

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Elektrodialýza a její využití při zahušťování solných roztoků

Bakalářská práce

Příloha č. 1: **Prohlášení autora**

Prohlašuji:

Práci s názvem Elektrodiálýza a její využití při zahušťování solných roztoků 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. 2023

Kryštof Jureček v. r.

OBSAH

0 ÚVOD	5
1 TEORETICKÁ ČÁST	6
1.1 Úprava a zpracování odpadních vod	6
1.1.1 Mechanické metody čištění odpadních vod	6
1.1.2 Chemické, biologické a moderní metody čištění odpadních vod	7
1.2 Zero Liquid Discharge	8
1.2.1 Vysvětlení pojmu	8
1.2.2 Rané ZLD technologie	8
1.2.3 Moderní ZLD technologie	9
1.3 Základní popis elektrodialýzy	12
1.3.1 Popis elektrodialyzéru při konfiguraci pro zahušťování roztoků	12
1.4 Vybrané modifikace elektrodialýzy	13
1.4.1 ED-HC	13
1.4.2 EDR	15
1.4.3 Uspořádání pro iontovou výměnu	16
1.5 Metody předúpravy solanky	16
1.6 Využití ED a porovnání s jinými moderními metodami ZLD	17
1.7 Situace využití technologií ZLD ve vybraných zemích	19
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	21
2.1 Popis zařízení	21
2.2 Postup zprovoznění zařízení	22
2.3 Použité přístroje a chemikálie	23
2.4 Kalibrace	23
2.5 Solný test	23
2.6 Zahušťovací experimenty	23
3 VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ	
A DISKUZE	25
3.1 Kalibrace	25
3.2 Solný test	26
3.2.1 Experiment 1	27
3.2.2 Experiment 2	30
3.2.3 Experiment 3	31
3.2.4 Celkové vyhodnocení experimentů	32
4 ZÁVĚR	35

ANOTACE

Tato bakalářská práce se zabývá elektrodialýzou a jejím využitím, zejména pro přístup Zero Liquid Discharge (ZLD). Cílem teoretické části práce je posoudit potenciál elektrodialýzy jako klíčového procesu pro dosažení ZLD a analyzovat její efektivitu při čištění a recyklaci odpadních vod. Práce se zaměřuje na principy elektrodialýzy, optimalizaci procesních podmínek a hodnocení účinnosti odsolování vody. Rovněž je nastíněna situace v tomto odvětví ve vybraných zemích. Experimentální část se zaměřuje na zahušťování roztoků síranu sodného pomocí elektrodialyzační jednotky.

KLÍČOVÁ SLOVA

elektrodialýza, Zero Liquid Discharge, membránové procesy, odpadní vody

TITLE

Electrodialysis and its application in the concentration of saline solutions

ANNOTATION

This bachelor's thesis deals with electrodialysis and its utilization, particularly for Zero Liquid Discharge (ZLD). The aim of the theoretical part of the thesis is to assess the potential of electrodialysis as a key process for achieving ZLD and analyze its effectiveness in the treatment and recycling of wastewater. The thesis focuses on the principles of electrodialysis, the optimization of process conditions, and the evaluation of water desalination efficiency. The situation in this field in selected countries is also outlined. The experimental part focuses on the concentration of sodium sulfate solutions using an electrodialysis unit.

KEYWORDS

Electrodialysis, Zero Liquid Discharge, membrane processes, wastewater

0 ÚVOD

Zero liquid discharge je koncept, který se snaží minimalizovat nebo úplně eliminovat odpadní vodu v průmyslových procesech. ZLD procesy se stávají stále populárnějšími zejména v oblastech s omezenými zdroji vody či s přísnými environmentálními normami. Energetická náročnost membránových procesů bývá nižší než v případě klasických, termických procesů ZLD, ale i tak je třeba balancovat benefity využití těchto moderních procesů s ekonomickou náročností, která stále zdaleka není zanedbatelná. Můžeme doufat, že s postupujícím rozvojem těchto technologií budou jejich pořizovací a provozní náklady klesat a membránové procesy se stanou klíčovým článkem ve snaze o udržitelnější budoucnost. Současný vývoj je tomu nakloněn.

Elektrodialýza nachází své uplatnění v hierarchii ZLD procesů zejména jakožto metoda vhodná pro úpravu odpadních vod o vyšších salinitách. Při elektrodialýze vzniká odpadní koncentrát a zpracování a správa tohoto odpadu může být technicky a ekonomicky náročná zejména tam, kde opětovné využití není možné. Součástí zdokonalování technologií ZLD je tedy i hledisko zpracování pevných odpadů, které vznikají při snaze zcela eliminovat odpady kapalné a šetřit tak vodu. Je nutné mít také na paměti, že dokonalejší metody úpravy kapalných odpadů jsou pouze jednou stranou mince a tou druhou je jejich samotná produkce. Je zodpovědností naší společnosti s vodou zacházet jako s cenným zdrojem, jehož obnova stojí značné úsilí.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Úprava a zpracování odpadních vod

Odpadní vody lze dělit na splaškové, průmyslové a srážkové. Mezi splaškové odpadní vody patří ty, které jsou vypouštěny do veřejné kanalizace z obytných domů, veřejných budov, restaurací a podobně. Množství splaškové vody je prakticky shodné se spotřebou pitné vody. Průmyslové odpadní vody jsou ty vody, které jsou po předchozí úpravě do veřejné kanalizace vypouštěny průmyslovými závody. Základní, dlouhodobě aplikované metody čištění odpadních vod se dají zhruba rozdělit na mechanické, chemické a biologické, ale je nutné mít na paměti, že toto rozdělení je pouze přibližné a řada procesů využívá kombinaci jednotlivých dějů [6].

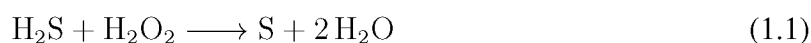
1.1.1 Mechanické metody čištění odpadních vod

Mechanické čištění odpadních vod je prováděno za účelem odstranění hrubých nečistot. Prvním stupněm mechanického čištění jsou česle a síta. Používají se, aby se zamezilo ucpání příváděcího řádu, poškození čerpadel většími částicemi či celkovému narušování úpravárenského procesu. Nečistoty obsažené v odpadních vodách lze rozdělit podle jejich hustoty. Mezi nečistoty, které jsou těžší než voda, se řadí především písek. Proto jsou do čistírny odpadních vod instalovány lapáky písku. Nečistoty lehčí než voda jsou zejména ropné látky a tuky, pro jejichž odstranění jsou instalovány gravitační separátory, což jsou v zásadě pouze nádrže s klidnou hladinou, v nichž tyto látky stoupají k hladině, odkud jsou následně odstraňovány. V odpadních vodách jsou přítomny i hrubší suspenze s hustotou přibližně odpovídající hustotě vody [6].

Dalšími mechanismy, které se řadí mezi mechanické metody čištění odpadních vod, jsou flotace a sedimentace neboli usazování. Flotace je proces, kdy je čištěná kapalina probublávána plynem, jehož bubliny stoupají k hladině a spolu s sebou vynášejí i nesmáčivé složky, které se na ně vážejí. Jemné kaly, které nebyly odstraněny žádnou ze zmíněných metod, se nechávají sedimentovat v usazovacích. Filtrace bývá obvykle jedním ze závěrečných kroků při úpravě vody. Následuje obvykle za sedimentací či za čiřením, které bude zmíněno u chemických metod čištění odpadních vod. Nejčastěji jsou využívány tzv. otevřené filtry.

1.1.2 Chemické, biologické a moderní metody čištění odpadních vod

Chemické čištění odpadních vod rozdělujeme do dvou hlavních kategorií. Jednou z nich jsou neutralizační reakce, druhou různé oxidačně-redukční reakce. Slabě kyselá voda se dají v malém množství vypouštět do vodotečí, kde dochází k jejich neutralizaci v této vodě přítomnými hydrogenuhličitany alkalických kovů a kovů alkalických zemin. V případě zásaditých vod je nejčastější využití jiných odpadních vod, a sice těch kyselých, které mezi odpadními vodami převažují. Je-li nutné neutralizaci provádět přímým přidáváním chemikálií, pak v případě kyselých vod využíváme oxidu či hydroxidu vápenatého, hydroxidu sodného, uhličitanu sodného a podobně. V případě zásaditých vod je pak nejčastější neutralizace přídavkem kyseliny sírové. Co se týče reakcí oxidačně-redukčních, příkladem může být odstraňování sulfanu z odpadních vod oxidací peroxidem vodíku na síru podle následující rovnice:



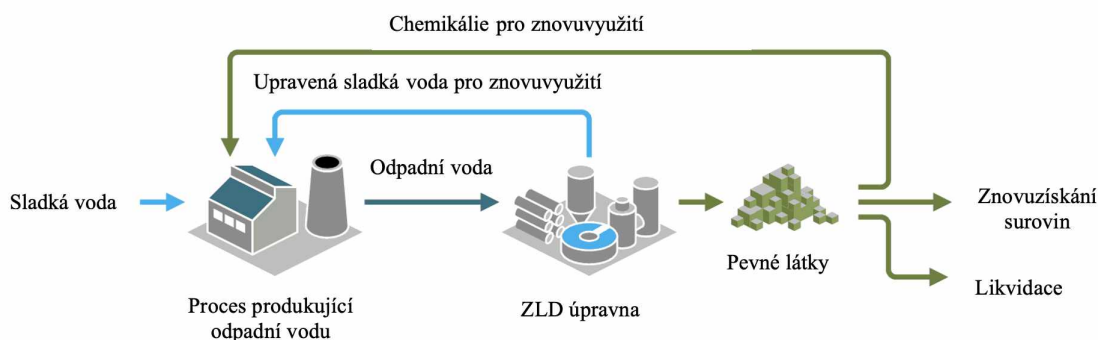
Zejména při výrobě pitné vody se využívá koagulace neboli čiření, což je proces, který spočívá v dávkování dvojmocných či trojmocných solí železa a hliníku do zpracovávané vody. Tyto soli hydrolyzou poskytují hydroxid železitý a hlinitý. Konečné hydroxidy však nejsou samotnou účinnou složkou. Tou jsou meziproducty hydrolyzy, a sice polyhydroxykomplexy. Ve vodě obsažené koloidní částice čili částice menší než 1 μm neustále vykonávají Brownův pohyb, jehož energie zabraňuje jejich sedimentaci. Přítomností vznikajících polyhydroxykomplexů dochází k destabilizaci těchto koloidních částic, které pak snadněji sedimentují. Biologické čištění odpadních vod využívá mikroorganismů, které biochemickými reakcemi rozkládají přítomné nežádoucí organické látky. Tyto biochemické procesy lze rozdělit na aerobní a anaerobní. Aerobní procesy rozkladu organických látek ke svému průběhu potřebují dostatečný přísun kyslíku, provádějí se tedy v tzv. aktivačních nádržích, které jsou probublávány kyslíkem zasoučasného dostatečně intenzivního míchání. Naproti tomu anaerobní procesy probíhají v nepřítomnosti kyslíku. Finálním produktem anaerobních procesů je oxid uhličitý a methan. Nejčastější je využití kombinace jak aerobních, tak anaerobních procesů [6].

