

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2022

Stefan Krivokapa

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Elektrodialýza - principy a aplikace

Bakalářská práce

2022

Stefan Krivokapa

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Stefan Krivokapa**
Osobní číslo: **C19436**
Studijní program: **B2829 Anorganické a polymerní materiály**
Studijní obor: **Anorganické materiály**
Téma práce: **Elektrodialýza – principy a aplikace**
Zadávající katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši na oblast elektrodialýzy. Vysvětlete principy procesu, jeho výhody a omezení. Popište typy membrán a zařízení, používané při elektrodialýze.
2. Zpracujte přehled aplikací elektrodialýzy v průmyslu a při ochraně životního prostředí.
3. Bakalářskou 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 bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Dle pokynů vedoucího práce.

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

Datum zadání bakalářské práce: **26. února 2021**

Termín odevzdání bakalářské práce: **2. června 2021**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 25. února 2021

Prohlašuji:

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

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

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

V Pardubicích dne 27. 6. 2022

Stefan Krivokapa v. r.

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce doc. Ing. Petru Dolečkovi, CSc. za velkou ochotu a trpělivost, vstřícnost, poskytnutou literaturu a připomínky k mé bakalářské práci. Dále bych také poděkoval své rodině za podporu během studia a při psaní této práce.

ANOTACE

Tato bakalářská práce je zaměřena na vypracování literární rešerše na oblast elektrodialýzy. V první části práce je popsán základní princip elektrodialýzy, různé varianty toho procesu, ion výměnné membrány a používaná zařízení. Druhá část práce je věnována aplikacím elektrodialýzy v průmyslu a při ochraně životního prostředí.

KLÍČOVÁ SLOVA

elektrodialýza, ion výměnné membrány, elektrodeionizace, demineralizace

TITLE

Electrodialysis – principles and applications

ANNOTATION

This bachelor thesis is focused on the literature review in the field of electrodialysis. The first part describes the basic principle of electrodialysis, various variants of the process, ion exchange membranes and used equipment. The second part of the work is devoted to the applications of electrodialysis in industry and environmental protection.

KEYWORDS

Electrodialysis, ion exchange membranes, electrodeionization, demineralization

OBSAH

SEZNAM ILUSTRACÍ	9
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK	10
ÚVOD	12
1 Elektrodialýza – princip a varianty	13
1.1 Elektrodialýza (ED), Elektrodialýza s reverzací polarity elektrod (EDR)	13
1.2 Elektrodeionizace (EDI), Kontinuální elektrodeionizace (CEDI)	14
1.3 Kapacitní deionizace (CDI), Membránová kapacitní deionizace (MCDI)	15
1.4 Elektrodialýza pro iontovou záměnu	16
1.5 Elektrodialýza s bipolárními membránami (EDBM).....	16
2 Iontově selektivní membrány.....	18
2.1 Homogenní kationtově a aniontově selektivní membrány	22
2.2 Heterogenní iontově selektivní membrány	26
2.3 Bipolární membrány	26
2.4 Amfoterní membrány.....	27
2.5 Mozaikové membrány	28
3 Zařízení používané při elektrodialýze.....	29
3.1 Modul elektrodialýzy	29
3.2 Předúprava roztoku	31
3.3 Čerpadla a potrubí.....	31
3.4 Zdroj stejnosměrného napětí a řídicí systém	32
3.5 Provoz elektrodialyzačních zařízení	32
4 Aplikace elektrodialýzy	33
4.1 Odsolování vod	33
4.2 Výroba soli a zkoncentrování solanky	37
4.3 Příprava ultračisté vody	37

4.4 Odstraňování a recyklace kovů.....	39
4.5 Použití v mlékárenství	40
4.6 Použití ve vinařství a ovocnářství.....	42
4.7 Použití v cukrovarnickém průmyslu	43
4.8 Čištění glykolů a glycerolu	44
4.9 Použití elektrodialýzy s bipolární membránou (EDBM) ve výrobě kyselin a louhů.....	45
ZÁVĚR	47
POUŽITÁ LITERATURA	48

SEZNAM ILUSTRACÍ

Obrázek 1: Princip elektrodialýzy	13
Obrázek 2: Schéma elektrodeionizace	14
Obrázek 3: Elektrodialýza pro podvojnou záměnu – metatézi	16
Obrázek 4: a) Bipolární membrána jako zdroj H^+ a OH^- iontů b) Bipolární membrána– obráčené zapojení	17
Obrázek 5: Syntéza Nafionu	24
Obrázek 6: Kapacita desalinačních zařízení podle technologie.....	34
Obrázek 7: Spotřeba elektrické energie v závislosti na stupni odsolení.....	34
Obrázek 8: Největší odsolovací stanice využívající EDR	35
Obrázek 9: Schéma technologie RO a EDI pro přípravu ultračisté vody pro polovodičový průmysl	38
Obrázek 10: Demineralizace syrovátky pomocí elektrodialýzy (výrobce zařízení Mega a.s.)	41
Obrázek 11: ED zařízení pro stabilizaci vína (výrobce Oenodia)	42
Obrázek 12: Roztok glykolu v různých fázích zpracování.....	44

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

AEM	aniontově selektivní membrána
BM	bipolární membrána
BSK	biochemická spotřeba kyslíku
CAPEX	capital expenditures
CDI	kapacitní deionizace
CEDI	kontinuální elektrodeionizace
CEM	kationtově selektivní membrána
CIP	clean in place
DVB	divinylbenzen
ED	elektrodialýza
EDBM	elektrodialýza s bipolárními membránami
EDI	elektrodeionizace
EDM	elektrodialýza pro metatézi
EDR	elektrodialýza s reverzací polarity elektrod
EDTA	kyselina ethylendiamintetraoctová
CHSK	chemická spotřeba kyslíku
IEM	iontově selektivní membrána
MCDI	membránová kapacitní deionizace
MEG	monoethylenglykol
NF	nanofiltrace
OPEX	operating expenses

PE	polyethylen
PEEK	polyetereterketon
PES	polyetersulfon
PG	monopropylenglykol
PLC	programmable logic controller
PP	polypropylen
PPSU	polyphenylsulfon
PSU	polysulfon
PTFE	polytetrafluorethylen
PVC	polyvinylchlorid
PVED	photovoltaic electro dialysis
RED	reverzní elektrodialýza
RO	reverzní osmoza
SED	selektrodialýza
sPEEK	sulfonated poly etereter keton
SWEDI	spiral wound EDI
TDS	total dissolved solids
UF	ultrafiltrace
WPC	syrovátkový proteinový koncentrát
ZLD	zero liquid discharge

ÚVOD

Dnešní svět čelí mnoha výzvám, jako jsou populační růst, globální oteplování, rostoucí ceny energií, znečištění životního prostředí, a proto se udržitelný rozvoj stává prioritou. Membránové technologie mohou významně přispět k dosažení udržitelného rozvoje, a to nižší spotřebou energie, vysokou selektivitou, jednoduchostí apod. Vlastním specifickým elektrodiálýzy je, že na rozdíl od jiných membránových procesů jako jsou mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace nebo reverzní osmóza, hnací silou není tlakový rozdíl mezi oběma stranami membrány, ale rozdíl elektrických potenciálů.

První kroky ke dnešní elektrodiálýze byly udělány už koncem 19. století popisem samotného procesu a definicí membránového potenciálu. V době před druhou světovou válkou byly zkoušeny membrány různého původu, ale k širšímu uplatnění elektrodiálýzy nedošlo. Teprve s příchodem iontově selektivních membrán z polymerů v poválečných rocích se elektrodiálýza stala průmyslově využívaným procesem. V sedmdesátých letech minulého století dochází k dalším inovacím, jako jsou elektrodiálýza s reverzací polarity elektrod, vysoce odolné membrány z perfluorovaných polymerů, bipolární membrány a elektrodeionizace. Od té doby výzkum v oblasti elektrodiálýzy pokračoval dál, především směrem k zvýšení energetické účinnosti procesu, zvýšení spolehlivosti a rozšíření aplikačních možností.

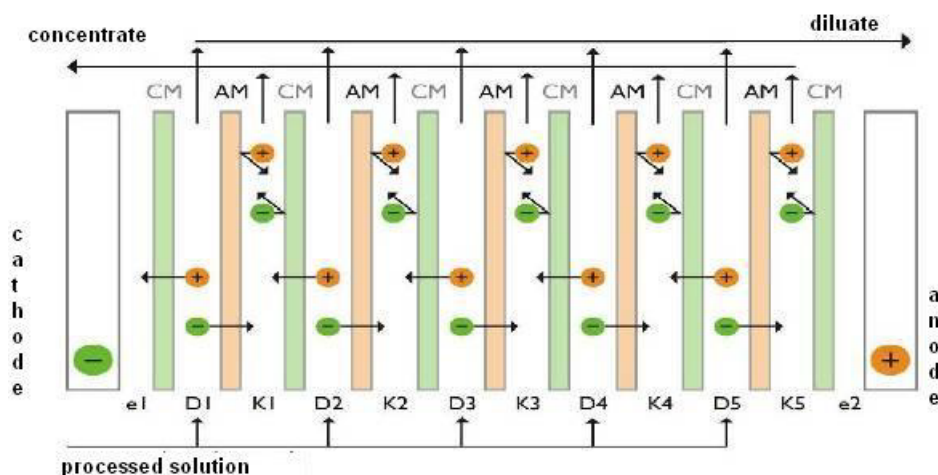
Bakalářská práce je rozdělena do čtyř kapitol rešeršního charakteru. V první kapitole je popsán princip a základní uspořádání elektrodiálýzy, a potom jsou popsány i jiné varianty tohoto procesu. Druhá kapitola se zabývá iontově selektivními membránami jako klíčovým prvkem technologie elektrodiálýzy. Třetí kapitola je věnována samotným zařízením pro elektrodiálýzu a jejímu provozu. Ve čtvrté kapitole jsou popsány některé aplikace elektrodiálýzy v průmyslu a při ochraně životního prostředí. Je nutné zmínit, že pojem elektrodiálýza je v práci používán poněkud volně, ve většině případů zahrnuje všechny varianty procesu, ale v některých případech zahrnuje pouze základní uspořádání elektrodiálýzy, což lze rozlišit podle kontextu.

1 Elektrodialýza – princip a varianty

Elektrodialýza je membránový separační proces využívající pohyb elektricky nabitých částic v elektrickém poli a iontově selektivní membrány. Ze základního uspořádání bylo vyvinuto více příbuzných separačních a syntézních metod lišících se v druhu a pořadí iontově selektivních membrán a v počtu a charakteru protékajících proudů.

1.1 Elektrodialýza (ED), Elektrodialýza s reverzací polarity elektrod (EDR)

Mezi opačně nabitými elektrodami vzniká elektrické pole. Kladně nabitě částice (kationty) se budou pohybovat k záporně nabitě elektrodě (katodě), záporně nabitě částice (anionty) se budou pohybovat ke kladně nabitě elektrodě (anodě). Na své dráze se budou potkávat s aniontově selektivními (AEM) a kationtově selektivními membránami (CEM). Vhodným uspořádáním elektrod a aniontově a kationtově selektivních membrán lze docílit v některých komorách zmenšení koncentrace iontů (diluátové komory), v jiných naopak zvětšení jejich koncentrace (koncentrátové komory). Toto je základní princip elektrodializační separace látek.



Obrázek 1: Princip elektrodialýzy [1]

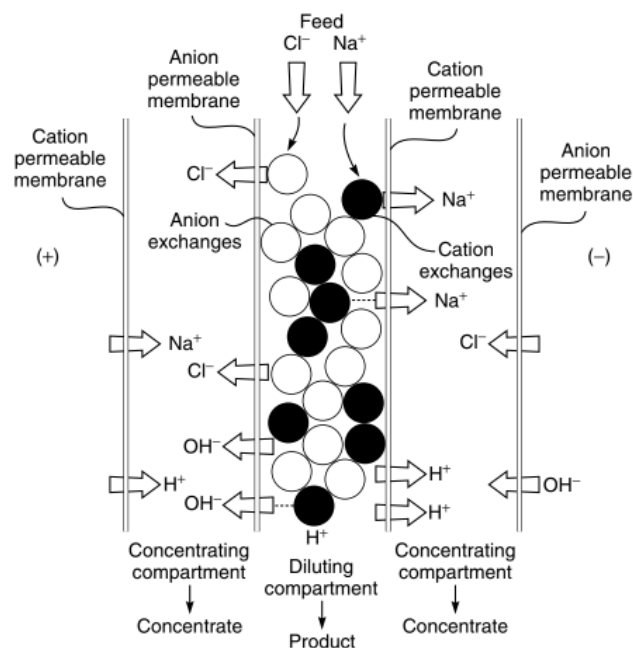
Katexová membrána, koncentrátová komora, anexová membrána a diluátová komora tvoří membránový pár. Toto je základní stavební prvek elektrodialýzeru, od kterého závisí kapacita a může se opakovat až 1000krát za sebou. Elektrodialýzer může mít i více než jeden hydraulický a elektrický stupeň. Počet hydraulických stupňů je vždycky roven nebo větší

počtu elektrických stupňů. Elektrodivý prostor je oddělený – na elektrodách dochází ke vzniku plynů (H_2 , O_2) a změně pH (elektrodivé reakce). [2]

V případě elektrodialýzy s reverzací polarity elektrod (EDR) v určitých časových intervalech dochází k výměně polarity elektrod. Takovým způsobem lze minimalizovat riziko scalingu (usazování anorganických látek), ale přibývá problém nevyhovující kvality produktu nějaký čas po výměně polarity elektrod. Tento produkt se vypouští do odpadu nebo se vrací na začátek a zase prochází elektrodialyzérem.[2]

