, 2010. Development of sustainable operational technologies of the water treatment plant for stable water supply [online]. září 2010. B.m.: IWA Publishing. Dostupné z: <https://doi.org/10.2166/aqua.2010.004>
33. PERAKI, Maria, Ehsan GHAZANFARI, George F. PINDER a Thalia L. HARRINGTON, 2016. Electrodialysis: An application for the environmental protection in shale-gas extraction [online]. březen 2016. B.m.: Elsevier BV. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.01.040>
34. ACHTERBERG, E, 1999. Impact of Los Frailes mine spill on riverine, estuarine and coastal waters in southern Spain [online]. listopad 1999. B.m.: Elsevier BV. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00282-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00282-1)
35. BISSELINK, Roel, Wim DE SCHEPPER, Jorg TRAMPÉ, Wilbert VAN DEN BROEK, Ingrid PINEL, Anastassiya KRUTKO a Niels GROOT, 2016. Mild desalination demo pilot: New normalization approach to effectively evaluate electro dialysis reversal technology [online]. červen 2016. B.m.: Elsevier BV. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.wri.2016.03.003>
36. SADRZADEH, Mohtada a Toraj MOHAMMADI, 2008. Sea water desalination using electro dialysis [online]. březen 2008. B.m.: Elsevier BV. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.103>
37. MIR, Namra a Yusuf BICER, 2021. Thermodynamic modeling of a combined photo-electro dialysis-chloralkali system for sustainable desalination [online]. únor 2021. B.m.: Elsevier BV. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114822>
38. RHEINLÄNDER, Jürgen a Dieter GEYER, 2009. Photovoltaic Reverse Osmosis and Electro dialysis [online]. 2009. B.m.: Springer Berlin Heidelberg. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-3-642-01150-4_8
39. HE, Wei, Susan AMROSE, Natasha C. WRIGHT, Tonio BUONASSISI, Ian M. PETERS a Amos G. WINTER V, 2020. Field demonstration of a cost-optimized solar powered electro dialysis reversal desalination system

- in rural India [online]. únor 2020. B.m.: Elsevier BV. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.114217>
40. VEZA, JoséM., Baltasar PEÑATE a Fernando CASTELLANO, 2004. Electro dialysis desalination designed for off-grid wind energy [online]. leden 2004. B.m.: Elsevier BV. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(04\)90024-0](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(04)90024-0)