Vedle zcela zavedených a dlouho využívaných metod úpravy odpadních vod se objevují nové, modernější procesy, které mohou být založeny jak na mechanických, tak na chemických či biologických dějích nebo na jejich kombinaci. O řadě těchto procesů bude pojednáno ve druhé kapitole, která se zabývá pojmem Zero Liquid Discharge. Hlavním pilířem pro dosažení filozofie ZLD je právě aplikace moderních technologických procesů úpravy vody [6].

1.2 Zero Liquid Discharge

1.2.1 Vysvětlení pojmu

Zero liquid discharge (ZLD), v překladu „nulový kapalný odtok“, je strategií odpadového hospodářství, která spočívá v eliminaci vzniku kapalného odpadu s cílem optimalizace hospodaření s vodou. Kvůli zpřísnování environmentálních regulací a rostoucím nákladům na likvidaci odpadních vod vzrostl opět v poslední době zájem o ZLD technologie. Jejich širší implementaci doposud bránily vysoké pořizovací ceny a vysoké náklady na provoz, způsobené zejména značnou energetickou náročností těchto zařízení. V současnosti se nicméně stává využití ZLD technologií výhodným, někdy až dokonce nezbytným [4, 5].



Obrázek 1: Grafická vizualizace procesu produkce a úpravy odpadní vody s implementací ZLD procesů, převzato z [8]

1.2.2 Rané ZLD technologie

Rané ZLD technologie byly postaveny výhradně na využití termických procesů – odpadní voda byla typicky odpařována v zahušťovači solanky, po kterém následoval krystalizátor či odpařovací nádrž. Následně došlo k jejímu zkondenzování a opětovnému využití. Pevný odpad (zpravidla sůl) se v závislosti na své hodnotě buď převezl na skládku, nebo došlo k jeho dodatečnému zpracování a dalšímu využití [4].

Hlavní metodou postavenou na termických procesech je MVC (mechanical vapor compression, mechanické stlačování par). Zpracovávaný vodný roztok je přehřátý výměníky tepla, které využívají teplo z vody odpařované v zahušťovači solanky, poté je smíchán s recirkulujícím solankovým kalem v jímce tohoto zařízení. Solankový kal je dále převeden do vrchu zahušťovače a stéká dolů do řady trubek tepelného výměníku, na jejichž vnitřním povrchu se tvoří tenký film. Zde probíhá odpar vody. Vyprodukovaná vodní pára proudí do stlačovače vodních par za účelem zvýšení její teploty a následně je přiváděna k vnějšímu povrchu trubek tepelného výměníku. Tato přehřátá pára kondenzuje a odevzdané teplo slouží právě k odparu tenkého filmu na vnitřním

povrchu trubek. Ta jeho část, která se neodpařila, putuje trubkami tepelného výměníku dolů a posléze slouží k výše zmíněnému přehřátí přiváděného roztoku [4].

MVC je proces, který typicky vyžaduje 20-25 kWh (kilowatthodin, 1 kWh = 3 600 000 J) elektrické energie na 1 m³ upravovaného roztoku, přičemž některé zdroje uvádějí až 39 kWh na 1 m³. Tato hodnota často bývá základem, se kterým se porovnává energetická náročnost jiných procesů, jelikož MVC je dobře rozšířenou metodou, která v praxi nachází využití již desítky let [4].

1.2.3 Moderní ZLD technologie

Membránové procesy

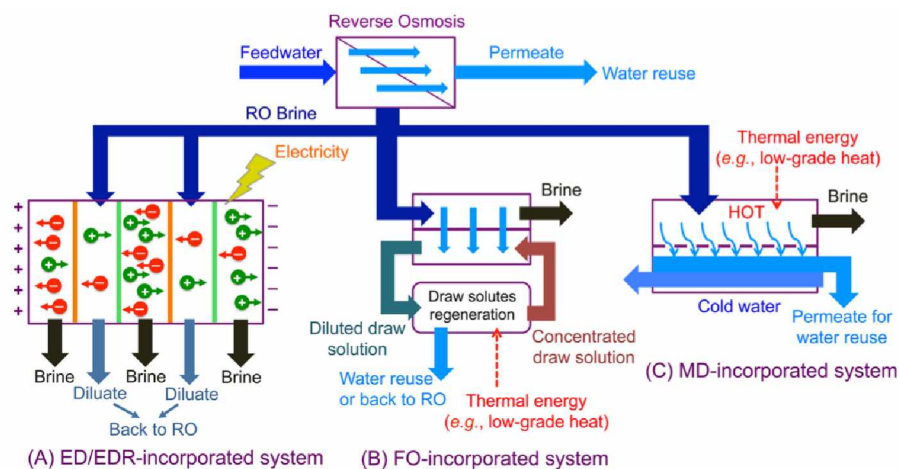
Většina moderních ZLD technologií je založena na membránových procesech. Základem těchto procesů je využití membrán. Membránou se rozumí fyzikální bariéra, která vykazuje semipermeabilní neboli polopropustné vlastnosti, tedy propouští zejména nízkomolekulární látky, kdežto látky koloidní a makromolekulární jsou zadržovány. Základní dělení membránových procesů se opírá o různé druhy hnací síly, která je využita. Membránové procesy pak dělíme na tlakové, kdy hnací silou je gradient tlaku, difúzní, které jsou založeny na existenci gradientu chemického potenciálu a elektrodifúzní opírající se o existenci gradientu elektrochemického potenciálu. Mezi tlakové membránové procesy řadíme mikrofiltraci, ultrafiltraci a reverzní osmózu, mezi difúzní například dialýzu a mezi elektrodifúzní například elektrodialýzu. V průmyslové praxi jsou nejrozšířenější tlakové membránové procesy [1, 2].

Dopředná osmóza

Druhý termodynamický zákon říká, že izolovaný termodynamický systém spěje ke stavu vyrovnání chemických potenciálů. Důsledkem toho je existence gradientu osmotického tlaku mezi roztoky o různých koncentracích rozpuštěných látek. Dopředná osmóza (FO) je proces, který jako svou hnací sílu využívá právě tohoto gradientu: mezi méně koncentrovaným roztokem (nástríkem) na jedné straně polopropustné membrány a koncentrovanějším tažným roztokem na straně druhé. Dochází k průchodu vody z nástríku do tažného roztoku přes semipermeabilní membránu, která není pro jiné látky propustnou. Napájecí roztok se tak zakoncentrovává a tažný roztok solution nařed'uje. Zakoncentrovaný napájecí roztok označovaný jako solanka se vede do krystalizátoru nebo odpařovací nádrže. Tato "extrakce" vody z nástríku do tažného roztoku bývá jedním z kroků vícestupňového procesu. Následujícím krokem bývá úprava tohoto roztoku s cílem separace vody pomocí reverzní osmózy, nanofiltrace, ultrafiltrace, membránové destilace či dalších metod [4, 7].

Volba tažného roztoku je velmi důležitým krokem celého procesu. Odvíjí se od toho, jakým

způsobem bude jeho regenerace probíhat. Velmi často používaným je roztok chloridu sodného, volený pro jeho vysokou rozpustnost a jeho schopnost snadného zakonzentrování pomocí reverzní osmózy bez značného rizika scalingu. V minulosti byla často využívána mořská voda, například voda z Mrtvého moře. Byly však testovány i různé další různé sloučeniny, existuje patent na využití oxidu siřičitého při využití FO pro desalinaci mořské vody [13], dále je patentováno užití vodných roztoků alifatických alkoholů [14]. Zkoumáno bylo rovněž využití síranu hlinitého [15] nebo roztoků glukózy či roztoků glukózy a fruktózy [16]. Kombinací amoniaku a oxidu uhličitého ve specifických poměrech bylo možné připravit velmi koncentrované tažné roztoky termicky labilních amonných solí. Důsledkem termické lability těchto solí je jejich snadná odstranitelnost z roztoku, a tedy i jeho obnovitelnost [17].



Obrázek 2: Schematické znázornění možného způsobu provedení ZLD procesu [4]

Obrázek 2 znázorňuje možný způsob provedení ZLD procesu a poskytuje nám náhled do toho, na jakém místě v hierarchii úpravných procesů může dopředná osmóza stát. V případě tohoto vyobrazení nejprve dochází k předúpravě feedwater pomocí reverzní osmózy, kdy voda získaná jako permeát může být opětovně využita, naproti tomu retentát čili solanka podstupuje další úpravy elektrodialýzou, membránovou destilací a právě dopřednou osmózu [4].

Hlavními výhodami FO v porovnání s jinými ZLD metodami je vysoká míra regenerace vody, malé množství solankového odpadu, nízká náchylnost k zanášení (fouling) a nízké energetické nároky. Zdokonalení procesu dopředné osmózy může být docíleno vyvíjením membrán s vyšší prostupností pro vodu, selektivitou, menšími sklony k vnitřní koncentrační polarizaci (Internal Concentration Polarization, ICP) a vyšší chemickou a mechanickou stabilitou. Čerpací roztok by pak měl umožňovat vysoký tok vody, vyznačovat se nízkou tendencí ke zpětnému toku roztoku, absencí toxicity, snadnou obnovitelností a rozumnou cenou [7].

Reverzní osmóza

Reverzní osmóza je děj, který se řadí k tlakovým membránovým procesům a zároveň se jedná o technologii využívanou v ZLD. Dochází při ní k transportu rozpouštědla membránou proti směru působení osmotického tlaku v důsledku uměle zvýšeného tlaku na straně koncentrovanějšího roztoku. Rozpuštěné soli membrána zachycuje. Výhodou RO je relativně nízká energetická náročnost, úskalím tohoto procesu je jeho aplikovatelnost pouze na roztoky, jejichž salinita dosahuje omezených hodnot [9].

V praxi je možné tyto procesy využít jako konsektivní děje, kdy nejprve dojde k zakoncentrování solanky pomocí reverzní osmózy a následně je koncentrace soli ještě zvýšena pomocí elektrodiálýzy, dopředné osmózy či membránové destilace. Takovéto uspořádání schematicky znázorňuje Obrázek 2. Takto upravený roztok následně projde poslední fází úpravy, kdy je veden do krystalizátoru či odpařovací nádrže. Výše uvedené děje tedy nahrazují zahušťovač solanky a výrazně snižují energetické nároky zpracování odpadní vody [4,9].

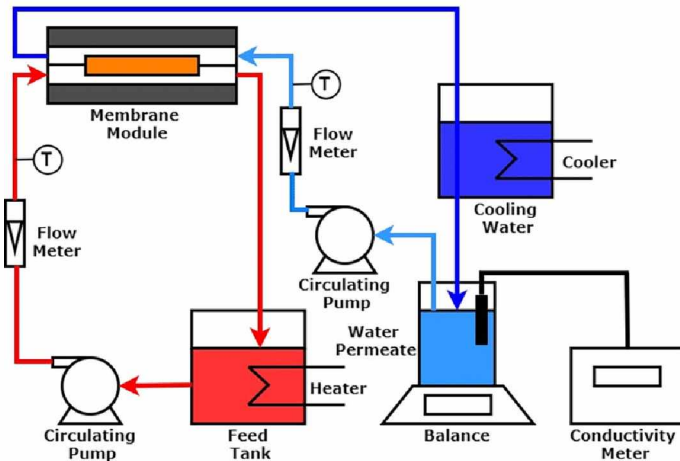
Membránová destilace

Membránová destilace (Membrane Distillation, MD) je proces, jehož hnací silou je gradient teploty, respektive tlaku. Funguje na základě principu rovnováhy mezi parou a kapalinou, přičemž pouze těkavé složky jsou transportovány prostřednictvím přítomné hydrofobní membrány. Proces je řízen rozdílem parciálního tlaku roztoku kontaktujícího jednu stranu porézní hydrofobní membrány a roztoku na druhé straně membrány. K vypařování dochází na povrchu roztoku, pokud je tlak par na straně roztoku větší než na straně kondenzátu [9].