1.2 Elektrodeionizace (EDI), Kontinuální elektrodeionizace (CEDI)

Velmi významným omezením elektrodialýzy jsou nároky na vodivost diluátu. Celá řada průmyslových odvětví si vyžaduje velmi čistou vodu v technologickém procesu nebo jí i samotný výrobek obsahuje. Značné množství velmi čisté vody se spotřebuje v polovodičovém, farmaceutickém a energetickém průmyslu. Tradičním postupem hluboké deionizace vody jsou ionexové technologie. Elektrodeionizace nebo kontinuální elektrodeionizace je hybridní technologie kombinující klasické elektrodialýzní uspořádání s ionexovou výplní v diluátové komoře. Některé konstrukce využívají ionexovou náplň i v koncentrátové komoře a elektrodovém prostoru. Na rozdíl od ED, kde k iontové výměně dochází pouze na povrchu membrán, u elektrodeionizace jsou výměnou plochou i bipolární rozhraní částic anionu a kationu.[2]



Obrázek 2: Schéma elektrodeionizace [3]

Pokud je použité napětí větší než 0,83 V může docházet ke štěpení vody na H^+ a OH^- ionty, díky čemuž se ionexová náplň může kontinuálně regenerovat[2]. Mechanismus štěpení vody je[2]:



Velkou výhodou elektrodeionizace je, že se ionexová náplň kontinuálně regeneruje, čímž odpadá nebezpečí manipulace s toxickými látkami při chemickém regenerování náplní. V případě požadavku na kontinuální produkci místo dvou zařízení lze použít pouze jedno. Další výhodou je, že lze také odstraňovat neutrální částice (CO_2 , H_3BO_3 , SiO_2 , NH_3) jejich převedením na konjugovanou formu. Moduly s náplní typu mixed-bed byly historicky realizovány jako první a jsou označovány také jako *thin-cell*. S rostoucí šířkou modulu klesá pravděpodobnost existence cesty napříč modulem přes stejně nabitý ionex, a proto je šířka omezena na 2-3 mm. Existují také moduly s vrstevnatým ložem, ve kterých jednotlivé ionexy tvoří oddělené vrstvy. V každé vrstvě dochází k separaci pouze odpovídajícího protiontu. Protože ke štěpení vody dochází na rozhraní ionex-iontově selektivní membrána, aby se ionex regeneroval, je šířka modulu omezená na 8 až 12 mm. Takové moduly se často označují jako *thick-cell*. Konstrukčně mohou být oba typy modulu vyřešeny jako deskový nebo spirálově vinutý modul. [2]

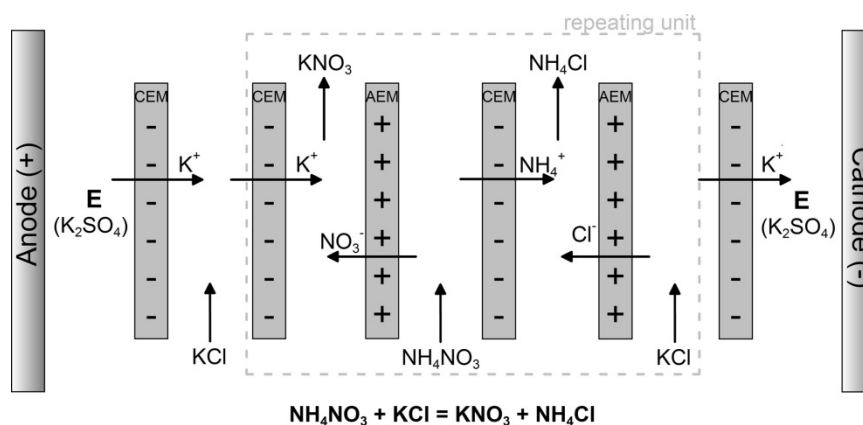
1.3 Kapacitní deionizace (CDI), Membránová kapacitní deionizace (MCDI)

Princip práce těchto zařízení spočívá v adsorpci iontu na odpovídající elektrodě. Po využití adsorpční kapacity se elektrody musí regenerovat – vypnutím proudu nebo reverzací polarity elektrod. Během desorpce zařízení produkuje koncentrát, který lze využít k získávání např. těžkých kovů. Jako materiál pro elektrody se často používá porézní uhlík kvůli vysoké adsorpční kapacitě a chemické odolnosti. Současně s adsorpcí proti-iontu dochází i k desorpci ko-iontu, což snižuje adsorpční kapacitu. Aby se tomuto jevu předešlo, byly před elektrody umístěny odpovídající iontově selektivní membrány, které zabraňují odchodu ko-iontu. Toto uspořádání je známé jako membránová kapacitní deionizace (MCDI). [2]

1.4 Elektrodialýza pro iontovou záměnu

Kromě klasických elektrodiálýz byla realizovaná zařízení, která využívají stejné základní prvky (elektrody, kationtové a aniontové selektivní membrány), ale v jiném pořadí. Taková zařízení kromě koncentrování a ředění roztoků mohou poskytovat i produkty chemicky odlišné od vstupujících látek. Pokud zařízení obsahuje pouze iontově selektivní membrány jednoho typu, může fungovat jako kontinuální iontový měnič. Nejznámější příklady takových zařízení jsou zařízení pro odkyselení šťávy a změkčování vody. [2]

Elektrodialýza pro podvojnou záměnu – metatézi (EDM) je variace procesu elektrodialýzy kde jsou dva nebo více vstupních toků a vnitřní uspořádání zařízení takové, že umožňuje výměnu aniontové nebo kationtové části molekul ve vstupujících proudech. Produkt 1 je tvořen kationtovou částí vstupujícího proudu 1 a aniontovou částí vstupujícího proudu 2, produkt 2 je tvořen kationtovou částí vstupujícího proudu 2 a aniontovou částí vstupujícího proudu 1.



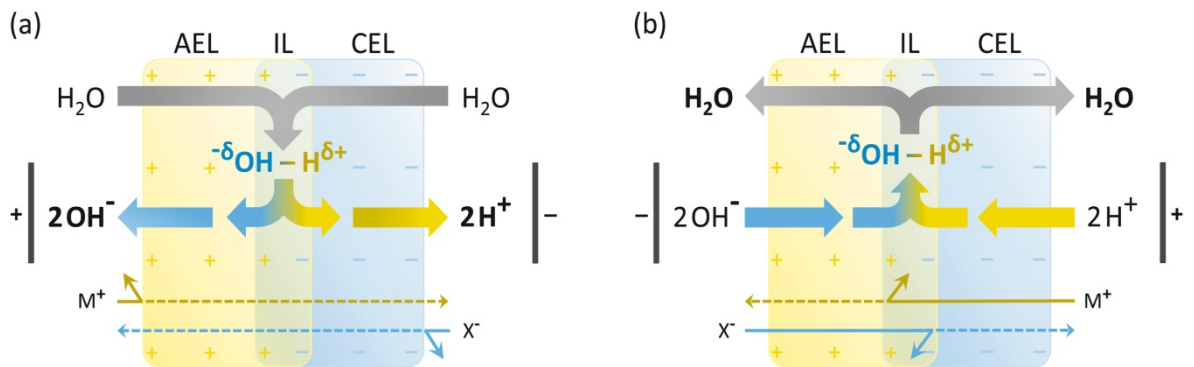
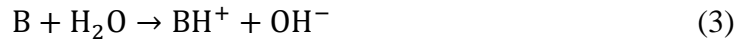
Obrázek 3: Elektrodialýza pro podvojnou záměnu – metatézi [4]

1.5 Elektrodialýza s bipolárními membránami (EDBM)

Pro elektrodialýzu s bipolárními membránami (EDBM) se používají membrány, které místo selektivní propustnosti kationtu nebo aniontu slouží jako zdroj H⁺ a OH⁻ iontu. Bipolární membrána je vytvořena kationtově a aniontově selektivní membránou a úzkým hydrofilním rozhraním mezi nimi. Existují dvě teorie, které popisují štěpení vody pomocí bipolární membrány. První se snaží tento fenomén vysvětlit pomocí Wienova efektu: v silném elektrickém poli se zvyšuje stupeň disociace elektrolytu a mobilita iontu. Touto teorií lze

vysvětlit skutečnost, že k disociaci vody dochází pouze nad určitým napětím. Druhá teorie popisuje disociaci vody jako dvoustupňovou protonační-deprotonační reakci. [5]

Protonační-deprotonační reakci lze zapsat následujícím způsobem[5]:



Obrázek 4: a) Bipolární membrána jako zdroj H^+ a OH^- iontů b) Bipolární membrána–obrácené zapojení [5]

Elektrodialýza s bipolárními membránami se nejčastěji používá pro výrobu kyselin a hydroxidů z jejich solí. Pokud se bipolární membrána otočí a kationtové selektivní část bude orientovaná ke katodě, místo výroby hydroxidů a kyselin bude docházet k jejich neutralizaci. H^+ a OH^- ionty budou migrovat z roztoku přes membrány a rekombinací budou poskytovat vodu. [5]

2 Iontově selektivní membrány

Membrána je tenká přepážka, která odděluje koncentrát a diluát, nebo toky s různými produkty v případě EDBM a která může selektivně propouštět kationty nebo anionty. IEM jsou schopny selektivně propouštět kationty (CEM), anebo anionty (AEM). IEM jsou klíčovým prvkem elektrodialyzačního zařízení. Materiál, z kterého se vyrábějí membrány, se vybírá na základě požadovaných vlastností (rozmezí teplot a pH, v kterém membrána má pracovat, namáhání, cena, odolnost k foulingu a scalingu). Membrány je možné rozdělit na membrány vyrobené z přirozeného a syntetického materiálu. Z materiálu rostlinného, živočišného nebo původem z mikrobiologické biomasy je možné vyrobit membrány funkcionalizací základního biopolymeru. I přes lehkou dostupnost takových materiálů, takové membrány jsou nevhodné kvůli nízké chemické a teplotní odolnosti a náchylnosti k napadení mikroorganismy. Syntetické membrány mohou být anorganické nebo organické. Anorganické membrány by mohly nabídnout vyšší pracovní teploty a chemickou odolnost, ale i přes intenzivní výzkum technologické překážky u elektrodialýzy nebyly překonány. [6]

Organicko-anorganické (hybridní) membrány jsou určeny především pro speciální aplikace. Vlastnosti připraveného materiálu se výrazně liší od vlastností výchozích složek. Anorganické složky přinášejí mechanickou a tepelnou odolnost a nové elektrické a mechanické vlastnosti [7]. Díky organickým složkám membrána zachovává flexibilitu a dobrou zpracovatelnost. Hybridní membrány je možné připravit rozptýlením anorganických částic v organické matici, ale mnohem lepších výsledků lze dosáhnout použitím metod, které vedou k hybridním strukturám na molekulové úrovni. Jednou z nejpoužívanějších takových metod je sol-gel, při které dochází k vazbě silanových činidel na skelet oxidu křemičitého. Protože ostatní typy membrán nenašly širší uplatnění v elektrodialýze, důraz bude v této práci kladen na IEM, jejichž základem jsou syntetické polymerní materiály. [8]

Membrána je obvykle vytvořená z polymeru, který je funkcionalizovaný kyselou nebo bazickou funkční skupinou a má schopnost iontové výměny (schopnost předávat ionty roztoku spolu s přijímáním ekvivalentního množství iontů z roztoku, při zachování bilance celkového náboje). Této vlastnosti se využívá jen výjimečně, primárně se využívá schopnost preferenčně propouštět anionty nebo kationty. Kationtově selektivní membrány mají na

základním polymeru kovalentně vázané skupiny kyselého charakteru, jako jsou SO_3^- , COO^- , PO_3^{2-} , PO_3H^- , AsO_3^{2-} , $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$. Skupiny SO_3^- jsou disociovány v rozsahu pH od 0 do 14, COO^- nejsou disociované, pokud je pH nižší než 3, což se musí brát v úvahu během výběru membrán pro zařízení [2]. Pro aniontově selektivní membrány je počet vhodných skupin, které lze použít pro funkcionalizaci značně menší. V úvahu přicházejí ammoniové soli (pouze kvarterní soli disociují v široké oblasti hodnot pH), fosfoniové (PH_4^+) a sulfoniové soli (R_3S^+) [2]. Tyto soli jsou velmi citlivé na bazické prostředí a zvýšenou teplotu, zvláště fosfoniové a sulfoniové soli. Ve většině aniontově selektivních membrán se používá kvarterní ammoniová skupina RNH_4^+ , v kationtově selektivních membránách nejvíce se používají sulfo a karboxy skupiny. Funkční skupiny se do polymeru zavádějí ještě před výrobou samotné membrány, nebo se funkcionalizuje až vyrobená membrána. V literatuře je popsáno více způsobů funkcionalizace základního polymeru. [2]

Monovalentně selektivní membrány umožňují průchod pouze jednomocným iontům, dvojmocné jsou vyloučeny. Existují dva mechanismy, na základě kterých fungují monovalentně selektivní membrány. První je vylučování na základě velikostí – na povrchu membrány se nachází vrstva velmi zesíťovaného materiálu, která zabraňuje průchodu velkým bivalentním iontům. Druhým mechanismem je pokrytí membrány opačně nabitou vrstvou (CEM kladná vrstva, AEM záporná vrstva). Bivalentní a multivalentní ionty jsou odpuzovány více než monovalentní ionty. Tento princip je ještě efektivnější, pokud se použije vícevrstevná sendvičová struktura (layer-by-layer). [9]