Jednotky MD jsou k dispozici v řadě konfigurací, ale pro odstraňování solí je nejvhodnější kontaktní membránový proces destilace (DCMD). Během tohoto procesu je horký roztok přiváděn na jednu stranu porézní hydrofobní membrány, zatímco chladný destilát proudí na druhé straně. Hydrofobní membrána umožňuje vodní páře proniknout, zatímco brání průchodu kapalně fáze. Difúze vodní páry odpařené z horkého roztoku na rozhraní roztok-membrána probíhá skrze póry hydrofobní membrány vyplněné plynnou fází, přičemž tato vodní pára kondenzuje na chladném rozhraní destilátové membrány. Pro pohyb vodní páry je nutný gradient tlaku par, který lze zvýšit ohřevem vstupní vody [9, 11].

Výhodou MD je mnohem nižší požadovaná teplota (typicky pod 70 °C) než pro konvenční destilační kolonu. Nežádoucím jevem, který doprovází membránové procesy a snižuje jejich efektivitu, je koncentrační polarizace. Koncentrační polarizace nastává, když se koncentrace určité složky na hranici s membránou zvyšuje nebo snižuje v důsledku selektivního transportu skrze membránu. Přenos hmoty membránou je tímto jevem narušen. Navíc koncentrační polarizace může vést k tvorbě usazenin nebo zanesení membrány, což může snížit jak životnost, tak účinnost membrány a zvýšit náklady na údržbu. Celkově je cílem v membránových procesech

minimalizovat koncentrační polarizaci, aby se maximalizoval výkon a efektivita procesu. Výkon MD je jenom slabě ovlivněn těmito koncentračními polarizačními jevy, takže do procesu mohou být přiváděny soli o vysokých koncentracích, což může být považováno za další výhodu tohoto procesu [9, 11]. Naproti tomu například v přítomnosti těkavých polutantů či surfaktantů v nástrihu, například v průmyslu pracujícím s břidlicovými plyny, může dojít k navlhnutí membrány, která pak umožňuje průchod těkavých sloučenin, čímž je snížena kvalita permeátu (vody) [18].

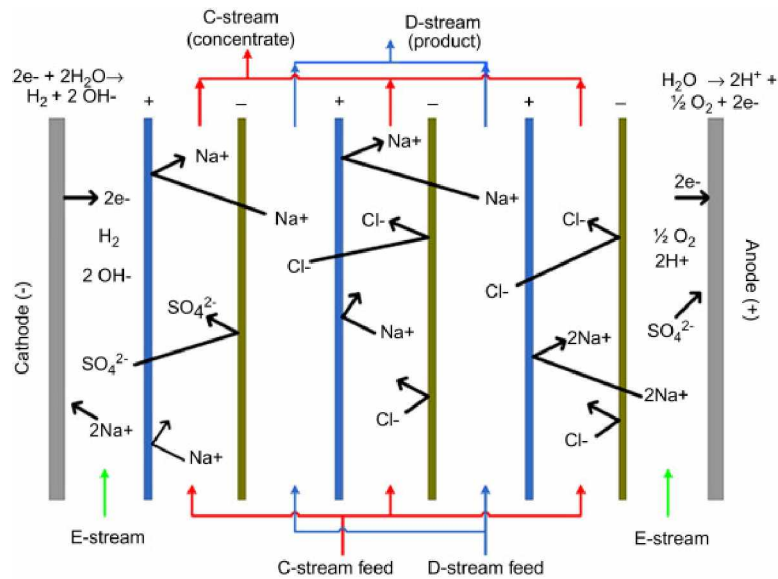


Obrázek 3: Schéma procesu DCMD [32]

1.3 Základní popis elektrodialýzy

1.3.1 Popis elektrodialyzéru při konfiguraci pro zahušťování roztoků

Hlavní funkční částí elektrodialyzéru je membránový svazek, který nejčastěji tvoří pravidelně se střídající kationtově selektivní (KM) a aniontově selektivní membrány (AM). Iontovými respektive iontově selektivní membrány dělíme do dvou základních kategorií podle toho, jaký náboj mají skupiny vázané v materiálu, který tyto membrány tvoří. Od toho se rovněž odvíjí, pro který náboj budou tyto membrány propustnější. V případě, že u vázaných skupin v membráně převažuje náboj kladný, je membrána propustnější pro ionty náboje záporného a jedná se o aniontově selektivní membránu. Naopak převažují-li náboje záporné, pak je membrána propustnější pro ionty kladné a jedná se o kationtově selektivní membránu. Je tedy zřejmé, že membránami snáze procházejí ionty mající opačný náboj než ten, kterým disponují v membráně vázané skupiny. Mezi membránami jsou umístěny takzvané rozdělovače neboli spacery, které zajišťují existenci prostor, kterými může protékat kapalina - tyto prostory mezi membránami se nazývají průtočné či pracovní komory. Existuje vícero druhů spacerů a lze je dělit na základě několika kritérií, a sice podle způsobu vedení toku kapaliny, podle způsobu podepření iontově selektivní membrány a zajištění turbulizace toku kapaliny. Rozlišujeme tak tedy například spacery síťového typu, labyrintového typu, s obdélníkovou komorou, s turbulizačními přepážkami apod. [3].



Obrázek 4: Schéma uspořádání ED [12]

Na Obrázku 4 je schéma elektrodialýzy, C-stream feed značí přiváděný proud koncentrátu, D-stream feed značí přiváděný proud diluátu, C-stream (product) odváděný koncentrát a D-stream (product) odváděný diluát. E-stream značí proud elektrodového roztoku. Na obrázku zcela vlevo je umístěna katoda a zcela vlevo anoda [12].

Takzvaný membránový pár je označován za základní strukturní prvek elektrodialyzéru. Je tvořen KM, koncentrátovou komorou, AM a diluátovou komorou. Svazek membrán tvořený daným množstvím membránových párů je umístěn mezi stahovacími deskami, které zajišťují integritu membrán, sbíhají se v nich kanálky ze spacerů a rovněž jsou zde umístěny elektrody - na jedné desce katoda a na druhé anoda. Na elektrody přiváděné stejnosměrné napětí je důvodem pohybu iontů, tedy hybnou silou celého procesu. K elektrodám je přiváděn elektrodový roztok do elektrodových komor oddělených od ostatních proudů. Jelikož na elektrodách probíhají elektrodové reakce, je nutno odvádět plyny při nich vznikající - na anodě vznikající kyslík a na katodě vznikající vodík. Elektrodový roztok právě mimo jiné tuto funkci plní a většinou se jedná o roztok elektrochemicky inertního elektrolytu [3].

1.4 Vybrané modifikace elektrodialýzy

1.4.1 ED-HC

ED-HC neboli Electrodialysis with Hydrodynamic Control je způsob provedení elektrodialýzy využívající hydrodynamickou kontrolou pro dosažení zvýšené efektivity při zahušťování roztoků solí na vysoké koncentrace pro různé aplikace (výroba slané vody, separace iontů a podobně). Speciální membránové konfigurace, jako jsou dutá vlákna nebo monolitické membrány mohou

být využity pro zlepšení proudění roztoků a minimalizaci nerovnoměrných proudových cest. Cílem je maximalizovat rozložení průtoku roztoku a minimalizovat vznik koncentračních polarizací na povrchu membrán. V případě takovýchto modifikací hovoříme právě o výše zmíněné hydrodynamické kontrole.

Experimenty ukázaly, že maximální koncentrace soli při zahušťování pomocí ED je primárně ovlivněna koeficientem transportu vody a rozpustností soli ve vodě (nepřekročitelná hranice). Koeficient transportu vody α_w je poměr mezi transportem čisté vody a iontů membránou. Lze jej vypočítat podle následující rovnice:

$$\alpha_w = \frac{1000 - c_{s,app}}{c_{s,app}}, \quad (1.2)$$

kde $c_{s,app}$ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) je zdánlivá koncentrace soli uvnitř membrán. Ta se vyhodnocuje kontinuálně v průběhu procesu a je funkcí času, kdy platí:

$$c_{s,app}(t) = c_s(t) + m_c(t) \frac{dc_s}{dm_c}(t), \quad (1.3)$$

kde c_s ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) je koncentrace soli v koncentrátu a m_c je hmotnost koncentrátu. Zdánlivá koncentrace je termín, který vystihuje skutečnost, že membránami neprocházejí ionty tvořící sůl současně, nýbrž oddělené ionty, které po spojení sůl opět generují. [10]

Například v případě sloučeniny KHCO_3 byla maximální dosažitelná koncentrace při experimentu autorů [10] limitována koncentrací uvnitř membrán $c_{s,app}$. Od určitého okamžiku v průběhu zahušťování soli ED je možné považovat koncentraci zahušťovaného roztoku soli za konstantní. Původní koncentrace této soli v zahušťovaném roztoku nehraje roli, protože po dostatečně dlouhé době od počátku procesu lze příspěvek na počátku rozpuštěného množství soli k celkové koncentraci zanedbat. Koncentrace soli tedy dále neroste a je dána jen koncentrací přicházejících iontů. K naprostému zahuštění samozřejmě nedojde ani v neomezeném časovém horizontu, protože procházející ionty s sebou vždy strhávají i molekuly rozpouštědla (vody). Autoři [10] použili k experimentu ED svazek složený ze standardních heterogenních kationtových (CMH-PES) a aniontových (AMH-PES) iontově selektivních membrán RALEX® (MEGA a.s., Česká republika) s polyethylenovými spacersy o tloušťce 0,8 mm. ED svazek se skládal z 10 membránových párů s aktivní membránovou plochou 0,064 m². Byla zjištěna $c_{s,app}$ 255 g · kg⁻¹, přičemž rozpustnost KHCO_3 ve vodě činí asi 265 g · kg⁻¹. Naproti tomu v případě roztoku KNO_3 , podrobenému ED na stejném experimentálním uspořádání, tomu bylo naopak a $c_{s,app}$ byla o 8,8 g · kg⁻¹ vyšší než rozpustnost této soli ve vodě. V případě většiny solí je určující $c_{s,app}$ stejně jako na uvedeném příkladu KHCO_3 , nikoliv jejich rozpustnost ve vodě. [10]

Tabulka 1: Chemické sloučeniny a hodnoty relevantních veličin [10]

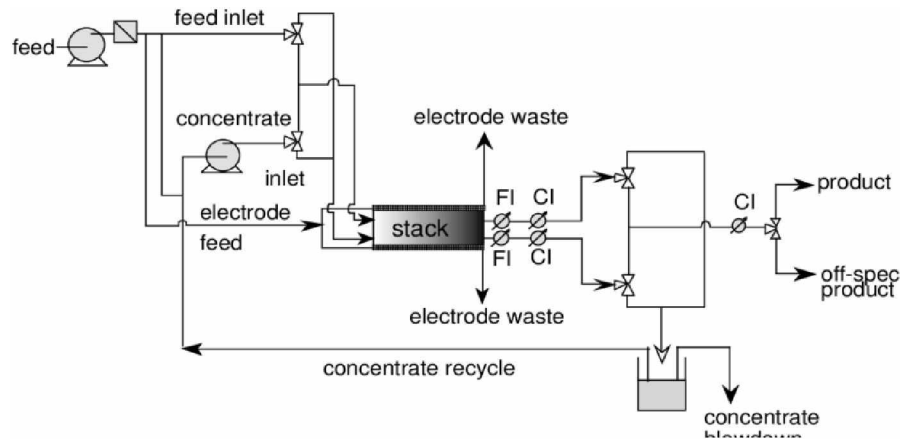
Sloučenina	$c_{s,app}$ (g · kg ⁻¹)	α_w
Na ₂ SO ₄	193,1	4,0
K ₂ SO ₄	129,0	3,2
NaCl	175,0	4,0
NaCl:Na ₂ SO ₄	160,5	4,6
KCl	186,3	3,8
MgCl ₂	112,0	7,1
NH ₄ Cl	148,5	5,8
NaNO ₃	227,6	3,3
KNO ₃	267,6	2,5
NH ₄ NO ₃	229,6	3,1
Ca(NO ₃) ₂	208,7	3,3
Mg(NO ₃) ₂	173,8	4,3
NaHCO ₃	104,2	3,9
KHCO ₃	242,7	2,9
NH ₄ HCO ₃	205,1	4,1

Z Tabulky 1 je patrné, že pomocí ED lze dosáhnout vyšších maximálních koncentrací u solí, jejichž koeficient transportu vody α_w je nižší, není-li tato koncentrace limitována jejich rozpustností ve vodě. I když je tedy maximální dosažitelná koncentrace soli v koncentrátu nižší u solí s vyššími hodnotami koeficientu transportu vody α_w , bývá stále podstatně vyšší než v případě hodnot dosažitelných pomocí reverzní osmózy (75 g · kg⁻¹) [10].

1.4.2 EDR

Zásadním problémem, který ovlivňuje účinnost téměř všech membránových separačních procesů, je zanášení membrány (fouling). Také při elektrodialýze se suspendované pevné látky nesoucí kladné či záporné elektrické náboje jako jsou například polyelektrolyty, huminové kyseliny a povrchově aktivní látky ukládají na povrchu membrány a zvyšují její odpor. U elektrodialýzy je však možné do značné míry tento problém eliminovat tím, že se v určitých časových intervalech obrátí polarita aplikovaného elektrického proudu. Tento proces se nazývá reverzní elektrodialýza (EDR, Electrodialysis Reversal). Aby bylo obrácení polarity účinné, musí být doprovázeno i obrácením toku proudů. Z diluátové komory se stane koncentrátová komora a naopak. To však vždy vede k určité ztrátě produktu a zároveň vyžaduje sofistikovanější řízení toku. Polarita proudu se mění v určitých časových intervalech v rozmezí od několika minut do několika hodin. Během přepólování a obrácení směru proudění nastává krátká perioda, kdy koncentrace odsoleného produktu překročí specifikace pro kvalitu produktu. Proto má výstup produktové vody snímač koncentrace, který ovládá přídatný třícestný ventil. Tento ventil směřuje tok produktu s příliš vysokou koncentrací do koncentrátu a poté, když se koncentrace vrátí na specifikovanou hodnotu, je tok produktu nasměrován zpět k výstupu produktu. Při elektrodialýze se tedy vždy určité

množství produktu ztratí v proudě odpadu. Tato skutečnost není problémem při odsolování brakické vody, ale může být nepřijatelná pro určité aplikace v potravinářském a farmaceutickém průmyslu, když se zpracovávají roztoky s vysoce hodnotnými produkty. V těchto aplikacích je elektrodialýza provozována v klasickém jednosměrném režimu, ve kterém jsou aplikované elektrické pole a proudy diluátu a koncentrátu trvale fixovány [9].



Obrázek 5: Scéma uspořádání toku u EDR [26]

1.4.3 Uspořádání pro iontovou výměnu

Elektrodialýza se neomezuje jen na odsolování resp. koncentrování roztoků, ale je možné ji aplikovat například s cílem změkčování vody, jelikož elektrodialyzér může fungovat jako kontinuální měnič iontů. Mezi deskami, čili mezi elektrodami, jsou umístěny pouze KM a do komor je střídavě přiváděn roztok NaCl a vstupní voda, kterou si klademe za cíl změkčit čili ochudit o ionty Ca^{2+} . Pak díky selektivě KM můžeme v upravované vodě měnit ionty Ca^{2+} za ionty Na^+ . Z roztoku NaCl, který je vůči změkčované vodě umístěn anodovým směrem, procházejí přes KM směrem ke katodě preferenčně sodné ionty. Ionty vápenaté (Ca^{2+}) obsažené ve změkčované vodě procházejí přes KM rovněž směrem ke katodě, voda je tak o tyto ionty ochuzována a díky přicházejícím sodným iontům je zachována elektroneutralita [3]. Pro výměnu aniontů je možné využít analogického uspořádání, ale s použitím pouze AM. Toho se využívá například při odstraňování kyseliny citronové respektive citrátu z ovocných džusů s cílem stabilizovat pH. Místo roztoku NaCl je v tomto případě využitý roztok KOH a citrátové anionty jsou nahrazovány OH^- ionty [3].

1.5 Metody předúpravy solanky

Pro určení vhodných technologií pro zpracování odpadního roztoku o vysoké salinitě je nezbytná analýza různých sloučenin přítomných v roztoku. Na základě povahy znečištění (např. organické, anorganické atd.) lze pro předúpravu použít několik procesů a technologií. Předúprava je nezbytná

k předcházení zanášení. Ionty způsobující tvorbu usazenin (Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-}), organická hmota a křemík (SiO_2) jsou hlavními příčinami zanášení. Pokud jde o ionty způsobující tvrdost vody (Ca^{2+} , Mg^{2+}), nejběžněji používaným procesem předúpravy je chemické srážení. Nevýhodou je, že při chemické srážení metodě se vytváří vedlejší produkt, který je třeba likvidovat, čímž se zvyšují ekonomické náklady. Další nevýhodou je, že organické znečištění a znečištění SiO_2 touto metodou není řešeno. Přesto je vynakládáno usíli na zdokonalování této metody (např. přidání zárodkového materiálu k podpoře růstu krystalů). Chemická srážecí metoda je velmi důležitá pro ZLD systémy, protože ostatní metody a technologie předúpravy jsou stále ve fázi posuzování jejich technické a ekonomické udržitelnosti [31].

Chemická koagulace dosahuje dobrých výsledků při odstraňování organické hmoty z městských odpadních roztoků. Nicméně z důvodu vysoké spotřeby chemikálií a potřeby likvidace kalu je nákladná. Alternativou k chemické koagulaci je elektrokoagulace (EC), která produkuje nižší objemy kalu a je méně náročná na rozměry zařízení než chemická koagulace. Pomocí EC je možné dosáhnout odstranění více než 80 % iontů Ca^{2+} a Mg^{2+} v odpadních roztocích, studie rovněž ukázaly, že EC lze účinně použít i při odstraňování organických látek a křemíku. Je však zapotřebí provést více výzkumných studií k potvrzení účinnosti této metody. Dalším procesem vhodným pro předúpravu je iontová výměna (IEX). Je považována za cenově příznivý proces (0,08–0,21 USD/m³). Hlavním faktorem zvyšujícím náklady tohoto procesu je nutnost regenerace membrán. Výkon procesu je rovněž ovlivněn koncentrací rozpuštěných solí v solance. Nanofiltrace (NF) je membránová technologie, která se rovněž používá při předúpravě solanky, protože je značně spolehlivá a neprodukuje kal. Podle několika studií má NF potenciál řešit ionty Ca^{2+} a Mg^{2+} , organickou hmotu i SiO_2 . Nicméně jelikož se jedná o membránový proces, je slabinou NF zanášení, a proto může být tato metoda využita jenom pro předúpravu solanek o salinitě nižší než 55 000 mg/l [31].

1.6 Využití ED a porovnání s jinými moderními metodami ZLD

Zásadním, výše již zmíněným využitím ED, je zpracování průmyslových odpadních vod o salinitách nižších než 5000 mg/l. K desalinaci mořské vody se typicky nevyužívá kvůli vysokým nákladům. Teoretická spotřeba energie je přibližně 1,05 kWh/m³ mořské vody, ale skutečná hodnota je mezi 10 a 25 kWh/m³. Pro brakickou vodu o salinitě 2000 až 10000 mg/l je tato spotřeba teoreticky 0,05 až 0,33 kWh/m³, ale prakticky bývá 0,4 až 4 kWh/m³ [30].

Spotřeba energie je silně ovlivněna koncentrací soli v roztoku a elektrickým napětím, které je aplikováno na elektrody v elektrodialyzačním systému V_{cell} . Například SEC (specifická spotřeba energie) při $V_{\text{cell}} = 0,4$ V a při koncentraci soli 1000 mg/l je 0,18 kWh/m³ a 0,8 kWh/m³ při salinitě 4000 mg/l. Obecně je spotřeba energie při ED a EDR nižší než v případě metody MVC (20–25 kWh/m³), se kterou jsou spotřeby energie ostatních ZLD procesů často srovnávány [4]. Při $V_{\text{cell}} = 0,2$ V a při koncentraci soli 1000 mg/l je 0,15 kWh/m³, čili při nižším V_{cell} je

spotřeba energie nižší. Provoz při nízkém napětí článků však vede ke zvýšení kapitálových investic, protože velké množství energie spotřebují čerpadla při cirkulaci nástríku a koncentrátu. Energie čerpání se odhaduje na 0,5 kWh/m³. Téměř úplné odplynění vody podstatně zvyšuje její elektrickou vodivost. To naznačuje, že použití odplyněného solného roztoku by mohlo zvýšit celkovou účinnost ED procesu zvýšením elektrické vodivosti iontově ochuzených vrstev (oblastí, kde je koncentrace iontů výrazně snížena ve srovnání se zbytkem roztoku), zejména v případě zředěných roztoků elektrolytů [30].

I když dominantním procesem pro odsolování brakické vody je reverzní osmóza (RO), je v určitých aplikacích preferována ED a EDR před RO. Například město Suffolk ve Virginii (USA) využívá EDR při úpravě podzemní vody o celkovém obsahu rozpuštěných solí (TDS) přibližně 700 mg/l. Pro úpravu této vody jsou vhodné oba procesy, EDR však byla vybrána, protože objem vypouštěného koncentrátu (solanky) byl důležitým faktorem. ED měla vyšší PWR (Process Waste Recycling), a sice 94 % oproti 85 % u RO. To v praxi znamená, že při zpracování 14 240 m³ vody za den by množství vyprodukovaného koncentrátu ze závodu při využití RO bylo 2 136 m³/den, kdežto v případě využití EDR to je 855 m³/den [30].