V membráně vždy musí platit podmínka elektroneutality, proto se koncentrace proti-iontů (ionty opačného náboje, než mají vázané funkční skupiny) bude rovnat koncentraci funkčních skupin. Pokud je koncentrace funkčních skupin v membráně mnohem vyšší než koncentrace elektrolytu v roztoku, ko-ionty (ionty stejného náboje jako mají vázané funkční skupiny) budou téměř vyloučeny z membrány. Při styku membrány a roztoku dochází k ustavení rovnováhy mezi roztokem a membránou. Tento jev se nazývá Donnanova exkluze a je důvodem selektivní propustnosti membrány pro anionty nebo kationty. Protože koncentrace proti-iontu bude různá v roztoku a v membráně, po ustavení rovnováhy dochází ke vzniku Donnanova potenciálu na rozhraní roztok/membrána. Obecně na opačných stranách membrány budou Donnanovy potenciály E_1 a E_2 , což znamená, že napříč membránou vznikne difuzní potenciál E_{dif} . Celkový potenciál membrány tedy bude tvořen 3 složkami[8]:

$$E_{celk} = E_1 + E_{dif} + E_2 \quad (7)$$

Samotná membrána se může považovat za (tuhý) elektrolyt. Mechanismy přenosu hmoty, které platí v elektrolytech (Nernstová rovnice) budou platit i v membránách, jenom význam různých procesů bude jiný. V kapalinách dominuje difuze (která způsobuje pohyb všech částic, bez ohledu na to, jestli jsou nabitě nebo ne), v membránách difuze bude převažovat pouze při malé proudové zátěži. [2] [8]

Podle Ohmova zákona při zvyšování napětí dochází k lineárnímu zvyšování proudu (samozřejmě pokud je odpor konstantní). Takovým způsobem by bylo možné zvyšováním napětí do takových hodnot, které vydrží samotné zařízení zvyšovat i proud iontů skrz membránu. V praxi se však proud na začátku zvyšuje lineárně se zvyšováním napětí a po dosažení určité hodnoty proudu další zvyšování napětí nebude mít vliv na velikost proudu. Tato hodnota proudu se označuje jako limitní proud. Pokud vyloučíme možnost, že dochází k celkovému odsolení diluátu, příčinou je lokální vyčerpání nosičů náboje. Do takového vyčerpání dochází v nehybné vrstvě diluátu na povrchu membrány, v které prakticky nedochází k míchání s turbulentním tokem dále od membrány. To znamená, že transport iontu z turbulentního toku bude probíhat pouze difuzí (bez promíchávání) a proto se tato vrstva nazývá difuzní vrstva. Po dosáhnutí limitního proudu tok iontu do difuzní vrstvy se vyrovná toku z vrstvy a další zvyšování napětí bude způsobovat nežádoucí děje, jako jsou transport ko-iontů skrz membránu a disociace vody. Koncentrační polarizace je proto jev, který zásadně

bude omezovat charakteristiky elektrodialyzačního zařízení. Hodnotu limitního proudu je možné vypočítat podle následující rovnice[3]:

$$I_{\text{lim}} = \frac{D^+Fc^+}{\delta(1-t^+)} \quad (8)$$

Poznámka: Tato rovnice je uvedena ve tvaru pro výpočet s kationty.

U reálných zařízení rozložení difuzní vrstvy není homogenní na povrchu membrány, a proto tato rovnice dává pouze střední hodnotu limitního proudu. Výrobci elektrodialyzačních zařízení se snaží různými konstrukcemi komor zvýšit promíchávání a snížit tloušťku difuzní vrstvi, kterou ale nejde úplně odstranit. Také je možné zvýšit rychlost proudění kapaliny skrz komoru, přičemž se musí použít silnějších čerpadel. Při navrhování ED zařízení se tedy vždycky musí najít kompromis mezi limitním proudem a zvýšenou spotřebou elektřiny silnějšími čerpadly. V případě vícestupňového odsolování každý následující stupeň bude pracovat při nižším proudu, protože se koncentrace soli snižuje v každém stupni. V praxi ED zařízení pracují při proudu, který je značně nižší, než teoretický limitní proud vypočtený pomocí rovnice (8). [3]

S postupem provozního času dochází k foulingu a zhoršení výkonu membrán. Existují 4 důvody foulingu: zanášení částicemi, anorganické látky (tzv. scaling), organické látky a mikroorganismy (tzv. biofouling). Obvykle jsou AEM náchylnější k organickému foulingu. Fouling lze zpomalit úpravou vstupního toku. Například před samotný elektrodialyzér lze zařadit filtr k odstranění částic, aktivní uhlí pro odstranění organických látek adsorpcí, zdroj UV světla pro dezinfekci a snížení biofoulingu. Jinou strategií pro vyřešení problému foulingu je periodické čištění membrán a zařízení. Čištění může být mechanické (hydraulické, pneumatické, sonifikace) nebo chemické. Čištění se může provádět *ex-situ* nebo *in-situ*. *In-situ* nebo clean-in-place (CIP) se provádí cyklickým propouštěním čisticích látek skrz elektrodialyzér. Jako čisticí látky se nejčastěji používají roztoky anorganických kyselin a louhy (HCl, H₂SO₄, NaOH). Fouling nemusí vždycky být jevem nežádoucím, jak ukázala studie [10] z roku 2019, lze ho využít pro přípravu monoselektivních membrán. [11] [12]

V klasickém svazku jsou membrány oddělené spacery, sítě polymerního materiálu, která vytváří podpůrnou konstrukci svazku. Spacery zvyšují promíchávání kapaliny ve svazku a takovým způsobem snižují riziko koncentrační polarizace. Použití síťových spacerů přináší zvýšení elektrického odporu a tlakové ztráty, a navíc jsou plochou pro růst mikroorganismů a usazování materiálu (fouling). Svazek s lepšími elektrickými vlastnostmi je možné dostat

použitím spacerů z vodivého materiálu. Ještě lepší řešení je vytvoření dělicích struktur na povrchu membrány (profilování), nebo zvlnění membrány během výroby (korugace). Profilování umožňuje větší svobodu v navrhování a optimalizaci průtokových kanálků než spacery. Profilování membrán z termoplastických polymerů lze provést kdykoliv, ale v případě membrán ze zesíťovaných polymerů se profilování provádí během výroby. [9]

Vnější membrány jsou v kontaktu s elektrodovým roztokem a v některých případech i se samotnou elektrodou. V závislosti na elektrolytu musí být odolné proti nízkému nebo vysokému pH, chloričitanům, a chlornanům. Protože jsou pouze 2 vnější membrány v svazku, cena a elektrické vlastnosti nehrají tak velkou roli jako u vnitřních membrán. Aby se zabránilo průchodu iontů z elektrodového roztoku do svazku, obvykle se jako vnější zařazují membrány s velkou permselectivitou. [9]

Rozdělení membrán na homogenní a heterogenní není zcela ostré – toto jsou pouze mezní případy. Většina membrán vykazuje heterogenitu alespoň na mikroskopické úrovni. Tedy původní rozdělení lze doplnit o interpolymerní, mikroheterogenní radiačně vroubované a membrány z blokových kopolymerů (někteří autoři uvádí i ještě víc skupin). Tyto tři přechodné skupiny membrán patří do polymerních blendů a v současnosti jsou předmětem velmi intenzivního výzkumu. Membrány, které obsahují heterogenity menší než 400 nm, jsou propustné pro světlo, pokud jsou heterogenity větší, membrána je neprůhledná. [2]

2.1 Homogenní kationtově a aniontově selektivní membrány

Homogenní membrány jsou tvořeny jedním druhem základního polymerního řetězce, který je funkcionalizovaný odpovídající funkční skupinou. Homogenní membrány mají funkční skupiny rozprostřené uniformně ve struktuře membrány, čím je větší koncentrace, tím větší bude propustnost pro ionty. Protože i botnavost membrány roste s koncentrací funkčních skupin, mechanické vlastnosti se budou zhoršovat, což znamená, že se vždycky musí najít kompromis mezi mechanickými a elektrickými vlastnostmi. Homogenní membrány obecně mají lepší elektrické vlastnosti než heterogenní, menší tloušťku, ale jsou náročnější na výrobu a mají horší mechanické vlastnosti. Podle základního materiálu lze membrány rozdělit na membrány z organických uhlíkatých polymerů, membrány z perflouovaných polymerů, membrány z anorganických materiálů a na hybridní membrány z anorganických iontově selektivních materiálů a organických polymerů. [2]

Výrobu základního materiálu pro homogenní membrány lze realizovat následujícími způsoby[13]:

- 1) Polymerizací nebo polykondenzací monomerů, z kterých alespoň jeden obsahuje kyselou nebo bazickou skupinu.
- 2) Funkcionalizací už vyrobeného polymeru.
- 3) Funkcionalizací už vyrobené membrány graftováním funkčních skupin nebo graftováním takového monomeru, který je možné následujícími reakcemi přeměnit na funkční skupinu.

Při přímé polymerizaci lze velmi jednoduše kontrolovat koncentraci a distribuci funkčních skupin. Navíc lze jednoduše kontrolovat mikrostrukturu a jiné vlastnosti membrán. V roce 1953 W. Juda a W. A. MacRae podali patent pro výrobu membrán kopolymerizací fenol sulfonové kyseliny a formaldehydu[14]. Takové membrány měly dostatečné elektrochemické vlastnosti, ale mechanické vlastnosti byly velmi špatné. Dnes nejčastějším výběrem monomerů jsou styren a divinylbenzen. Kvůli přítomnosti aromatických cyklů lze připravený kopolymer snadněji sulfonovat chlor sulfonovou kyselinou v případě CEM nebo chlormethylací a následující kvaternizací připravit AEM. Dříve pro chlormethylaci byl používán chlormethylether, ale kvůli karcinogenitě se opouští jeho využití. Jinou možností je využití např. chlormethylstyrenu nebo p-methylstyrenu. Se zvýšením stupně zesíťování se zvětšuje taky selektivita pro monovalentní ionty. [13] [15]

Zvláštní třídu membrán tvoří membrány z perfluorovaných polymerů, které zachovávají vlastnosti i při vyšších teplotách a v oxidačních podmínkách. Takové membrány mají perfluorovaný základní řetězec a boční řetězce, které jsou ukončeny ion výměnou skupinou. Důvodem vysoké chemické stability je přítomnost C-F vazby, která patří k nejsilnějším kovalentním vazbám vůbec. V nanoměřítku dochází k shlukování polárních bočních řetězců a tvoří se mikrodomény[16]. V šedesátých letech byla společností DuPont vyvíjena membrána Nafion pro použití v chlor-alkalickém procesu; dneska je velmi aktuální i její použití v palivových článkách. Membrány Nafion se vyrábějí extruzí nebo litím z roztoku. Syntéza materiálu pro extruzi může probíhat podle schématu[16]:

levnější sulfonace už vyrobeného polymeru. Potíží při zpracování PEEKu je jeho nerozpustnost v organických rozpouštědlech, rozpouští se pouze v anorganických kyselinách (používá se kyselina sírová). IEM z PEEKu mají nižší kapacitu iontové výměny než IEM z perfluorovaných polymerů, a proto je třeba zvětšit koncentraci funkčních skupin. Takovým způsobem se zvětšuje bobnavost a zhoršují mechanické vlastnosti, a proto se přidává zesilovací látka nebo se přidává polymer schopný vytvářet vodíkové vazby. [15] [17]

Membrány s blokovým kopolymerem obsahují dva různé polymery, z kterých na pouze jeden jsou navázány odpovídající funkční skupiny, druhy je inertní. Protože se polymery chemicky značně liší, mají tendenci k shlukování a tvoření domén. Jelikož jsou řetězce navzájem kovalentně vázané, nemůže dojít k segregaci v makroskopickém měřítku. V závislosti na koncentraci funkčních skupin dochází k jejich propojování různými způsoby. Pokud je jejich koncentrace velmi malá tvoří se navzájem nepropojené mikrodomény, membrána bude nevodivá, což je jevem nežádoucím. V ideálním případě dochází k vytvoření válcovitých kanálků propustných pro ionty. Možné je i tvoření lamelových struktur, takové uspořádání ale má velmi špatné mechanické vlastnosti. Kopolymery nízké polydisperzity lze připravit iontovou polymerizací anebo kontrolovanou radikálovou polymerizací. Výrobce Asahi Glass Co např. vyrábí membrány řady AMV, jejíž složení je styrene/ethylene-butadiene/styrene triblock kopolymer. [15]

Radiačně roubované membrány se vyrábějí graftováním funkčních skupin nebo skupin z kterých lze připravit funkční skupiny do základní folie. Toto je možné udělat nasáknutím monomeru do základní folie a ozářením, přičemž dochází k tvorbě radikálů ve folii a monomeru současně a polymerizaci. Tato metoda je jednoduchá a levná, lze použít folii citlivější na záření, protože dochází k stínění monomerem, na druhou stranu však dochází i k homopolimerizaci monomeru, což lze zredukovat přidáním inhibitoru. Jinou metodou je ozáření ve vakuu nebo ochranné atmosféře pouze folie, v které se vytvoří radikály a po přidání monomeru dochází k polymerizaci. Pokud se ozařuje v přítomnosti kyslíku, ve folii dochází k tvorbě peroxidů a hydroperoxidů, které jsou po nějaký čas stálé a při vyšších teplotách se rozpadávají na radikály schopné polymerizace s monomerem. Takovým způsobem je možné polymerizaci provádět i na místě vzdáleném od zdroje záření. Zdroj záření může být zdroj gamma, rentgenového, UV nebo částic (elektronů, beta částic). Změnou faktorů jako jsou typ zdroje, intenzita, celková dávka, teplota, koncentrace monomeru, použité rozpouštědlo a atmosféra lze dostat membrány s různými vlastnostmi. Stupeň graftování má vliv na permeabilitu a mechanické vlastnosti-čím větší je stupeň graftování, tím

lepší je permeabilita a horší mechanické vlastnosti (bobtnání). Výhody radiačního graftování jsou, že je možné dostat polymery, které by jiným postupem bylo velmi obtížné vyrobit, lze použít už vyrobenou folii (není třeba vytvářet folii po graftování), kontrola koncentrace funkčních skupin je jednodušší než u jiných metod a je šetrnější k životnímu prostředí. Základní folie můžou být z nefluorovaných polymerů (PE, PP) nebo fluorovaných (PTFE), jako monomer se často používají sloučeniny, které obsahují vinylovou skupinu (styren, DVB, vinylbenzyl chlorid). [14] [15]

2.2 Heterogenní iontově selektivní membrány

Heterogenní iontově selektivní membrány obsahují iontově výměnné částice dispergované v inertní polymerní matici (PE, PVC, fenolické pryskyřice). Dispergované částice tvoří diskontinuální iontově výměnnou fázi, ale podmínkou pro transport iontů skrz membránu je kontakt mezi částicemi nebo iontově vodivý roztok mezi částicemi. Heterogenní IEM je možné vyrobit zamícháním rozemletého iontově výměnného materiálu do inertního polymeru a extruzí při určitých podmínkách (tlak, teplota). Jiný způsob výroby je lití disperze iontově výměnných částic v roztoku inertního polymeru a odpaření rozpouštědla. Aby měly dostatečně nízký odpor, membrány musí obsahovat alespoň 65 % hmotnostních iontově výměnných částic. Na druhou stranu membrány se značně větším obsahem iontově výměnných částic mají špatné mechanické vlastnosti (bobtnavost se zvyšuje) a nízkou permselectivitu. Iontově výměnná kapacita heterogenních IEM se pohybuje v rozmezí 1 až 2 eqkg⁻¹ v porovnání s homogenními, u kterých se pohybuje mezi 2 a 3 eqkg⁻¹. Obecně heterogenní IEM mají větší odpor a nižší permselectivitu, ale jsou levnější a chemicky a mechanicky odolnější než homogenní membrány. [18]

2.3 Bipolární membrány

Bipolární membrána je tvořena kationtově a aniontově selektivní membránou, které jsou slisované nebo jiným způsobem spojené a úzkým přechodovým prostorem mezi membránami. Na rozdíl od jiných typu membrán, bipolární membrány nejsou určené pro separaci látek, ale jsou používány jako zdroj H⁺ a OH⁻ iontů.