V porovnání s reverzní osmózou jsou elektrodialýza (ED) a reverzní elektrodialýza (EDR) vhodné pro úpravu roztoků s vyšší salinitou, kde je dosahováno zahuštění až na hodnoty přesahující 100 000 mg/l v koncentrátu. Pokud upravujeme koncentrovanou solanku pomocí ED a EDR, je třeba zajistit diluát s vyšší salinitou, aby nedocházelo k poklesu napětí, vysokému elektrickému odporu a malé proudové účinnosti. To se projevuje ve zvýšené energetické náročnosti. Pokles salinity diluátu také způsobuje pokles limitní proudové hustoty, což vyžaduje zvýšení plochy použité membrány. Náklady na provedení ED a EDR rostou se snižující se požadovanou salinitou diluátu. Protože hlavním cílem strategie ZLD je produkce opětovně použitelné vody, ED a EDR nejsou vždy vhodné jako samostatně užitá technologie, ale vhodnost jejich použití často spočívá v inkorporaci do vícestupňového procesu, který zahrnuje i jiné technologie pro dosažení ZLD [4].

Elektrodialýza také našla několik aplikací v potravinářském průmyslu a v biotechnologiích. Některé z nich lze považovat za nejmodernější procesy, příkladem může být deionizace syrovátky. Další aplikace, například odstraňování solí z proteinových a cukerných roztoků nebo organických kyselin (kyselina mléčná či určité aminokyseliny) z fermentace, byly studovány v poloprovozním měřítku, ale komercializováno zatím bylo jenom několik aplikací [28], [29]. Elektrodialýzu lze rovněž využít pro separaci olefinů (alkenů) od parafinů (alkanů). Pro výrobu alkenů bývá voleno katalytické krakování ropy či Fischerova-Tropschova reakce, kde následuje nutnost separace od parafinů. Překážkou pro separaci je ovšem značně podobná velikost i bod varu olefinů a parafinů. Z důvodu tím způsobené náročnosti separace klasickými metodami (rektifikace) je zde vhodné uplatnit elektrodialýzu. Využívá se toho, že ionty některých kovů (například Ag⁺) mohou tvořit s olefiny komplexy. Přechodný kov s nábojem tak může posloužit jako „nosič“ umožňující permeaci membrány při ED [27].

Tabulka 2: Charakteristiky vybraných procesů podle zdroje [9]

Technologie	Nástřík	Spotřeba energie	Výhody	Limitace
Dopředná osmóza (FO)	Koncentrát z RO během úpravy vody	v rozmezí od 0,26 kWh/m ³ do 0,8 kWh/m ³ (pouze membránový proces). S obnovou tažného roztoku je spotřeba energie podobná nebo vyšší než u reverzní osmózy (RO)	Energeticky efektivnější než reverzní osmóza (RO), pokud je k dispozici odpadní teplo, žádné požadavky na vstupní tlak nástříku	Nízký provozní tok ve srovnání s reverzní osmózou (RO) vede k vyšším požadavkům na plochu, omezené aplikace v plném rozsahu
Membránová destilace (MD)	Koncentrát z termických odsolovacích zařízení	13,2 kWh/m ³ . S využitím odpadního tepla je přibližně 10,3 kWh/m ³	Žádné požadavky na vstupní tlak nástříku	Omezené aplikace v plném rozsahu
Termo-ionické procesy	Koncentrát z mořské vody upravené RO	Data nejsou k dispozici	Využití obnovitelné solární energie pro vypařování, výroba prodejných solí	Omezené aplikace v plném rozsahu

1.7 Situace využití technologií ZLD ve vybraných zemích

Spojené státy americké mají ve vztahu k ZLD technologiím speciální postavení. Jednak je zde v současné době v provozu nejvíce těchto systémů a jednak zde mají ZLD systémy svůj původ. Počátek vývoje ZLD technologií se datuje do sedmdesátých let dvacátého století, kdy elektrárny v blízkosti řeky Colorado začaly využívat ZLD technologie z důvodu zvyšující se salinity říční vody. V současné době se v USA ZLD technologie nejčastěji využívají v elektrárněnictví k úpravě a recyklaci odpadní vody vznikající v procesu odsiřování spalin (FGD, Flue Gas Desulfurization) a při úpravě vody z chladících věží, kdy je voda s vysokou koncentrací minerálů odváděna do odtoku a současně je nahrazována čistou vodou (proces odkalování chladicí věže, Cooling Tower Blowdown). Průzkum z roku 2008 ukázal, že přibližně 60 z 82 funkčních ZLD zařízení bylo provozováno v rámci energetického průmyslu. Zbytek byl využíván v různých odvětvích, které zahrnovaly chemický, těžební, elektrotechnický a jaderný průmysl, rovněž i produkci hnojiv. Je odhadováno, že na severu USA hodnota ZLD trhu vzroste o 109,8 milionů dolarů mezi roky 2017 a 2025, a dosáhne tak celkového objemu 243,9 milionů dolarů [18].

Jednou z největších výzev při desalinaci vod ve vnitrozemí USA je zpracování vznikající solanky. Tradiční metody zpracování solanek mají neblahé dopady na povrchové i podzemní vody. Velký význam mají tedy ZLD technologie, které lépe řeší právě problematiku zpracování solanky.

Největší překážkou pro celoplošné zavedení ZLD technologií jsou energetické nároky a s nimi spojené finanční náklady. Většina ZLD systémů, které jsou ve Spojených státech v provozu, je schopná dosáhnout pouze přibližně 70-90% obnovy vody z opadných vod, nejedná se tedy o dokonalé ZLD technologie, ale spíše o technologie blížící se ZLD, i přesto jsou ale dostačující přinejmenším pro dosažení aktuálních požadavků regulačních úřadů. FlexEDR, produkt americké společnosti Saltworks, Inc. , založený na technologii reverzní elektrodiálýzy (EDR), úspěšně dokázal extrahovat 89 % soli z roztoku a překonal tedy cílovou hranici 75 %. Právě tato společnost spouští produktovou řadu FlexEDR pro zpracování problematických znečištěných vod [18].

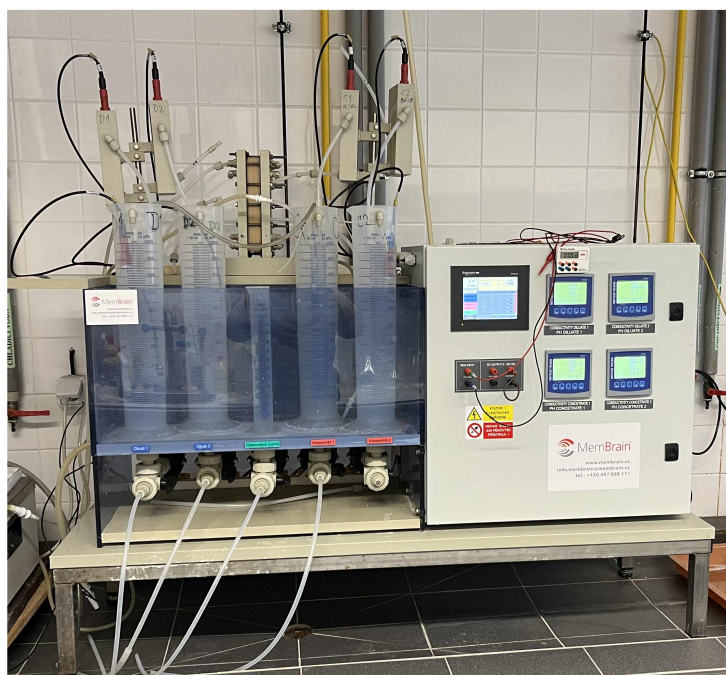
Čína v poslední době zaznamenala boom v instalaci továren na zpracování uhlí, které mají značnou spotřebu vody. V důsledku toho se implementace ZLD stala nezbytnou pro ochranu vodních zdrojů a ekosystémů. V Indii rychlá industrializace a urbanizace ohrožuje vodní zdroje a zvyšuje znečištění. Nedávno indická vláda stanovila tříletý cíl známý jako projekt „Čistá Ganga“, který zavádí přísné předpisy pro vypouštění odpadních vod a nutí oblasti průmyslu generující vysokou míru znečištění, aby se posunuly směrem k ZLD technologiím. Textilní průmysl je velmi významným odvětvím, když jde o spotřebu vody. Je zodpovědný za produkci odpadních vod s vysokým obsahem rozpuštěných pevných látek (TSS, Total Suspended Solids), rozpuštěných vláken, enzymů, škrobu, bělicích činidel, povrchově aktivních látek, pryskyřic, vosků, močoviny, alkálií, uhlovodíků, barviv a tak dále. Stále stupňujícím se trendem mezi evropskými společnostmi je dovoz textilních výrobků ze zemí mimo EU, zejména z rozvojových zemí, jako je Indie a Čína. V těchto zemích proto existuje potřeba zefektivnit ZLD technologie, aby míra obnovy vodních zdrojů byla dostatečná. Názorným příkladem je textilní závod Tirupur v Tamil Nadu v Indii, kde se používá technologie ZLD. S ohledem na zhoršující se kvalitu vody v řece Noyyal vrchní soud v Madrasu stanovil povinnost pro znečišťující průmysl mít systém ZLD [18, 19].

V EU je největším zpracovatelským průmyslem ten potravinářský a nápojový se čtyřmi a půl miliony pracovních míst. Jedná se o vysoce fragmentované odvětví, ve kterém působí více než 287 000 společností, z nichž 95 % tvoří malé a střední podniky. Potravinářský a nápojový průmysl vyžaduje značné množství vody, které představuje 1,8 % celkové spotřeby vody v Evropské unii. Z tohoto důvodu vznikl například projekt jménem „LIFE ZEUS ZLD WATER REUSE“, který si klade za cíl minimalizaci kapalného odpadu v továrně společnosti Monin, která je producentem sirupů, sídlící ve francouzském městě Bourges. Tento projekt je financovaný Evropskou unií prostřednictvím jejího programu LIFE a spolufinancovaný agenturami Loire-Bretagne, Adour-Garonne a Rhône-Méditerranée-Corse. Předpokládanými přínosy tohoto projektu je Recyklace 90 % v továrně vznikající průmyslové odpadní vody, což činí 45 000 m³ vody ročně. Mělo by tak dojít ke snížení spotřeby vody v továrně o 68 %. [20, 21]

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Popis zařízení

K provedení experimentů byla využita elektrodialyzační jednotka P EDR – Z/4x FULL vyrobená českou společností MEGA, a.s. Přístroj je opatřen pěti odměrnými válci z polyethylenu, z nichž dva jsou určeny pro koncentrát, dva pro diluát a jeden pro elektrodový roztok. Koncentrátové a diluátové válce mají objem 1000 ml, zásobník pro elektrodový roztok 250 ml a všechny jsou na spodu opatřeny trojcestným ventilem umožňujícím vypouštění příslušného roztoku. Každému z těchto válců přísluší cirkulační bezucpávkové čerpadlo a vlastní potrubní systém tvořený hadičkami, kterými je roztok veden do membránového modulu. Po cestě prochází průtokoměrem a celou opatřenou pH metrem. Přístroj také disponuje vodivostními sondami a převodníky vodivosti a pH. Jako ovládací prvek čerpadla slouží dotykový displej, který zobrazuje stav čerpadel a hodnoty proudu a napětí v reálném čase. Vedle toho je elektrodialyzační jednotka opatřena čtyřmi dalšími displeji, na nichž jsou zobrazovány hodnoty pH a vodivosti. Součástí zařízení je rovněž zdroj stejnosměrného napětí (3 A, 30 V). Zařízení je současně propojeno se stolním počítačem s operačním systémem Windows, na kterém byl nainstalován software s uživatelským rozhraním pro ovládání dané elektrodialyzační jednotky [22].