Styčná plocha membrán je běžně opatřena katalyzátory, které usnadňují štěpení vody. Katalytický účinek mají slabě disociovatelné funkční skupiny (fenolická, fosfonáty a karboxylová pro CEM, aminová, terciární amoniová, imidazolová, pyridilová pro AEM) [19]. Protože membrány musí obsahovat silně disociovatelné skupiny kvůli dostatečně velké

iontově-výměnné kapacitě, jako katalyzátory do přechodného prostoru se ještě přidávají anorganické soli, oxidy/hydroxidy, komplexy nebo polymery nesoucí už zmíněné katalyzující skupiny. Jednotlivé membrány můžou být homogenní nebo heterogenní. [5]

Bipolární membrány byly připraveny různými způsoby, jako jsou laminování za tepla nebo za studena, laminování za použití adheziva mezi membránami, ko-extruze, chemickým nebo radiačním “graftováním“ a elektrospinningem. Způsob výroby membrány má značný vliv na výsledné vlastnosti, obecně jsou lepší jednovrstvé membrány (ulehčená difuze vody do přechodného prostoru) než laminované. Způsob výroby ovlivňuje taky charakter styčné plochy. Kromě hladké plochy, která je charakteristická pro homogenní membrány, tato plocha může být korugovaná mechanickým zpracováním. Korugací se zvětšuje styčná plocha a tím se zvětšuje účinnost štěpení vody. Pro laminování za tepla je charakteristické heterogenní rozhraní, stejně jako v případě katalyzátoru ve formě částic. Výsledkem elektrospinningu je heterogenní rozhraní s velmi velkou plochou a také zvýšená odolnost k delaminaci. Asymetrické membrány (tloušťka membrán se liší) lze použít pro zmenšení odporu, vyvažování toků H^+ a OH^- iontů a taky zvětšením tloušťky jedné z membrán je možné dosáhnout větší čistoty produktu. Asymetrické membrány lze také připravit “otrávením“ membrán nebo depozicí polyelektrolytu. Pro postup “otrávení“ se používají tenzidy, tuky a ionty přechodných kovů. V postupu elektrolytické depozice se deponuje tenká vrstva elektrolytu opačně nabitého, než jsou funkční skupiny v membráně, takovým způsobem je možné zároveň kontrolovat iontovou propustnost a disociaci vody. [5]

2.4 Amfoterní membrány

Amfoterní membrány současně obsahují slabě kyselé a slabě zásadité funkční skupiny a díky tomu lze změnou vnějších podmínek měnit iontovou selektivitu membrány. Amfoterní membrány byly poprvé navrženy Sollnerem v roce 1932 a od té doby řada autorů věnovala pozornost především antifouling vlastnostem, ale i jiným, jako je např. selektivní propustnost pro H^+ ionty oproti Na^+ iontům [20]. V současnosti probíhá intenzivní výzkum tohoto typu membrán, ale nedošlo k masovému využití v průmyslu. S využitím se počítá u procesů, jako jsou ultrafiltrace, pervaporace, piezodialyza atd. Lze rozlišit membrány, u kterých jsou aniontově a kationtově výměnné skupiny rozmístěné náhodně, membrány typu hadí klec, polysolní membrány a membrány připravené metodou layer by layer. [21]

2.5 Mozaikové membrány

Mozaikové membrány obsahují jak kyselé, tak i bazické funkční skupiny, a proto preferenčně propouštějí ionty oproti neutrálním částicím. Takové membrány by mohly mít velmi významné uplatnění v separaci soli z vodného roztoku, čištění organických látek a produktů v potravinářském průmyslu. I přes velké úsilí výroba mozaikových membrán je ještě velmi obtížná, a proto nebyly použity ve větším měřítku. [8]

3 Zařízení používané při elektrodialýze

Zařízení používané při elektrodialýze lze rozdělit do čtyř celků:

- Modul elektrodialýzy
- Čerpadla a potrubí
- Předúprava roztoku
- Zdroj stejnosměrného napětí a řídicí systém

3.1 Modul elektrodialýzy

Modul elektrodialýzy je ústřední prvek elektrodialyzačního zařízení, ve kterém probíhá samotná separace. Modul elektrodialýzy (elektrodialyzér) může mít horizontální nebo vertikální orientaci, modul s horizontální orientací má větší mechanickou stabilitu. Modul elektrodialýzy se skládá z membránového svazku, který je stažen mezi stahovacími deskami. Mechanická stabilita a těsnost zařízení je zajištěna elektricky izolovanými svorníky. Vnitřní část stahovacích desek tvoří kolektorové desky vyrobené z nevodivého materiálu (PP, PVC), jež jsou na vnitřní straně osazené elektrodami. Skrze kolektorové desky procházejí vstupy a výstupy diluátu, koncentrátu a elektrodového roztoku. Obvykle se používá titanová anoda aktivovaná platinou nebo oxidy přechodných kovů (RuO_2 , TiO_2 atd.) a katoda z korozi-vzdorné oceli. Pokud obě elektrody musí být schopny fungovat jako anoda i katoda (v případě elektrodialýzy s reverzací polarity elektrod) používají se elektrody stejného typu jako anoda (Ti/Pt). V zařízeních pro parciální demineralizaci brakických vod se někdy používají porézní uhlíkové elektrody, které fungují na principu adsorpce a desorpce iontů. V kombinaci s IEM lze dostat levnější elektrodový systém, ve kterém není třeba zvláštní elektrodový roztok, a nevznikají žádné elektrodové plyny. Membránový svazek je během provozu pod napětím a představuje nebezpečí pro obsluhu. Kryty z nevodivého materiálu chrání obsluhu nejenom během bezporuchové práce, ale i například před stříkáním vody z membránového svazku. Kromě konvenčních elektrodialýzerů existují také spirálově vinuté moduly, které se mnohem méně používají. Důvodem je nerovnoměrná distribuce proudových hustot v radiálním směru a problematická repase. [2]

Membránový svazek se skládá z membránových párů, kterých může být až 1000, pořadí membrán od anody ke katodě je CEM-AEM-CEM nebo AEM-CEM-AEM. Pořadí, v kterém je krajní membrána CEM je výhodnější, kvůli vyšší stabilitě CEM a nemožnosti průniku Cl^- iontů do elektrodového roztoku a tvorby Cl_2 . Někdy se do svazku dávají také ochranné membránové páry, aby se omezilo napalování okrajů. Membránový pár je základní opakující se prvek membránového svazku, jež tvoří AEM, diluátový rozdělovač, CEM a koncentrátový rozdělovač. Rozdělovače (spacers) vymezují prostor pro průtok kapaliny mezi membránami a přispívají k turbulizaci toku, čímž plní důležitou funkci v intenzifikaci přenosu hmoty, zvláště u zředěných roztoků. Rozdělovače se dělí na síťové a s turbulizačními přepážkami (labyrintové). Síťové rozdělovače fungují na principu promíchávání kapaliny změnou směru toku po nárazu na vlákna síťoviny. U labyrintových rozdělovačů přepážky tvoří systém kanálek, ve kterých dochází ke změně směru proudění a turbulizaci. V úzkých kanálcích dochází k zrychlení kapaliny a značné tlakové ztrátě, která je významným omezením toho typu rozdělovačů. V začátcích elektrodialýzy byly používány labyrintové rozdělovače, dnes se však přednost dává síťovým rozdělovačům, které dokážou dostatečně turbulizovat kapalinu i při nižší rychlosti toku. Tloušťka rozdělovače (typicky mezi 0,5 a 1,0 mm) je kompromisem mezi lepší turbulizací v tenčím rozdělovači, a nižší spotřebou elektrické energie v případě širšího rozdělovače. Aby kapalina proudila po celé šířce pracovní komory, do rozdělovačů se přidávají distributory toku. Nejčastěji se používají distributory ve formě síťky a ve formě úzkých kanálek, kterých může být i více v případě širokých rozdělovačů. Elektrodové rozdělovače jsou často tlustší než pracovní, aby se dosáhlo většího průtoku elektrodovou komorou a aby se předešlo promáčknutí distanční síťky nebo kontaktu IEM s elektrodou. [2]

Vzhledem k ionexové výplni komor, moduly pro EDI pracují při vyšším tlaku (500-700 kPa) než ED, což vyžaduje robustnější konstrukce. Podobně modulům pro ED, moduly pro EDI mohou být deskového typu nebo spirálově vinuté. Spirálově vinuté moduly (SWEDI–spiral wound EDI) mají stejné výhody a nevýhody jako spirálově vinuté moduly pro ED – lepší těsnění a nerovnoměrná distribuce proudové hustoty od centrální katody k anodě. Deskové moduly mohou být thick-cell, u kterých diluátová komora obsahuje výplň typu mixed-bed (směs katexu a anexu), nebo thin-cell jejíž diluátová komora má vrstvené lože (jednotlivé vrstvy jsou tvořeny pouze katexem nebo pouze anexem). V začátcích koncentrátové komory připomínaly komory ED, ale koncentrát měl nízkou konduktivitu a bylo nutné přidávat NaCl , aby elektrický odpor měl přijatelnou hodnotu. V roce 1994 firma Ionpure začala používat ionexovou výplň i v koncentrátových komorách, což se potom stalo standardem v oblasti

EDI. V případě protiproudého provozu scalingem není postižena celá koncentrátová komora, ale pouze její výstupní část. Moduly HH (high hardness), které mají zvýšenou toleranci k tvrdosti vstupní vody, využívají ionexovou výplň v koncentrátových komorách spolu s protiproudým provozem a sníženým ziskem vody. Většina modulů EDI má ionexovou výplň také v elektrodových komorách, elektrodový roztok může být úplně oddělený nebo může být odvětčován z nástřiku do diluatových nebo koncentrátových komor, anebo může tvořit jediný proud s koncentrátem. [2]

3.2 Předúprava roztoku

Technologie ED je považována za nenáročnou z hlediska předúpravy, zvláště v porovnání s reverzní osmozou (RO). Nároky na předúpravu jsou závislé na složení vstupního roztoku a v oblasti úpravy vod může stačit písková filtrace následovaná pojistnými svíčkovými nebo sáčkovými filtry. Někdy může být vyžadována sterilizace chlorem a dechlorace kvůli citlivosti membrán na chlor. Scalingu se zabráňuje přidáním inhibitorů srážení jako je hexametfosforečnan sodný nebo změnou pH tak, aby rozpuštěné látky byly v oblasti rozpustnosti. [2]

U EDI požadavky na složení vstupní vody jsou mnohem přísnější než u ED. Obvykle se do modulů EDI přivádí permeát z dvoustupňové RO. Předúprava často zahrnuje také sterilizaci UV zářením a někdy i změkčení vody. Technologie EDI povoluje zpracovávat i permeát z jednostupňové RO, ale pouze po dodatečném změkčení. Výjimkou jsou moduly typu HH, které mají vyšší toleranci na tvrdost vstupní vody a dodatečně změkčení nevyžadují. U modulů citlivých na CO₂ se zařazují zařízení LIQUI-CELL, která odstraňují rozpuštěný CO₂ ze vstupní vody. [2]

3.3 Čerpadla a potrubí

V procesu elektrodialýzy se používají odstředivá čerpadla s třífázovým motorem, která spotřebují značnou část použité elektrické energie. Spotřeba elektrické energie čerpadly roste se snížením koncentrace (konduktivity) diluatového roztoku na vstupu, u zředěných roztoků toto může být většinová část spotřeby. Pro řízení procesu se používají měřicí a regulační prvky – senzory konduktivity, pH, tlaku, hladiny, ventily, frekvenční měniče, spínače atd. V případě EDR se také používají reverzační ventily na vstupu a výstupu z komor. [2]

3.4 Zdroj stejnosměrného napětí a řídicí systém

Vzhledem na požadavky ED zařízení, zdroj stejnosměrného napětí musí zajistit stejnosměrné napětí do několika stovek voltů a proud do několika stovek ampérů. Spolu s řídicí jednotkou (PLC) činí značnou část kapitálových nákladů elektrodialyzačních linek. Dnešní ED zařízení jsou v značně míře automatizovaná, a obvykle umožňují i vzdálené ovládání z velína. [2]

3.5 Provoz elektrodialyzačních zařízení

Elektrodialyzační zařízení lze provozovat ve 3 uspořádáních: vsádkové, kontinuální provoz s recyklem a jednopřechodové kontinuální uspořádání. Výběr provozního uspořádání zaleží na složení vstupní kapaliny a na požadovaném složení produktu.

Ve vsádkovém uspořádání (batch) zpracovávaná kapalina prochází zařízením, dokud nedosáhne požadovaného složení a potom se vypouští jako hotový produkt. Potom se napouští následující vsádka. Přepínáním mezi dvěma nádržemi na zpracovávaný roztok ED modul může pracovat kontinuálně, tj. dokud se zpracovává kapalina z jedné nádrže, v jiné nádrži může být připravena následující vsádka.

Kontinuální provoz s recyklem (feed and bleed) je takové uspořádání, ve kterém se část diluátového toku po průchodu elektrodialyzérem vrací na vstup do diluátové komory, druhá část se odvádí jako produkt. Podobně funguje i koncentrátová smyčka – část koncentrátu se vrací na vstup do koncentrátové komory, druhá část se odvádí do odpadu (koncentrát se kontinuálně doplňuje zpracovávanou kapalinou). Toto uspořádání se používá pro kontinuální provoz, pokud jeden průchod kapaliny skrz zařízení nestačí na dosažení požadovaného stupně demineralizace.

V případě jednopřechodového kontinuálního uspořádání zpracovávaná kapalina elektrodialyzérem prochází pouze jednou, což stačí na její přeměnu na produkt. Koncentrát se ředí zpracovávanou kapalinou a jeho nadbytek se odvádí do odpadu.

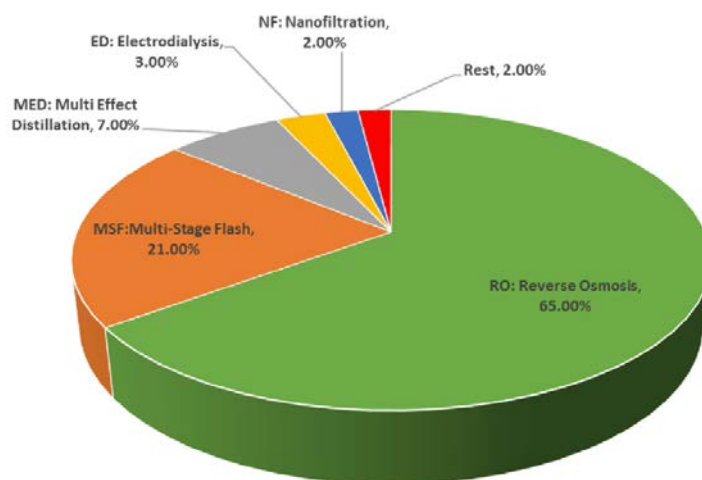
Zvýšení kapacity nebo stupně demineralizace je možné paralelním zapojením modulů (nebo zvýšením počtu membránových párů v jednom modulu) anebo sériovým zapojením modulů do více stupňů. [2]

4 Aplikace elektrodialýzy

Elektrodialýza jako elektromigrační proces umožňuje snížení nebo zvýšení koncentrace nabitých částic v roztoku, anebo v případě např. elektrodialýzy pro iontovou záměnu nebo elektrodialýzy s bipolárními membránami (EDBM) změnu chemického složení roztoku. Bez jakékoli pochybnosti nejrozšířenější průmyslovou aplikací elektrodialýzy je odsolování brakických vod. V Japonsku je dost rozšířenou aplikací zkoncentrování mořské vody pro výrobu chloridu sodného. Ostatní aplikace nejsou tak rozšířené co do počtu instalovaných zařízení, ale jsou významné v jednotlivých oborech a mají velký potenciál v budoucnosti.

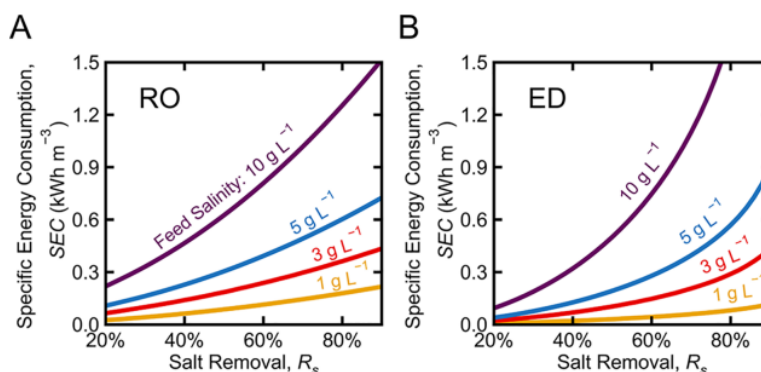
4.1 Odsolování vod

Kolem 97,5 % zásoby vody na Zemi se nachází ve světovém oceánu, a ze zbylých 2,5 % čtyři pětiny je voda vázána v ledovcích, sněhu a permafrostu. To znamená, že je pouze 0,5 % vody na Zemi použitelné pro lidskou spotřebu. Ani tato voda není vždy tam, kde jsou spotřebitelé. Skandinávie, severní Rusko, Kanada nebo Aljaška jsou oblasti s nízkou hustotou zalidnění a velkou zásobou sladké vody, zatímco oblasti jako severní Afrika, jižní Evropa nebo části Asie mají nedostatek sladké vody. Růst populace, urbanizace a klimatické změny problém nedostatku sladké vody ještě víc zhoršují, a proto se jako řešení nabízí odsolování mořské vody nebo brakických vod. V literatuře lze najít různé definice vod podle koncentrace rozpuštěných látek, obvykle se jako dolní hranice bere koncentrace 500 mg/l nebo 1000 mg/l, a jako horní hranice 30 000 mg/l nebo 35 000 mg/l. Pod dolní hranicí je sladká voda, nad horní hranicí je mořská voda. Většina zařízení pro odsolování ve světě zpracovává mořskou vodu (kolem 60 %), brakickou vodu (21 %), a zbytek jiné typy slaných vod (komunální vody, odpadní vody z průmyslu apod.). Metody používané pro odsolování lze v podstatě rozdělit na termální a membránové. Termální metody, jako jsou vícestupňové odpařování (Multiple Effect) a vícestupňová mžiková destilace, jsou dodnes používány ve státech s levnou energií – při jejich použití dochází k odpařování vody která má vysokou entalpii odpařování ($\Delta H_{\text{vyp}} = 40,65 \text{ kJ/mol}$). Z membránových metod nejpoužívanější je reverzní osmóza (RO), elektrodialýza je už mnohem méně používána. [22]



Obrázek 6: Kapacita desalinačních zařízení podle technologie [50]

V případě obou membránových separačních procesů, reverzní osmózy (RO) a elektrodiálýzy (ED), spotřeba elektrické energie přímo roste se stupněm demineralizace a koncentrací nástríku. U RO dochází k zvýšení osmotického tlaku retentátu, proto aby proces dále účinně probíhal, musí se zvýšit tlak nástríku, což zvyšuje spotřebu energie čerpadlem. U ED spotřeba přímo souvisí s množstvím iontů procházejících přes membránu. V případě RO růst spotřeby se zvýšením stupně demineralizace a koncentrace nástríku je téměř lineární, zatímco u ED dochází k rychlejšímu růstu spotřeby energie. Toto se vysvětluje tím, že při vysokém stupni demineralizaci konduktivita diluátu klesá a zvyšuje se odpor, a také tím, že s růstem koncentračního gradientu přes membránu permselectivita membrán klesá (průchod koiontů) a také dochází ke zpětné difuzi.



Obrázek 7: Spotřeba elektrické energie v závislosti na stupni odsolení [23]

V simulaci byla porovnávána spotřeba RO a ED v závislosti na stupně demineralizace pro čtyři různé koncentrace nástríku – 1 g/l, 3 g/l, 5 g/l a 10 g/l, při zisku vody 80 %. Pro 1 g/l ED je výhodnější v celém rozsahu demineralizace, pro 3 g/l ED je ještě výhodnější, ale rozdíl už

není tak velký, zvláště při hlubší demineralizaci. V případě 5 g/l ED je výhodnější do stupně odsolení 80 %, potom se méně energeticky náročným procesem stává RO. Při koncentraci nástríku 10 g/l přechodový bod je už při stupni demineralizace 65 %. Lze dospět k závěru, že je ED výhodnější z energetického hlediska při nižších koncentracích nástríku, kterým odpovídají koncentrace brakických vod. Při vyšších koncentracích nástríku a větším stupni odsolení, se RO stává méně energeticky náročným procesem než ED. Jelikož je elektrická energie hlavní položkou provozních nákladů (OPEX), lze říci, že z hlediska provozních nákladů je ED výhodnější technologie pro odsolování vod při nižších koncentracích vstupní vody, zatímco RO je vhodnější technologie při vyšších koncentracích zpracovávané vody (mořská voda). Kapitálové (investiční) náklady (CAPEX) technologie ED jsou vyšší především kvůli vícenásobně vyšším cenám iontově výměnných membrán oproti membránám pro RO. Se zvýšením účinnosti membránových separačních technologií důležitost kapitálových nákladů roste, a proto je v řadě případů využívána RO místo ED, i když by ED byla méně energeticky náročná. Na druhou stranu, ED lépe snáší změny složení vstupní vody, a je méně náchylná k foulingu, zvláště neutrálními částicemi. [23]

Největší odsolovací stanice ve světě využívající EDR se nachází v Abrere ve Španělsku a každý den dodává 200 000 m³ pitné vody pro obyvatele Barcelony. Tato stanice zpracovává vodu z řeky Llobregat, jejíž složení se mění během roku (obsah chloridů 150 – 1300 mg/l, bromidů 0,5 – 1,2 mg/l). Kvůli nedostatku vody v Katalánsku zařízení pracuje při vysokém zisku vody (kolem 90 %). V takových podmínkách zkušební zařízení RO mělo potíže s foulingem, EDR naopak zvládá tento úkol bez větších potíží. [24]



Obrázek 8: Největší odsolovací stanice využívající EDR [25]

V Katalánsku také pracuje EDR linka pro úpravu vyčištěné vody z čistírny odpadních vod na vodu závlahovou, tato linka ve městě Sant Boi de Llobregat byla v čase výstavby podle kapacity druhou největší aplikací elektrodialýzy ve světě [26]. Zařízení kapacity 57 000 m³ denně, které dodala MEGA a.s., používá heterogenní iontově vyměnné membrány RALEX AM(H) (AEM) a RALEX CM(H) (CEM). Linka pracuje při zisku vody větším než 85 % a skládá se ze 4 modulů s 96 membránovými svazky, s 600 membránovými páry v každém svazku. [27]

Jiným případem použití elektrodialýzy je zpracování odluhů chladicích vod v energetice a průmyslu. V chladicích věžích se odpaří část chladicí vody, a zbytek se zvýšenou koncentrací rozpuštěných látek (Na⁺, Cl⁻, Ca²⁺, SO₄²⁻) se vypouští do okolí. V zemích s nedostatkem vody nebo v menších podnicích, které využívají drahou vodu z vodovodu, je odluhy opodstatněné po demineralizaci vracet do chladicího okruhu. Jelikož je elektrodialýza při takových koncentracích energeticky účinnější než reverzní osmóza, a není požadovaná mikrobiologická nezávadnost doplňovací vody, elektrodialýza je v tomto případě optimální volbou. [2]

Stále zvyšující se ceny energie a ekologické otázky způsobují velký zájem o alternativní zdroje energií, a to také v oblasti elektrodialýzy. Už řadou let je zkoumána možnost sloučení elektrodialýzy s jinými technologiemi, jako jsou reverzní elektrodialýza (RED), fotoelektrochemický článek nebo fotovoltaika. Reverzní elektrodialýza je pravým opakem ED – ze vstupních roztoků s různými koncentracemi vyrábí elektřinu. Milníkem pro technologii RED se v roce 2014 stal projekt Afsluitdijk, zařízení má instalovaný výkon 50 kW s plány pro rozšíření na 500 až 2000 kW [9]. Koncept fotoelektrodialýzy byl potvrzen v laboratorním měřítku, ale práce zabývající se provozem v různých pracovních podmínkách stále chybějí. Elektrodialýza napájená fotovoltaickými panely (PVED) se stává realističtější kvůli klesajícím cenám fotovoltaických panelů. PVED je zvláště zajímavou možností pro odsolování brakických vod ve vzdálených oblastech s vysokou insolací. ED zařízení také lze napájet elektřinou z větrných elektráren (nerovnoměrná dodávka), což bylo potvrzené v práci [28]. Kombinace ED s jinými alternativními zdroji energií jako jsou geotermální, vlny nebo příliv a odliv je už mnohem méně zkoumána. [29]

4.2 Výroba soli a zkoncentrování solanky

Mořská sůl se obvykle vyrábí vypařováním mořské vody pomocí Slunce, což vyžaduje klima s dostatečnou intenzitou slunečního záření a bez velkých srážek (odpařovací jezírko soli). Jelikož Japonsko nevlastní jiné zdroje soli a má neodpovídající klima pro výrobu soli z mořské vody, byl vyvinut jedinečný způsob získávání soli. Pomocí elektrodialýzy se zvyšuje koncentrace soli v mořské vodě na 180 g/l až 200 g/l, potom se termálními metodami odpařuje voda a získává sůl. Elektrická energie pro ED se získává z tepelné elektrárny, která v kogeneraci vyrábí i tepelnou energii pro fungování odparky. Aby se předešlo průchodu dvojmocných iontů do koncentrátové komory, používají se monovalentně selektivní membrány. Takovým způsobem se v Japonsku vyrobí kolem 1,2 milionů tun soli ročně. [3]

Reverzní osmóza, která je dnes nejpoužívanější desalinační technologie, produkuje retentát koncentrace 60 až 70 g/l, který se většinou vypouští do moře bez zpracování. Toto má negativní dopad na floru a faunu, zvláště v uzavřených mořích, a proto se v rámci ZLD (zero liquid discharge) přístupu navrhuje zkoncentrování RO retentátu a následně krystalizace. Pro zkoncentrování není vhodné použít reverzní osmózu (druhý stupeň), protože by to vyžadovalo příliš vysokého tlaku (stovky barů). Na druhou stranu, elektrodialýza umožňuje dosažení velmi vysokých koncentrací – až do 250 g/l. Po vypaření vody z koncentrátu zůstává pouze pevná látka – sůl, ED diluát lze přidat k nástřiku do RO, a tak zvýšit zisk vody.