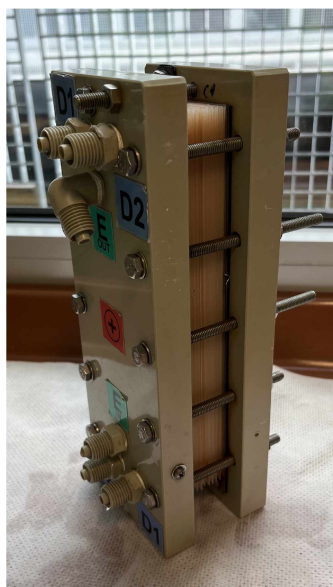


Obrázek 6: elektrodialyzační jednotka P EDR – Z/4x FULL

2.2 Postup zprovoznění zařízení

Postup zprovoznění elektrodialyzéru před každým měřením spočíval v zapojení hadiček pro přítok a odtok koncentrátu, diluátu a elektrodového roztoku do membránového modulu skládajícího se z 10 párů CMH PES 62109 a AMH PES 61020 membrán, který byl již dříve sestaven. Při experimentech provedených pro potřeby této bakalářské práce byl využit vždy pouze jeden zásobník ze dvou pro koncentrát a diluát, takže hadičky příslušející dvěma nevyužitým válcům nebyly zapojovány. Dalším krokem bylo zasunutí pH sond do měřících cel a následovalo připojení referenčních elektrod pro regulaci celkového napětí na drátky nacházející se na prvním a posledním spaceru membránového svazku. Ke šroubům, které připevňují elektrody ke stahovacím deskám, byl následně napojen přívod stejnosměrného napětí

Dalším krokem bylo profouknutí hadiček, které v sobě obsahovaly určité množství kapaliny po proplachu vodou, stlačeným vzduchem. Poté mohlo následovat nalití roztoků o příslušných koncentracích (podle specifikací daného experimentu) do zásobních válců pro koncentrát a diluát. Do válce pro elektrodový roztok bylo v případě všech experimentů zavedeno přibližně 250 ml roztoku síranu sodného o koncentraci 20 g/kg. Termostat byl nastaven na požadovanou teplotu. Na stolním počítači propojeném se zařízením byl nastaven u čerpadel průtok 50 l/h, napětí bylo nastaveno na hodnotu 10 V, proud na hodnotu 1,6 A a rozsah měření koncentrací na 0-250 g/kg. Poté bylo zařízení spuštěno kliknutím na ikonu „Start Pumps“, „Start Logger“ a „Start Voltage“, čímž byly spuštěny v daném pořadí čerpadla, záznamník dat a napětí. Měření bylo vždy ukončeno stisknutím tlačítek „Stop Logger“, „Stop Pumps“ a „Stop Voltage“.



Obrázek 7: Svazek membrán CMH PES 62109 a AMH PES 61020

2.3 Použité přístroje a chemikálie

Pro měření vodivostí roztoků do kalibrační řady a rovněž pro kontrolu vodivostí roztoků v jednotlivých válcích během experimentu a na konci při jejich vypouštění byl použit konduktometr WTW Cond 7110 intoLab. K zajištění stálé teploty roztoků byl k dispozici termostat Thermo Scientific HAAKE C/DC. Vážení probíhalo na analytických vahách Sartorius CPA 623S. Kromě demineralizované vody o vodivosti přibližně 10 mS/cm byl využit čistý bezvodý síran sodný od společnosti PENTA s.r.o.

2.4 Kalibrace

Byla vytvořena kalibrační řada roztoků síranu sodného o koncentracích 20, 50, 75, 100, 150 a 200 g/kg ve 100ml odměrných baňkách a změřena jejich vodivost při teplotě 35 °C. Zkombinováním s údaji ze zdroje [24] byl vytvořen kalibrační graf - Graf 2. Dále byla vytvořena kalibrační řada roztoků síranu sodného o koncentracích 30, 60, 90, 120, 150, 180 a 210 g/kg ve 100 ml odměrných baňkách a změřena jejich vodivost při teplotě 25 °C. Zkombinováním s údaji ze zdroje [24] a [28] byl vytvořen kalibrační graf - Graf 3.

2.5 Solný test

Solný test byl prováděn pro ověření kondice nových membrán a správné funkce elektrodialyzační jednotky. V případě tohoto měření byl do jednotlivých válců nalitý roztok Na_2SO_4 o koncentraci 20 g/kg roztoku, a to 1 kg roztoku do koncentrátového prostoru, 1 kg do diluátového prostoru a 250 g do válce pro elektrolyt. Teplota na termostatu byla nastavena na 25 °C. Po nastavení parametrů procesu (proud, napětí, průtok čerpadel) bylo spuštěno měření. Experiment byl ukončen poté, co vodivost v diluátu klesla pod hodnotu 1 mS/cm. Následně byly roztoky z jednotlivých válců vypuštěny a zváženy a celé zařízení bylo propláchnuto demineralizovanou vodou.

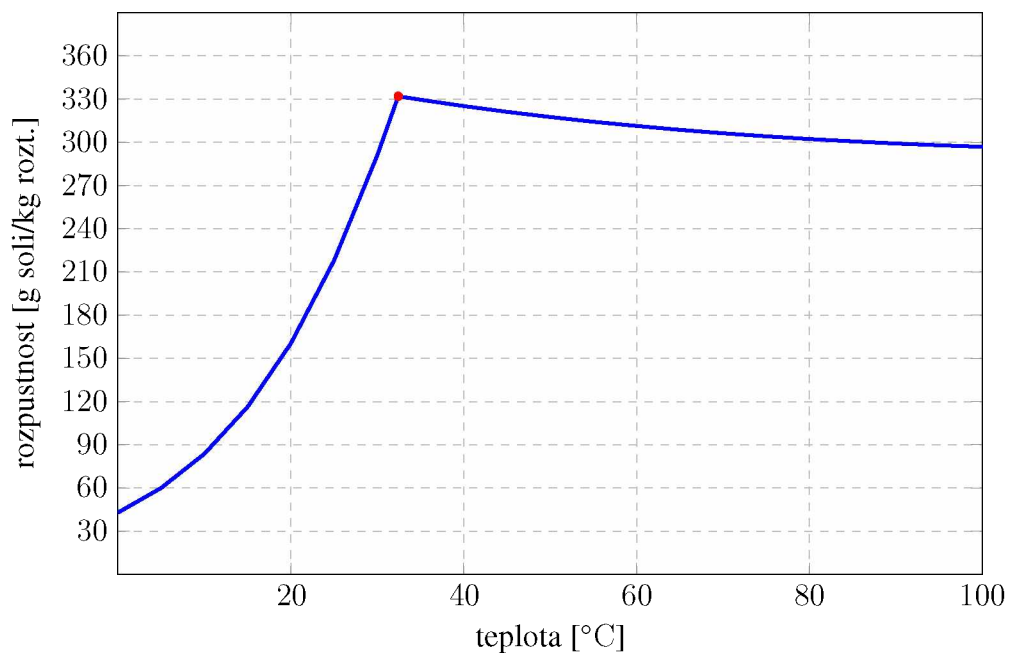
2.6 Zahušťovací experimenty

Byly provedeny 3 zahušťovací experimenty na elektrodialyzační jednotce. Dodatečně připojeným externím čerpadlem byl přiváděn nástřík do diluátu pro simulaci kontinuálního nátoků slané vody. Jednalo se tedy o feed and bleed režim. Jde o polokontinuální režim, který pracuje obdobně jako režim vsádkový se zásobníkem, ale část roztoku je průběžně odváděna ke zpracování a stejné množství nezpracovaného roztoku je dávkováno do zásobníku. Koncentrace diluátu je tak udržována na přibližně konstantní hodnotě [24]. Teplota byla vždy udržována na 35 °C pomocí

termostatu a vodní lázně, ve které jsou válce s roztoky umístěny. Do počítače propojeného s elektrodialyzační jednotkou byly každých 30 sekund ukládány naměřené hodnoty napětí, proudu, průtoku, teploty, vodivosti, pH a objemu. Zaznamenané hodnoty vodivosti byly nejprve přepočítány na vodivost při 35 °C, protože přístroj automaticky přepočítává všechny naměřené hodnoty na teplotu 25 °C. Tento přepočet byl proveden podle rovnice:

$$\kappa_t = \kappa_{25} \cdot [1 + 0,024 \cdot (t - 25)] \quad (2.1)$$

Pro síran sodný bylo při výpočtu použito konstantního přírůstku 0,024 mS/cm na 1 °C, jak je uvedeno v rovnici 2.1 [25]. Po přepočtu vodivosti na příslušnou teplotu následoval přepočet na koncentraci podle kalibrační rovnice 3.1.



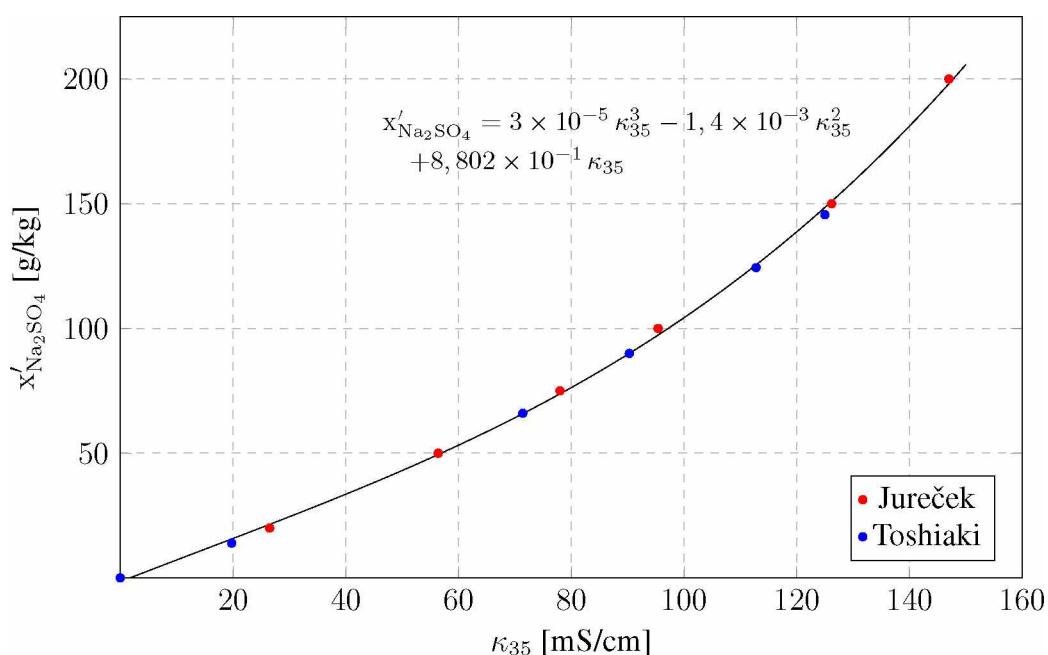
Graf 1: Závislost rozpustnosti síranu sodného ve vodě na teplotě

3 VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ A DISKUZE

3.1 Kalibrace

Vynesením koncentrace v závislosti na vodivosti při 35 °C do grafu byl získán Graf 2. Vynesené body byly proloženy spojnicí trendu - polynomem 3. stupně, pro něhož byla v programu MS Excel vygenerována rovnice 3.1:

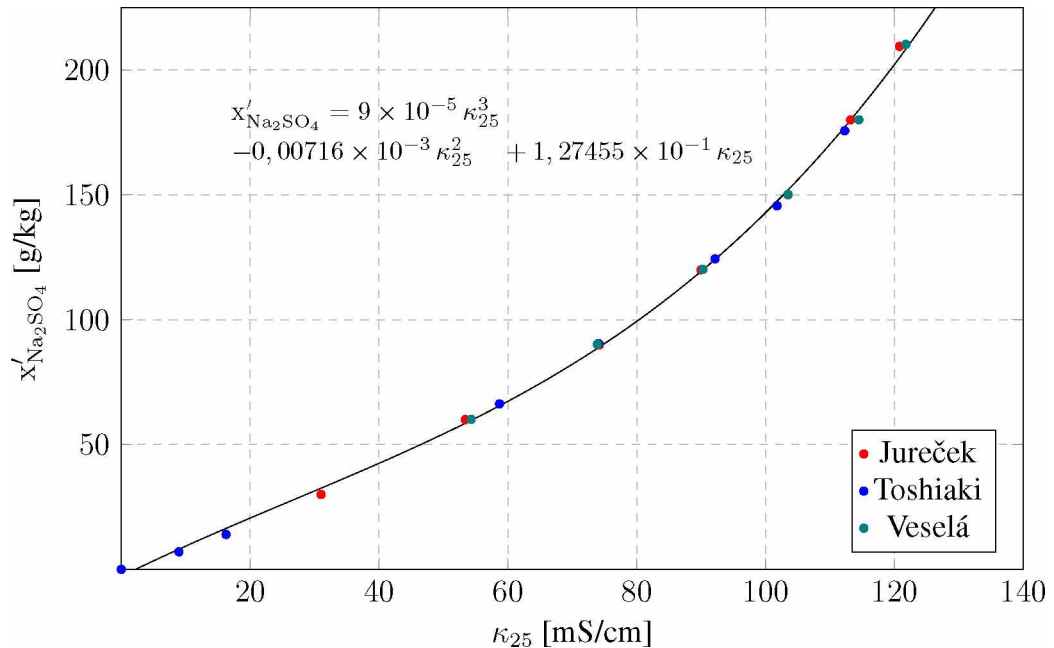
$$x'_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 3 \cdot 10^{-5} \kappa_{35}^3 - 1,4 \cdot 10^{-3} \kappa_{35}^2 + 8,802 \cdot 10^{-1} \kappa_{35} \quad (3.1)$$



Graf 2: Závislost koncentrace síranu sodného $x'_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ [g soli/kg roztoku] na vodivosti roztoku κ_{35} při teplotě 35°C proložená polynomem 3. stupně, modře zvýrazněná data pocházejí ze zdroje [24]

Vynesením koncentrace v závislosti na vodivosti při 25 °C do grafu byl získán Graf 3. Vynesené body byly proloženy spojnicí trendu - polynomem 3. stupně, pro něhož byla v programu MS Excel vygenerována rovnice 3.2:

$$x'_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 9 \cdot 10^{-5} \kappa_{25}^3 - 0,00716 \cdot 10^{-3} \kappa_{25}^2 + 1,27455 \times 10^{-1} \kappa_{25} \quad (3.2)$$



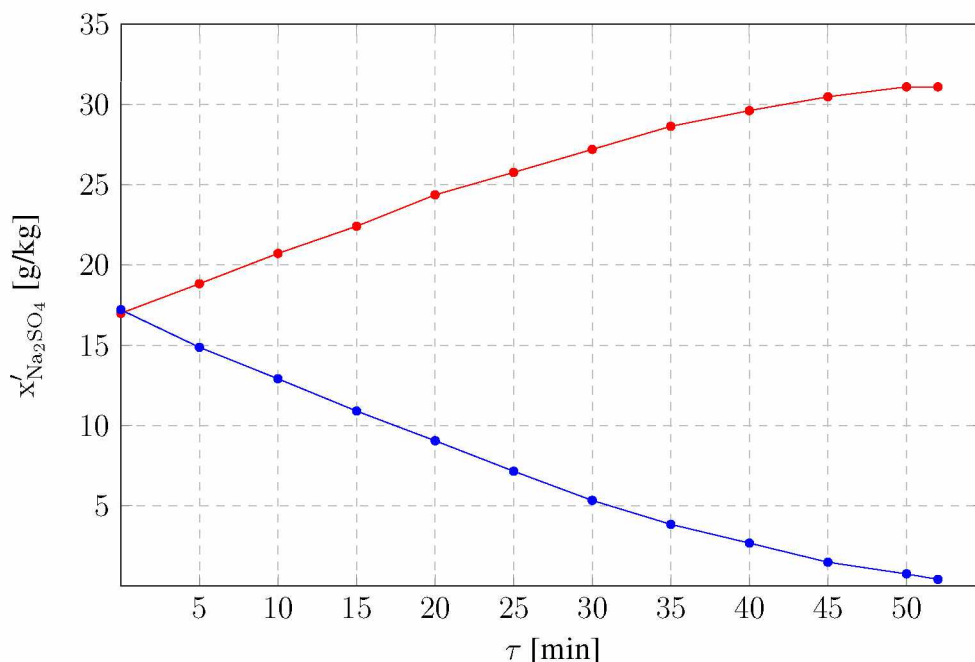
Graf 3: Závislost koncentrace síranu sodného $x'_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ [g soli/kg roztoku] na vodivosti roztoku κ_{25} při teplotě 25°C proložená polynomem 3. stupně, modře zvýrazněná data pocházejí ze zdroje [24] a zelená ze zdroje [28]

3.2 Solný test

Postupem popsaným v experimentální části byl proveden solný test s polaritou pozitiv a negativ. Příklad vyhodnocení solného testu je v tabulce 3 a průběh experimentu je zaznamenán v grafu 4.

Tabulka 3: Vyhodnocení solného testu

Veličina	Minimální hodnota	Naměřené hodnoty
Proudová účinnost (η)	min. 90 %	88,2
Hmotnostní tok solí (J)	min. 330 g·m ⁻² ·h ⁻¹	307,1
Spotřeba energie (E)	max. 430 Wh·kg ⁻¹	428,5
Skutečná doba testu (τ)	max. 55 min	00:50:48 hh:mm:ss
BILANCE Δm [%]	max. $\pm 2,5$ %	0,36 %



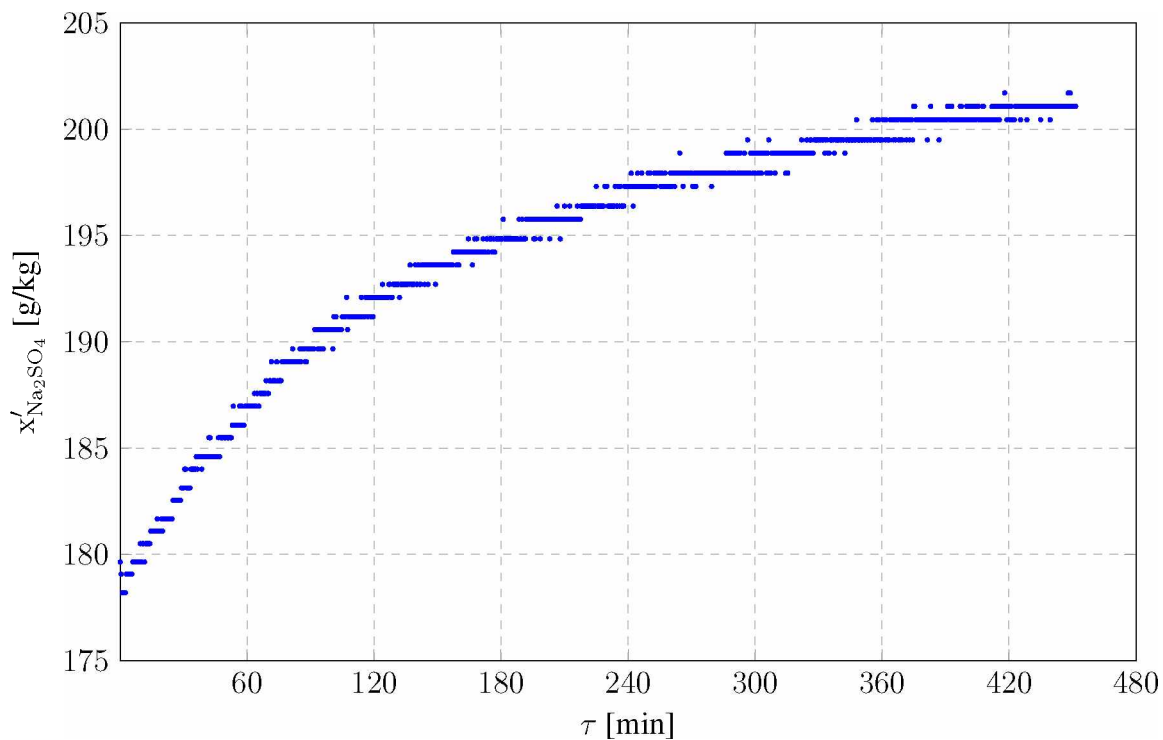
Graf 4: Časový průběh koncentrace koncentrátu a diluátu během solného testu

3.2.1 Experiment 1

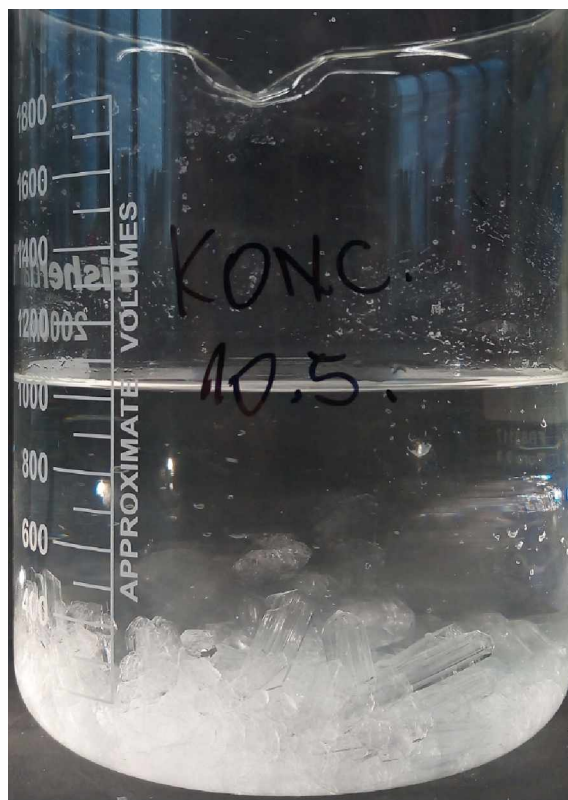
Při experimentu 1 byl do koncentrátového zásobníku zaveden roztok síranu sodného o koncentraci 180 g soli na 1 kg roztoku, do diluátového zásobníku o koncentraci 56 g/kg a přibližně 20 g/kg do válce pro elektrodový roztok. Teplota na termostatu byla nastavena na 35 °C. V průběhu experimentu byl do diluátového zásobníku kontinuálně čerpán feed o přibližné koncentraci 100 g/kg, a vodivost roztoku v tomto válci tak byla udržována zhruba na hodnotě 60 mS/cm (při teplotě 35 °C), čemuž odpovídala koncentrace asi 53 g/kg. Přehled koncentrací a hmotností roztoků zavedených do jednotlivých zásobníků a následně z nich odvedených je uveden v tabulce 4. Průběh koncentrace koncentrátu v závislosti na čase zobrazuje graf 5. Na konci experimentu byly odebrány vzorky koncentrátu a diluátu pro sušení, aby mohla být ověřena koncentrace soli gravimetricky. Tímto způsobem byla určena koncentrace síranu v koncentrátu jako 210 g/kg a v diluátu jako 53 g/kg. Po ukončení experimentu došlo v koncentrátu postupně ke krystalizaci Na_2SO_4 , viz obrázek 8. První krystaly byly pozorovány přibližně jednu hodinu po vypuštění koncentrátu z válce, přičemž kádinka s roztokem byla umístěna v laboratoři s okolní teplotou přibližně 22 °C. K výraznějšímu růstu krystalů potom došlo do druhého dne.