4.3 Příprava ultračisté vody

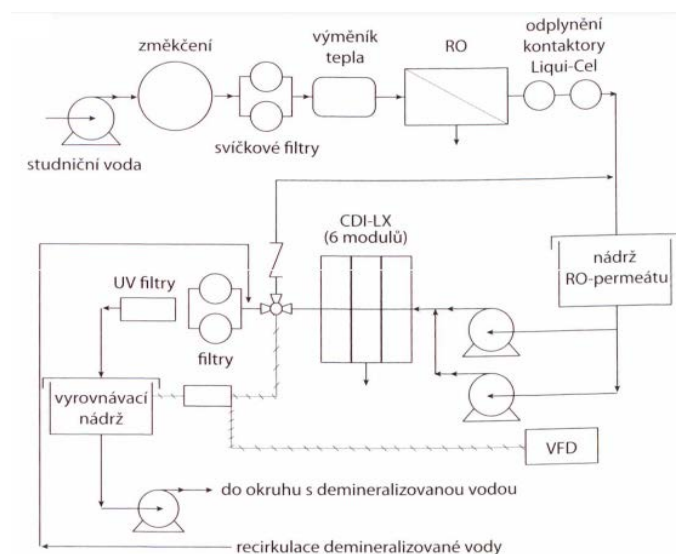
Ultračistá voda pro použití v polovodičovém průmyslu podle normy ASTM D5127-13(2018) musí mít měrný odpor větší než 18,18 M Ω ·cm při teplotě 25 °C. Pro přípravu natolik hluboce demineralizované vody nelze použít klasickou elektrodialýzu kvůli nadměrnému odporu v diluátové komoře. Proto byla vyvinuta elektrodeionizace (EDI) která není závislá na vodivosti roztoku v komoře – vodivost je zachovaná ionexem. Na rozdíl od klasické ED, EDI také umožňuje odstranění ionizovatelných neutrálních složek jako je SiO₂. Technologie EDI našla uplatnění zvláště v energetice, farmaceutickém průmyslu a průmyslu polovodičů.

Energetika (parní kotle) je významným spotřebitelem velmi čisté vody (která může odpovídat až ultračisté vodě), která se tradičně připravuje v mixbedových kolonách, což vyžaduje zdvojení zařízení a spotřebu chemikálií na regeneraci kolon. Po zavedení thick cell komor, EDI začala cenově konkurovat mixbedovým kolonám. Dneska se EDI téměř výhradně používá po úpravě vody reverzní osmózou a je schopná dlouhodobě poskytovat vodu

konstantního složení. V tomto oboru velkou výhodou EDI je účinné odstraňování SiO_2 , aby se zamezilo depozici na lopatkách turbín. Přítomnost mikroorganismů není překážkou, a proto jsou EDI linky často provozované v přerušovaném režimu. [2] [22]

První uplatnění technologie EDI bylo v přípravě vody ve farmaceutickém průmyslu, kde je mikrobiologická nezávadnost produktu absolutní prioritou. V práci [30] autoři dospěli k závěru, že i samotný proces EDI má dezinfekční účinek. Bez ohledu na to, běžně se provádí dezinfekce horkou vodou o teplotě 80 až 85 °C. Používají se HWS moduly, které garantovaně vydrží 80 až 150 cyklů sanitace horkou vodou. Aby se předešlo růstu mikroorganismů v už zpracované vodě, konstantně se z produktové nádrže voda odvádí do zdroje 254 nm UV záření a po dezinfekci se vrací do produktové nádrže. Typická EDI linka ve farmaceutickém průmyslu má poměrně nízkou kapacitu, menší než 10 m³ v hodině. [2]

Zvlášť vysoké nároky na kvalitu ultračisté vody jsou kladeny v polovodičovém průmyslu, a kvůli zmenšování součástek jsou normy kontinuálně zpřísnovány. Ultračistá voda se používá pro čištění součástek mezi jednotlivými technologickými kroky. Voda se po změkčení a průchodu svíчковými filtry zpracovává reverzní osmózou, a potom se RO permeát odplynuje kontakty Liqui-Cel. Odstranění CO_2 před vstupem do modulu EDI zvyšuje schopnost EDI odstraňovat SiO_2 , což je v tomto oboru velmi důležité. Sterilizace vody UV zářením se provádí po průchodu vody modulem EDI. Aby se znemožnil růst mikroorganismů, připravená voda až do spotřeby recirkuluje přes UV sterilizaci. [2]



Obrázek 9: Schéma technologie RO a EDI pro přípravu ultračisté vody pro polovodičový průmysl [2]

Pro přípravu ultračisté vody zpracováním RO permeátu může EDI konkurovat z ekonomického a z pohledu kvality vody mixbedovým kolonám. V práci[31] Edmonds a Salem porovnávali EDI a mixbedové kolony pro tři různé kapacity zařízení (3,8 l/s, 15,2 l/s a 45,5 l/s) a tři různé hodnoty TDS – celkové rozpuštěné pevné látky (4,16 ppm, 14,74 ppm a 24,90 ppm). Při zvyšování TDS se výhoda EDI oproti mixbedovým kolonám zvětšovala, při zvyšování kapacity se naopak zmenšovala. Toto lze vysvětlit tím, že ionexové technologie v případě menších linek mají vyšší investiční náklady (CAPEX) kvůli nákladům na pomocnou infrastrukturu (sklad chemikálii, nakládání s odpadem). Při zmenšení TDS vstupní vody se výhoda EDI zmenšovala kvůli nižším provozním nákladům (OPEX) ionexových technologií. EDI má i další výhody jako jsou minimální nakládání s chemikáliemi a schopnost rychlého přizpůsobení měnící se hodnotě TDS vstupní vody.

4.4 Odstraňování a recyklace kovů

Lidskou činností vzniká velké množství odpadních vod obsahujících kovy, které se ekologických a zdravotních důvodů musí odstraňovat. Pro člověka a okolí jsou velmi nebezpečné těžké kovy (olovo, rtuť, chrom, kadmium atd.), jejichž odstraňování se věnuje zvláštní pozornost. Na druhou stranu, někdy existují i ekonomické důvody pro separaci, tj. získávání kovů z roztoku. Pokud se podaří téměř stoprocentní separace, lze realizovat ZLD výrobu, tj. získané kovy a voda se mohou znovu použít ve výrobním procesu.

Nikl patří k nejpoužívanějším kovům pro galvanické pokovování, po kterém se výrobek musí vícenásobně oplachovat vodou. Odpadní voda se před vypouštěním tradičně zpracovává chemickým vysrážením. Místo toho lze nikl obsažený v odpadní vodě pomocí ED zkoncentrovat a vrátit do lázně pro pokovování, a vodu znovu použít pro oplachování. Výhodou ED ve srovnání s elektrolýzou je, že v případě elektrolýzy by se recyklovaný kov vylučoval na katodě a musel by se znovu rozpustit před vrácením do lázně. Odstraňování niklu pomocí ED má vysokou účinnost, touto technologií lze běžně odstranit přes 95 % niklu [32]. Chrom je dalším prvkem používaným pro galvanické pokovování, po kterém zůstává velké množství kapalinového odpadu. Šestivalentní chrom je zvláště nebezpečný, jeho toxicita a kancerogenita byly prokázány. Nejběžnější způsob odstraňování je redukce na trivalentní Cr a vysrážení. V práci[33] bylo popsáno odstranění přes 99 % Cr během 75 min pomocí ED, přičemž nedocházelo k redukci Cr (VI) na Cr (III), což umožnilo jeho znovupoužití v pokovovací lázni. Elektrodialýzou lze taky odstraňovat zinek z odpadních vod

po galvanickém pokovování zinkem [34]. Více než 90 % procentní odstranění olova, stříbra a arsenu pomocí elektrodialýzy také bylo popsáno v literatuře. [35]

Významným omezením klasické elektrodialýzy je nemožnost separace jednotlivých iontů ze směsi. Pokusem o vyřešení tohoto problému je selektrodialýza (SED), při které se pro frakcionaci využívá závislost náboje iontů na pH, monoselektivní membrány nebo chelatace (komplexace) [35]. Využitím SED lze separovat kovy obsažené v lithium-iontových bateriích. Po vyluhování 1,0 M kyselinou sírovou s 0,62 % H_2O_2 byla směs Li, Ni, Mn a Co separována po chelataci pomocí EDTA a elektrodialýzou ve třech krocích. Na začátku byla přidána EDTA a hodnota pH byla upravena na 2 – při této hodnotě pouze Ni reagoval s EDTA a vytvořený komplex měl záporný náboj, který byl separován pomocí ED. Po úpravě hodnoty pH na 3, Co vytvořil komplex s EDTA, který následně byl separován pomocí ED. Jelikož Mn^{2+} ionty nereagují kvantitativně s EDTA, pro separaci Li^+ a Mn^{2+} byla použita monovalentně selektivní CEM. Účinnost separace byla vysoká, 99,3 % Ni, 87,3 % Co a 99,0 % Li bylo separováno, přičemž všechny separované kovy měly čistotu nad 99 %. [36]

4.5 Použití v mlékárenství

Při výrobě sýrů vzniká značné množství sladké syrovátky, a navíc při výrobě tvarohu, řeckého jogurtu nebo čerstvých sýrů vzniká kyselá syrovátka, jejíž další uplatnění není jednoduché kvůli vysokému obsahu minerálních látek. Většinou se vypouští do kanalizace, což je nežádoucí, protože syrovátka má také vysoký obsah organických látek (BSK 27 až 60 g/l a CHSK 50 až 102 g/l) – především kvůli obsahu laktózy (70 až 75 %) (37). Elektrodialýzou lze demineralizovat syrovátku a po odpaření získat syrovátkový prášek, který lze použít jako surovinu v doplňcích stravy, v potravinářství, pro výrobu kojenecké stravy (nutná hluboká demineralizace – přes 90 %), ve farmacii nebo pro využití v jiných mlékárenských produktech. Úroveň demineralizace je obvykle 40 až 90 %, přičemž při vyšší úrovni demineralizace dochází k podstatnému snížení kapacity zařízení. Při nižších teplotách je vodivost syrovátky nižší, při vyšších teplotách je proces účinnější, ale mikrobiologická nezávadnost produktu může být problematická. Používají se ED zařízení, která pracují ve vsádkovém režimu (převážně v menších provozech) nebo jednorůchodové vícestupňové linky. K snížení výkonu dochází kvůli scalingu – převážně fosforečnanem vápenatým, a proto je nutné udržovat kyselé prostředí v koncentrátovém okruhu, a kvůli foulingu – zanášení membrán bílkovinami ze syrovátky, což lze vyřešit použitím EDR. Bez ohledu na to, běžně se provádí čištění (CIP), v delších časových intervalech se provádí taky revize svazku

(rozebírání) a mechanické čištění. Jako konkurenční technologie elektrodialýzy pro zpracování syrovátky se mohou považovat iontová výměna a nanofiltrace (NF). Nanofiltrací však lze pouze částečně demineralizovat syrovátku (až 40 %), iontová výměna vyžaduje chemickou regeneraci, při které vznikají kapalně odpady. V současnosti dochází k integraci různých separačních technologií, např. ED po zahuštění syrovátky pomocí NF nebo RO, anebo iontová výměna po ED pro zvýšení stupně demineralizace.



Obrázek 10: Demineralizace syrovátky pomocí elektrodialýzy (výrobce zařízení Mega a.s.) [38]

Ultrafiltraci syrovátky se získává syrovátkový proteinový koncentrát (WPC) a syrovátkový UF permeát, který obsahuje především laktózu, vitamíny a soli. Vysoký obsah minerálních látek (soli) má nepříznivý vliv na organoleptické vlastnosti a také vyvolává usazování na výparníku během sušení rozprašováním. Pomocí elektrodialýzy lze vyrobit demineralizovaný UF permeát, který je možné použít pro výrobu laktózy, v pekařském nebo v cukrářském průmyslu. Z hluboce demineralizovaného UF permeátu (alespoň 90 %) lze dále získat galaktooligosacharidy, který se používají jako probiotika. Elektrodialýzou se demineralizují i jiné roztoky v mlékárenství, jako jsou delaktózovaná syrovátka, matečný roztok anebo odstředěné mléko. Matečný roztok vzniká během výroby laktózy a po demineralizaci ho lze vrátit zpět do zpracování, a tak zvýšit výtěžek procesu. [39]

4.6 Použití ve vinařství a ovocnářství

Mošt má vysokou koncentraci rozpouštěných vlnanů, ale kvašením vzniká etanol, který snižuje rozpustnost vlnanů a kvůli tomu během skladování vína při nízkých teplotách může dojít k vysrážení vinného kamene. Toto nemá vliv na zdravotní nezávadnost vína, ale dneska se kvůli percepci spotřebitelů ve většině vín provádí vlnanová stabilizace. Nejpoužívanější technika je ponechání vína na nízké teplotě (-4 °C) po dobu jednoho týdne, odfiltrování krystalů hydrogenvlnanu draselného a ohřátí na okolní teplotu. Vysrážení je možné vyvolat také přidávkem např. metavinné kyseliny. Další používanou technikou je iontová výměna, při které jsou K^+ ionty nahrazeny H^+ , a potom je část H^+ iontů nahrazena Na^+ . Rozpustnost hydrogenvlnanu sodného ve víně je vyšší než hydrogenvlnanu draselného, nevýhodou je však, že odstranění K^+ iontů může změnit chuť vína. Elektrodialýza je velmi rychlá a účinná technika pro vlnanovou stabilizaci, která může být až osmkrát energeticky úspornější a s 65 % nižší spotřebou vody než stabilizace chladem [40]. Podle údajů firmy Eurodia provozní náklady (OPEX) jsou 0,01 € na 1 litr zpracovaného vína, což zahrnuje i náklady na výměnu membrán [41]. Nevyžaduje přidávání chemických látek do vína, které mohou změnit organoleptické vlastností vína. Jelikož jsou elektrodialýzou odstraňovány i jiné ionty, k dosažení vlnanové stability je často třeba víno demineralizovat v rozmezí 15 % až 30 %. Nevýhodou elektrodialýzy je, že jí nelze uplatnit pro všechna vína, protože vysoký stupeň demineralizace (přes 20 %) negativně ovlivňuje organoleptické vlastností vín. [2]



Obrázek 11: ED zařízení pro stabilizaci vína (výrobce Oenodia) [42]

Hodnota pH hraje důležitou roli pro mikrobiologickou stabilitu, organoleptické vlastnosti a stabilitu barvy vína. Pro úpravu pH lze použít elektrodialýzu s bipolárními

membránami (EDBM), jejíž výhoda spočívá v tom, že kromě pH neovlivňuje ostatní vlastnosti vína (na rozdíl od regulace pH přidáním různých chemických látek), je velmi rychlá, má nízké nároky na prostor a je šetrná k okolí. V případě acidifikace dochází k odstranění K^+ iontů přes CEM a současně do okruhu s vínem migrují H^+ ionty, které vznikají štěpením vody pomocí bipolární membrány. Pokud jde o deacidifikaci, dochází k odstranění aniontů a migraci OH^- iontu do okruhu s vínem – výsledkem je ochuzení vína o organické kyseliny a zvýšení pH. Pomocí EDBM lze upravovat pH vína s přesností 0,05, a upravené víno má čerstvou chuť (nikoliv těžkou v ústech) [43]. Obdobným způsobem lze zpracovávat (upravovat pH) i ovocné džusy. Ve vinařství se obvykle používá dvouokruhové uspořádání EDBM, zatímco ve zpracování džusu se prosadilo tříokruhové uspořádání EDBM.

4.7 Použití v cukrovarnickém průmyslu

Cukr se vyrábí krystalizací ze šťávy získané z cukrové řepy nebo třtiny, tato šťáva také obsahuje melasotvorné příměsi – ionty alkalických kovů a kovů alkalických zemin, které brání krystalizaci (udržují cukr v melase). Melasotvornost iontů klesá v pořadí $K > Na > Ca > Mg$, jejich odstraněním lze zvýšit výtěžek cukru o 5 % a snížit riziko scalingu na výparnicích. Pro odstranění melasotvorných kationtů byly vyzkoušeny technologie, jako jsou iontová výměna, adsorpce pomocí syntetických adsorbentů, koagulace, ale náklady na zpracování velkého množství suroviny byly moc vysoké a jejich životnost byla nízká v prostředí s vysokou koncentrací cukru. Elektrodialýza, naopak, umožňuje demineralizaci technologických roztoků cukru bez použití chemikálií a ekologicky výhodnějším způsobem. Hlavními překážkami pro širší uplatnění elektrodialýzy v cukrovarnickém průmyslu byly náchylnost AEM k foulingu, a nízká pracovní teplota (nižší než 40 °C), kvůli které viskozita roztoku byla velmi vysoká. Dnes jsou tyto problémy většinou vyřešeny, ale i přes všechny výhody, které elektrodialýza nabízí, cukrovary v Evropě stále ukazují neochotu k změně technologie. Po krystalizaci a odstředění cukru zůstává melasa, která ještě má vysoký podíl cukru (přes 50 %), ale tradičními technikami už ho nelze efektivně získat kvůli vysoké koncentraci melasotvorných látek (převážně K^+) – během výroby cukru dochází k jejich zkoncentrování v melase. Melasa se obvykle dále používá jako surovina ve fermentačním průmyslu nebo pro krmení zvířat. Elektrodialýzou lze zvýšit výrobu cukru, a navíc získat draslík v roztoku, tyto látky mají mnohem vyšší cenu, než samotná melasa. [37]

4.8 Čištění glykolů a glycerolu

Monoethylglykol (MEG) je spolu s vodou hlavní složkou nemrznoucích směsí, často se používá i ve vodních okruzích klimatizačních systémů a pro odmrazování letadel na letištích. Podstatně méně se používá monopropylglykol (PG), i když je méně toxický než MEG. Po konci životnosti se tyto toxické látky likvidují ve spalovnách (drahé), nebo někdy také vypouštějí do okolí. Toxicita a rovněž stoupající ceny těchto látek vytvářejí tlak na nalezení způsobu jejich znovupoužití. Hlavními znečišťujícími látkami, které znemožňují znovupoužití v nemrznoucích směsích, jsou oleje a korozní produkty. S ohledem na energetickou náročnost destilace glykolů, jako nejvhodnější technologie pro recyklaci se jeví elektrodialýza. Průkopníkem v této oblasti je firma MEGA a.s. nabízející technologii RALEX ART, která zahrnuje předúpravu a následně odsolení použitých nemrznoucích kapalin pomocí elektrodialýzy. Předúprava může obsahovat odstranění olejů, hrubou filtraci, absorpci aktivním uhlím, koagulaci nebo hloubkovou filtraci, potom jsou elektrodialýzou odstraněny ionizovatelné složky. Získaný produkt splňuje všechny podmínky (čistota) pro znovupoužití – přidáním aditiva lze připravit novou nemrznoucí směs. Zařízení má vsádkové uspořádání a umožňuje dosáhnout požadovaného stupně demineralizace při měnícím se složení vstupního roztoku. [44]



Obrázek 12: Roztok glykolu v různých fázích zpracování [45]

Další uplatnění MEG našel v těžbě zemního plynu z ložisek zmrzlých hydrátů metanu pod mořským dnem. MEG se používá pro usnadnění extrakce metanu a znemožnění krystalizace metanu v potrubí během transportu. Během extrakce dochází k mísení s mořskou vodou, což snižuje inhibiční schopnost MEGu. Elektrodialýzou lze účinně demineralizovat MEG pro

znovupoužití, s nižší spotřebou energie než v případě destilace, a menšími nároky na prostor, což je na plynových platformách důležité. [46]

Bionafta se vyrábí transesterifikací nenasycených mastných kyselin rostlinného původu a alkoholu (nejčastěji metanolu), v přítomnosti katalyzátoru (nejčastěji NaOH), při které jako vedlejší produkt vzniká glycerol. Z každých 10 kg bionafty vzniká 1 kg glycerolu, ale tento glycerol není vhodný pro komerční použití kvůli přítomnosti soli, která vzniká neutralizací katalyzátoru. Elektrodialýza je výhodnějším způsobem zpracování glycerolu než vakuová destilace, především kvůli nižším nákladům na energii a nižším ztrátám glycerolu. [47]

4.9 Použití elektrodialýzy s bipolární membránou (EDBM) ve výrobě kyselin a louhů

Elektrodialýza s bipolární membránou (EDBM) nabízí možnost výroby organických a anorganických kyselin a zásad z jejich solí. Je to moderní a ekologicky výhodný proces, při kterém se spotřebovávají pouze soli, z kterých se vyrábějí produkty, voda a elektrická energie. Zdrojem H^+ a OH^- iontů je voda, ke štěpení dochází vlivem elektrického napětí. Účelem procesu může být získávání kyselin a louhů, jejich recyklace, zpracování odpadních roztoků solí nebo kombinace předchozího. Nevýhodou je relativně nízká čistota (90 až 95 %) a koncentrace produktu (4 až 5 %). Důvodem je nedokonalá permsektivita membrán – dochází k průchodu a rekombinaci na vodu určitého množství H^+ a OH^- iontů, což se s jejich rostoucí koncentrací (koncentrací kyselin a louhů) zvyšuje. V menší míře dochází k průchodu i ostatních kationtů přes AEM a aniontů přes CEM. Kationvýměnné a anionvýměnné vrstvy bipolárních membrán mají ještě nižší selektivitu než monopolární membrány, což je způsobeno větším počtem požadavků, které jsou kladeny na bipolární membrány. [48]

Uspořádání zařízení EDBM může být dvouokruhové nebo tříokruhové. V tříokruhovém uspořádání roztok soli vstupuje do solného okruhu, anionty migrují přes AEM do okruhu kyseliny, kde dochází k okyselení ionty H^+ , který vstupují přes kationvýměnnou vrstvu BM. Kationty migrují přes CEM do okruhu zásady, do kterého také vstupují ionty OH^- přes anionvýměnnou vrstvu BM. Mimo pracovních okruhů, existují ještě elektrodový okruh a eventuálně ochranné okruhy. Dvouokruhové uspořádání se liší v počtu pracovních okruhů – tady existují pouze solný okruh a okruh kyseliny nebo zásady. Pomocí tříokruhového uspořádání lze dosáhnout vyšších koncentrací produktů a je vhodnější pro zpracovávání solí silných kyselin a zásad. Dvouokruhové uspořádání je jednodušší a má nižší odpor, a je vhodnější pro zpracovávání solí slabých kyselin a zásad. [49]

Během výroby korozivzdorné oceli se provádí moření směsí HF a HNO₃, po kterém zůstává směs použitých kyselin a fluoridu a dusičnanu kovu. Likvidace této směsi je drahá, proto byla firmou Allied-Signal Inc. navržena technologie umožňující zpracování odpadní směsi a současnou recyklaci použitých kyselin. Kov ve formě hydroxidu se vysráží pomocí KOH, hydroxid se odfiltruje a vrátí do produkce oceli. Zbývá směs KF a KNO₃ jde do tříokruhového zařízení EDBM, kde se ze směsi vyrábějí HF a HNO₃. Recyklované kyseliny se vrací do mořicí lázně. [14]

Dalším příkladem použití technologie EDBM je výroba H₂SO₄ a NaOH z průmyslového odpadního roztoku Na₂SO₄. Pomocí laboratorního modulu EDBM s heterogenní BM byla zkoumaná možnost použití EDBM pro výrobu H₂SO₄ a NaOH z roztoku Na₂SO₄ který je hlavním produktem zpracování nadbilančních vod z odkaliště uranové rudy v DIAMO s.p. o.z. GEAM Dolní Rožínka. Tříokruhové uspořádání se ukázalo jako nejvhodnější, dvouokruhové mělo moc nízkou čistotu a koncentraci produktů a nízkou proudovou účinnost. Bylo vyzkoušeno i čtyřokruhové uspořádání s dalším ochranným okruhem (s kyselinou, louhem nebo solí), ale nepřinášelo významné výhody při zvýšení složitosti modulu. Jelikož mnohem větší část spotřebované energie byla použita na transport iontů než na cirkulaci roztoků, provoz při vyšší lineární rychlosti se ukázal jako vhodnější. Zařízení mělo proudovou účinnost kolem 60 %, při koncentraci vyráběného NaOH 4 hmot. % a H₂SO₄ 1,0 až 1,5 hmot. %. [48]

V literatuře byla popsána výroba i jiných anorganických kyselin a louhů. Z RO retentátu desalinačních zařízení byly vyrobeny HCl a NaOH, použitelnost EDBM byla potvrzena taky pro výrobu odpovídajících louhů a kyselin z roztoků Na₃PO₄, NaNO₃, KNO₃, Na₂SiO₃, NH₄F, NH₄NO₃, Na₂CO₃. Organické kyseliny se získávají chemickou syntézou nebo fermentací, přičemž se získává sůl kyseliny. Následně se provádí okyselení iontovou výměnou nebo pomocí EDBM. Výhodou EDBM je že nedochází k spotřebě H₂SO₄ a tvorbě odpadních síranů. Vyrobenou zásadu lze použít pro regulaci pH ve fermentoru a pro vysrážení kyseliny. Pomocí EDBM byly připraveny např. kyselina mravenčí, octová, propionová, vinná, jablečná, mléčná, jantarová, salicylová, citronová, itakonová, glukonová, laktobionová, vitamín C a aminokyseliny. Výroba organických kyselin pomocí EDBM je velmi zkoumaným tématem, mezi ostatním kvůli rostoucímu zájmu o biologicky odbouratelné polymery, v jejichž výrobě se organické kyseliny používají (zvláště kyselina jantarová a kyselina mléčná). [2] [5]

ZÁVĚR

Elektrodialýza je elektromembránový separační proces, který našel uplatnění v různých odvětvích průmyslu a v ochranně životního prostředí. Podle počtu instalovaných zařízení, nejdůležitější aplikací elektrodialýzy je odsolování vod pro přípravu pitné nebo technické vody. Výhodou ED je, že oproti termálním metodám, nevyžaduje přeměnu skupenství, což znamená mnohem nižší spotřebu energie. Hlavní konkurencí ED v oblasti desalinizace je reverzní osmóza. ED je konkurenceschopná v přípravě pitné vody z brakických vod, v případě mořské vody ED ztrácí výhodu v prospěch RO. V Japonsku je ED využívána pro koncentrování solanky v procesu výroby soli. V přípravě velmi zředěných roztoků (ultračistá voda) klasická ED má potíže kvůli nízké vodivosti diluátu, a proto byla vyvinuta elektrodeionizace. EDI je široce využívána pro přípravu ultračisté vody v energetice, farmaceutickém a polovodičovém průmyslu. ED se prosadila také v recyklaci kovů z roztoků, což má ekologický a ekonomický význam. V potravinářství ED našla uplatnění především v mlékárenství (demineralizace syrovátky), stabilizaci vín, úpravě pH vín a ovocných džusů a demineralizaci cukrovarnických roztoků. Použitím ED lze zvýšit kvalitu potravin, a snížit množství odpadu a vliv na životní prostředí. V jiných odvětvích jako je recyklace nemrznoucích kapalin nebo čištění glycerolu, který vzniká jako vedlejší produkt ve výrobě bionafty, se ED teprve prosazuje. EDBM nabízí možnost ekologické výroby organických a anorganických kyselin a louhů z jejich solí bez použití chemikálií a bez vzniku odpadu.

Vývoj elektrodialýzy, jako i ostatních membránových procesů, pokračuje dále. Výzkum nových IEM neustále probíhá, a k tomu přispívá i fakt že se zvyšuje úsilí o vývoj nových, levnějších a vysoce odolných IEM pro palivové články. I přes optimalizaci zařízení, rozšíření tolerovaných pracovních podmínek, a snížení celkových nákladů lze očekávat, že se význam jiných variant (EDI, EDBM atd.) oproti klasické elektrodialýzy bude dále zvyšovat. Zvláště perspektivním směrem výzkumu je výroba kyselin a louhů pomocí EDBM. Elektrodialýza má důležité místo v konceptu udržitelného rozvoje, který se stává v dnešní době stále aktuálnější záležitostí, a nejenom kvůli tomu lze konstatovat, že elektrodialýza má světlou budoucnost.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Electrodialysis. MemBrain [online]. Stráž pod Ralskem [cit. 2022-06-09]. Dostupné z: <https://www.membrain.cz/en/electrodialysis.html>
- [2] BLEHA, Miroslav, Karel BOUZEK, Tomáš BYSTRONĚ, et al. Elektromembránové procesy. 1. Praha: VŠCHT, 2014, s. -312. ISBN 978-80-7080-865-8.
- [3] BAKER, Richard W. Membrane Technology and Applications. 2nd ed. Hoboken: Wiley, 2004. ISBN 9780470020388.
- [4] JAROSZEK, Hanna a Piotr DYDO. Potassium nitrate synthesis by electrodialysis-metathesis: The effect of membrane type. Journal of Membrane Science. 2018, 549, 28-37. ISSN 0376-7388.
- [5] PÄRNAMÄE, R., S. MAREEV, V. NIKONENKO, S. MELNIKOV, N. SHELDESHOV, V. ZABOLOTSKII, H.V.M. HAMELERS a M. TEDESCO. Bipolar membranes: A review on principles, latest developments, and applications: A review on principles, latest developments, and applications. Journal of Membrane Science. 2021, 617, 118538. ISSN 0376-7388.
- [6] SALEH, Tawfik Abdo a Vinod Kumar GUPTA. Nanomaterial and Polymer Membranes - Synthesis, Characterization, and Applications. Amsterdam: Elsevier, 2016. ISBN 978-0-12-804703-3.
- [7] XU, Tongwen. Ion exchange membranes: State of their development and perspective: State of their development and perspective. Journal of Membrane Science. 2005, 263(1), 1-29. ISSN 0376-7388.
- [8] BERNAUER, Bohumil, Miroslav BLEHA, Karel BOUZEK, et al. Membránové procesy. 1. Praha: VŠCHT, 2012, s. -296. ISBN 978-80-7080-808-5.
- [9] CIPOLLINA, Andrea a Giorgio MICALE. Sustainable Energy from Salinity Gradients. Amsterdam: Elsevier, 2016. ISBN 978-0-08-100312-1.
- [10] JIANG, Chenxiao, Dongyu ZHANG, Aamir Shehzad MUHAMMAD, Md. Masem HOSSAIN, Zijuan GE, Yubin HE, Hongyan FENG a Tongwen XU. Fouling deposition as an

effective approach for preparing monovalent selective membranes. *Journal of Membrane Science*. 2019, 580, 327-335. ISSN 0376-7388.

[11] MERINO-GARCIA, Ivan a Svetlozar VELIZAROV. New insights into the definition of membrane cleaning strategies to diminish the fouling impact in ion exchange membrane separation processes. *Separation and Purification Technology*. 2021, 277, 119445. ISSN 1383-5866.

[12] HANSIMA, M.A.C.K., Madhubhashini MAKEHELWALA, K.B.S.N. JINADASA, Yuansong WEI, K.G.N. NANAYAKKARA, Ajith C. HERATH a Rohan WEERASOORIYA. Fouling of ion exchange membranes used in the electro dialysis reversal advanced water treatment: A review. *Chemosphere*. 2021, 263, 127951. ISSN 0045-6535.

[13] JIANG, Chenxiao, Md Masem HOSSAIN, Yan LI, Yaoming WANG a Tongwen XU. Ion Exchange Membranes for Electrodialysis: A Comprehensive Review of Recent Advances. *Journal of Membrane and Separation Technology*. 2014, 3, 185-205. ISSN 1929-6037.

[14] TANAKA, Yoshinobu. Ion exchange membranes: fundamentals and applications. Amsterdam: Elsevier, 2007. Membrane science and technology series, vol. 12. ISBN 978-0-444-51982-5.

[15] NAGARALE, R.K., G.S. GOHIL a Vinod K. SHAHI. Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2006, 119(2), 97-130. ISSN 0001-8686.

[16] GHASSEMZADEH, Lida. Polymer electrolyte membrane degradation and mobility in fuel cells. Stuttgart, 2010. Doktorská disertační práce. Universität Stuttgart, Fakultät für Chemie.

[17] SAYED DAUD, Syarifah Noor Syakiyilla, Juhana JAAFAR, Muhammad Noorul Anam MOHD NORRDIN a Rubita SUDIRMAN. Poly (Ether Ether Ketone) Based Anion Exchange Membrane for Solid Alkaline Fuel Cell: A Review. *Journal of Membrane Science and Research*. 2019, 5(3), 205-215. ISSN 2476-5406.

[18] LIM, Kean L., Chun Y. WONG, Wai Y. WONG, Kee S. LOH, Sarala SELAMBAKKANNU, Nor A. OTHMAN a Hsiharng YANG. Radiation-Grafted Anion-Exchange Membrane for Fuel Cell and Electrolyzer Applications: A Mini Review. 11. *Membranes*, 2021. ISSN 2077-0375.

- [19] JEEVANANDA, T., Kyeong-Ho YEON a Seung-Hyeon MOON. Synthesis and characterization of bipolar membrane using pyridine functionalized anion exchange layer. *Journal of Membrane Science*. 2006, 283(1), 201-208. ISSN 0376-7388.
- [20] SHI, Yu, Chika EZE, Binyu XIONG, Weidong HE, Han ZHANG, T.M. LIM, A. UKIL a Jiyun ZHAO. Recent development of membrane for vanadium redox flow battery applications: A review. *Applied Energy*. 2019, 238, 202-224. ISSN 0306-2619.
- [21] SATA, T., G.N. JONES a T. SATA. *Ion Exchange Membranes: Preparation, Characterization, Modification and Application*. Royal Society of Chemistry, 2004. ISBN 9780854045907.
- [22] KUCERA, Jane. *Desalination - Water from Water (2nd Edition)*. Hoboken: John Wiley, 2019. ISBN 978-1-119-40774-4.
- [23] PATEL, Sohum K., P. Maarten BIESHEUVEL a Menachem ELIMELECH. Energy Consumption of Brackish Water Desalination: Identifying the Sweet Spots for Electrodialysis and Reverse Osmosis. *ACS ES&T Engineering*. American Chemical Society, 2021, 1(5), 851-864. ISSN 2690-0645.
- [24] Ionics EDR handles surface water variability and trihalomethane precursors for Barcelona. SUEZ Water Technologies [online]. [cit. 2022-05-28]. Dostupné z: <https://www.suezwatertechnologies.com/sites/default/files/documents/CS1298EN.pdf>
- [25] Aigües Ter Llobregat, la mayor instalación de EDR del mundo. Canales sectoriales Interempresas [online]. [cit. 2022-05-29]. Dostupné z: <https://www.interempresas.net/Agua/Articulos/46125-Aigues-Ter-Llobregat-la-mayor-instalacion-de-EDR-del-mundo.html>
- [26] CzechIndustry. 14. STUDIO P+P, 3/2015.
- [27] SCHORR, M. *Desalination: Trends and Technologies: Trends and Technologies*. London: IntechOpen, 2011. ISBN 9789533073118.
- [28] MALEK, P., J.M. ORTIZ a H.M.A. SCHULTE-HERBRÜGGEN. Decentralized desalination of brackish water using an electrodialysis system directly powered by wind energy. *Desalination*. 2016, 377, 54-64. ISSN 0011-9164.

- [29] MIR, Namra a Yusuf BICER. Integration of electrodialysis with renewable energy sources for sustainable freshwater production: A review. *Journal of Environmental Management*. 2021, 289, 112496. ISSN 0301-4797.
- [30] SATO, Toshio, Tatsuo TANAKA a Haruhiko OHYA. Bactericidal effect of an electrodialysis system on *E. coli* cells. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*. 1989, 21(1), 47-54. ISSN 0302-4598.
- [31] EDMONDS, C. a E. SALEM. An economic comparison between EDI and mixed-bed ion exchange. *Ultrapure Water*. 1998. ISSN 0747-8291.
- [32] BENVENUTI, Tatiane, Marco Antonio SIQUEIRA RODRIGUES, Andréa Moura BERNARDES a Jane ZOPPAS-FERREIRA. Closing the loop in the electroplating industry by electrodialysis. *Journal of Cleaner Production*. 2017, 155, 130-138. ISSN 0959-6526.
- [33] DOS SANTOS, Camila Silveira Lamanes, Miria Hespanhol MIRANDA REIS, Vicelma Luiz CARDOSO a Miriam Maria DE RESENDE. Electrodialysis for removal of chromium (VI) from effluent: Analysis of concentrated solution saturation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019, 7(5), 103380. ISSN 2213-3437.
- [34] CHOI, Keun Ho a Tae Young JEOUNG. Removal of zinc ions in wastewater by electrodialysis. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2002, 19(1), 107-113. ISSN 1975-7220.
- [35] ARANA JUVE, Jan-Max, Frederick Munk S. CHRISTENSEN, Yong WANG a Zongsu WEI. Electrodialysis for metal removal and recovery: A review. *Chemical Engineering Journal*. 2022, 435, 134857. ISSN 1385-8947.
- [36] CHAN, Ka Ho, Monu MALIK a Gisele AZIMI. Separation of lithium, nickel, manganese, and cobalt from waste lithium-ion batteries using electrodialysis. *Resources, Conservation and Recycling*. 2022, 178, 106076. ISSN 0921-3449.
- [37] PEINEMANN, Klaus-Viktor, Suzana P NUNES a Lidietta GIORNO. *Membrane Technology: Volume 3: Membranes for Food Applications*. Hoboken: Wiley, 2010. ISBN 978-3-527-31482-9.
- [38] Electrodialysis in dairy. *Mega* [online]. Stráž pod Ralskem [cit. 2022-06-06]. Dostupné z: <https://www.mega.cz/dairy-electrodialysis/>

- [39] Mlékárenství. Mega [online]. Stráž pod Ralskem [cit. 2022-06-07]. Dostupné z: <https://www.mega.cz/cs/>
- [40] BORIES, Andre, Yannick SIRE, Delphine BOUISSOU, Sarah GOULESQUE, Michel MOUTOUNET, D. BONNEAUD a F. LUTIN. Environmental Impacts of Tartaric Stabilisation Processes for Wines using Electrodialysis and Cold Treatment. South African Journal of Enology and Viticulture. 2011, 32, 174-182. ISSN 2224-7904.
- [41] SEMI-AUTOMATIC STARS UNITS. Oenodia [online]. [cit. 2022-06-11]. Dostupné z: <https://www.oenodia.com/wp-content/uploads/2019/09/ENG-Data-Facts-STARS-Semi.pdf>
- [42] Tartaric stabilization. Oenodia [online]. [cit. 2022-06-11]. Dostupné z: <https://www.oenodia.com/stabilisation-tartrique-3-2/?lang=en>.
- [43] EL RAYESS, Youssef a Martine MIETTON-PEUCHOT. Membrane Technologies in Wine Industry: An Overview. Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 2016, 56(12). ISSN 1549-7852.
- [44] Recyklace nemrznoucí směsi. Mega [online]. Stráž pod Ralskem [cit. 2022-06-09]. Dostupné z: <https://www.mega.cz/cs/recyklace-glykolu/>
- [45] Recycle antifreeze and HVAC fluids using electrodialysis. MemBrain [online]. [cit. 2022-06-09]. Dostupné z: <https://www.membrain.cz/en/files/aplikace/recycle-antifreeze-and-hvac-fluids.pdf>
- [46] LI, Peng-Fei, Qing-Bai CHEN, Jianyou WANG, Yong XU, Lin DONG, Jin WANG a Jinli ZHAO. Comprehensive bench and pilot-scale study of electrodialysis for ethylene glycol waste fluid desalination during combustible ice mining. Desalination. 2021, 520, 115369. ISSN 0011-9164.
- [47] SDRULA, Nicolae. A study using classical or membrane separation in the biodiesel process. Desalination. 2010, 250(3), 1070-1072. ISSN 0011-9164.
- [48] KINČL, Jan, Tomáš JIŘÍČEK, David NEDĚLA, et al. Použití elektrodialýzy s heterogenní bipolární membránou na recyklaci H₂SO₄ a NaOH z průmyslové odpadní vody [online]. In: . 2016 [cit. 2022-06-14]. Dostupné z: <http://www.odpadoveforum.cz/TVIP2016/prispevky/135.pdf>

[49] Elektrodialysis with bipolar membrane. MemBrain [online]. [cit. 2022-06-12]. Dostupné z: https://www.membrain.cz/en/files/articles/membrain_bipolar-membranes-in-elektrodialysis.pdf

[50] LI, Zhenyu, Afreen SIDDIQI, Laura Diaz ANADON a Venkatesh NARAYANAMURTI. Towards sustainability in water-energy nexus: Ocean energy for seawater desalination. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018, 82, 3833-3847. ISSN 1364-0321.