Tabulka 4: Hmotnosti a koncentrace jednotlivých proudů u experimentu 1

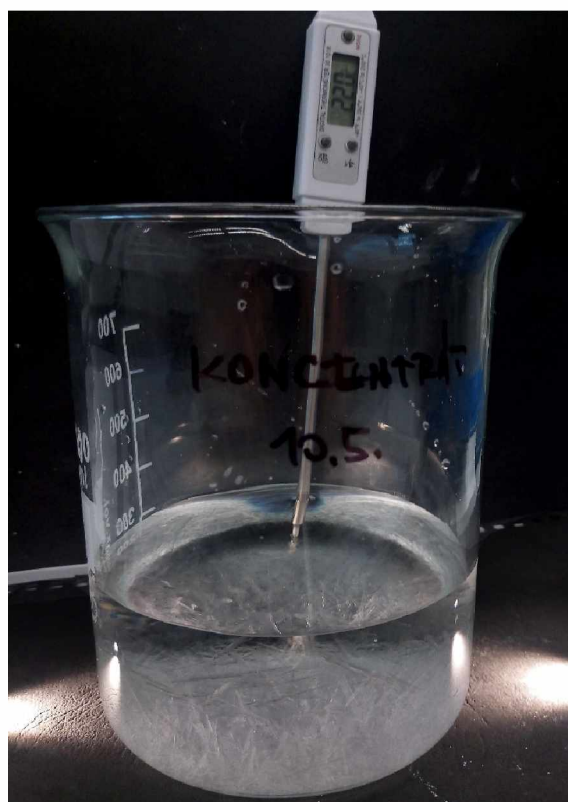
Okruh	koncentrát	diluát	feed
hmotnost [g]			
vstup	499,1	496,4	4346,7
výstup	1638,7	3522	
koncentrace [g/kg]			
vstup	179,64	56,14	53
výstup	201,07	54,14	



Graf 5: Závislost koncentrace koncentrátu na čase u experimentu 1



Obrázek 8: Na_2SO_4 vykrystalizovaný z koncentrátu experimentu 1



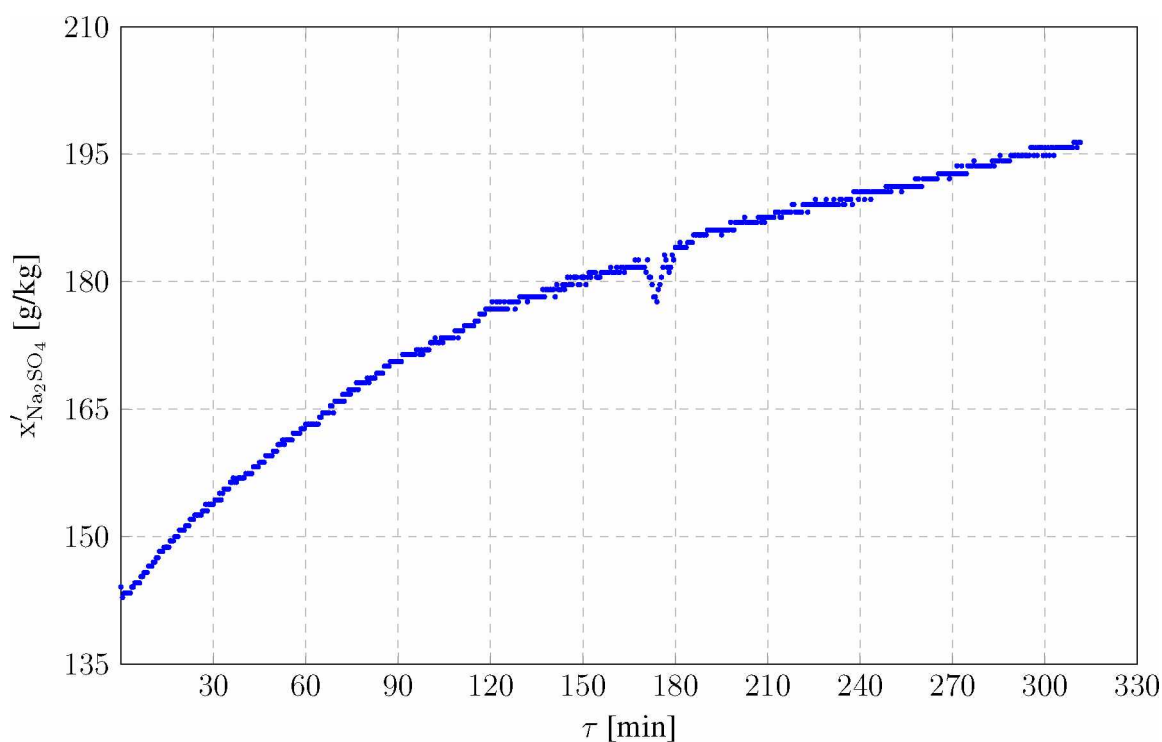
Obrázek 9: Na_2SO_4 vykrystalizovaný z koncentrátu experimentu 1

3.2.2 Experiment 2

Při experimentu 2 byl do koncentrátového zásobníku zaveden roztok síranu sodného o koncentraci 144 g soli na 1 kg roztoku, do diluátového zásobníku o koncentraci 122 g/kg a přibližně 20 g/kg do válce pro elektrodový roztok. Teplota na termostatu byla nastavena na 35 °C. V průběhu experimentu byl do diluátového zásobníku kontinuálně čerpán feed o přibližné koncentraci 100 g/kg, a vodivost roztoku v tomto válci tak byla udržována zhruba na hodnotě 104 mS/cm (při teplotě 35 °C), čemuž odpovídala koncentrace asi 111 g/kg. Přehled koncentrací a hmotností roztoků zavedených do jednotlivých zásobníků a následně z nich odvedených je uveden v tabulce 5. Průběh koncentrace koncentráту v závislosti na čase zobrazuje graf 6. Na konci experimentu byly odebrány vzorky koncentráту a diluátu pro sušení, aby mohla být ověřena koncentrace soli gravimetricky. Tímto způsobem byla určena koncentrace síranu v koncentráту jako 197 g/kg a v diluátu jako 101 g/kg.

Tabulka 5: Hmotnosti a koncentrace jednotlivých proudů u experimentu 2

Okruh	koncentrát	diluát	feed
hmotnost [g]			
vstup	581,9	501,2	13831
výstup	1321	13441	
koncentrace [g/kg]			
vstup	144,07	122,09	111
výstup	196,38	112,48	



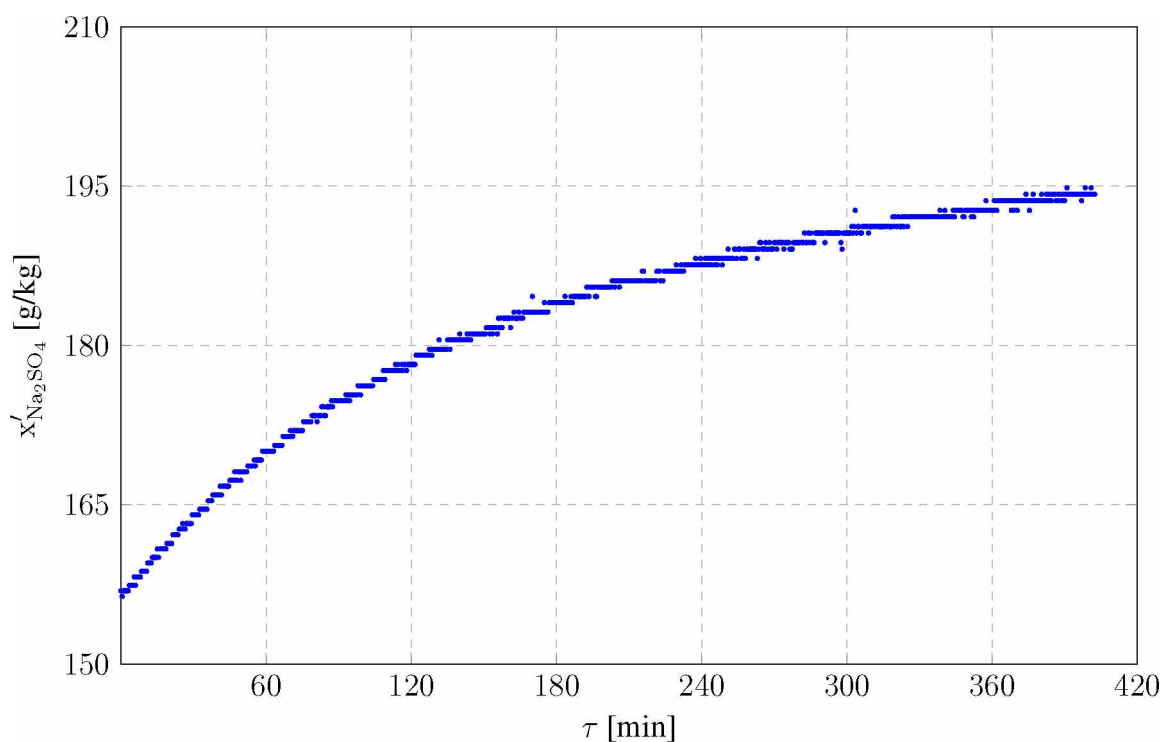
Graf 6: Závislost koncentrace koncentráту na čase u experimentu 2

3.2.3 Experiment 3

Při experimentu 3 byl do koncentrátového zásobníku zaveden roztok síranu sodného o koncentraci 157 g soli na 1 kg roztoku, do diluátového zásobníku o koncentraci 57 g/kg a přibližně 20 g/kg do válce pro elektrodový roztok. Teplota na termostatu byla nastavena na 35 °C. V průběhu experimentu byl do diluátového zásobníku kontinuálně čerpán feed o přibližné koncentraci 100 g/kg, a vodivost roztoku v tomto válci tak byla udržována zhruba na hodnotě 62 mS/cm (při teplotě 35 °C), čemuž odpovídala koncentrace asi 55 g/kg. Přehled koncentrací a hmotností roztoků zavedených do jednotlivých zásobníků a následně z nich odvedených je uveden v tabulce 6. Průběh koncentrace koncentráту v závislosti na čase zobrazuje graf 7. Na konci experimentu byly odebrány vzorky koncentráту a diluátu pro sušení, aby mohla být ověřena koncentrace soli gravimetricky. Tímto způsobem byla určena koncentrace síranu v koncentráту jako 200 g/kg a v diluátu jako 54 g/kg.

Tabulka 6: Přehled hmotností a koncentrací jednotlivých proudů u experimentu 3

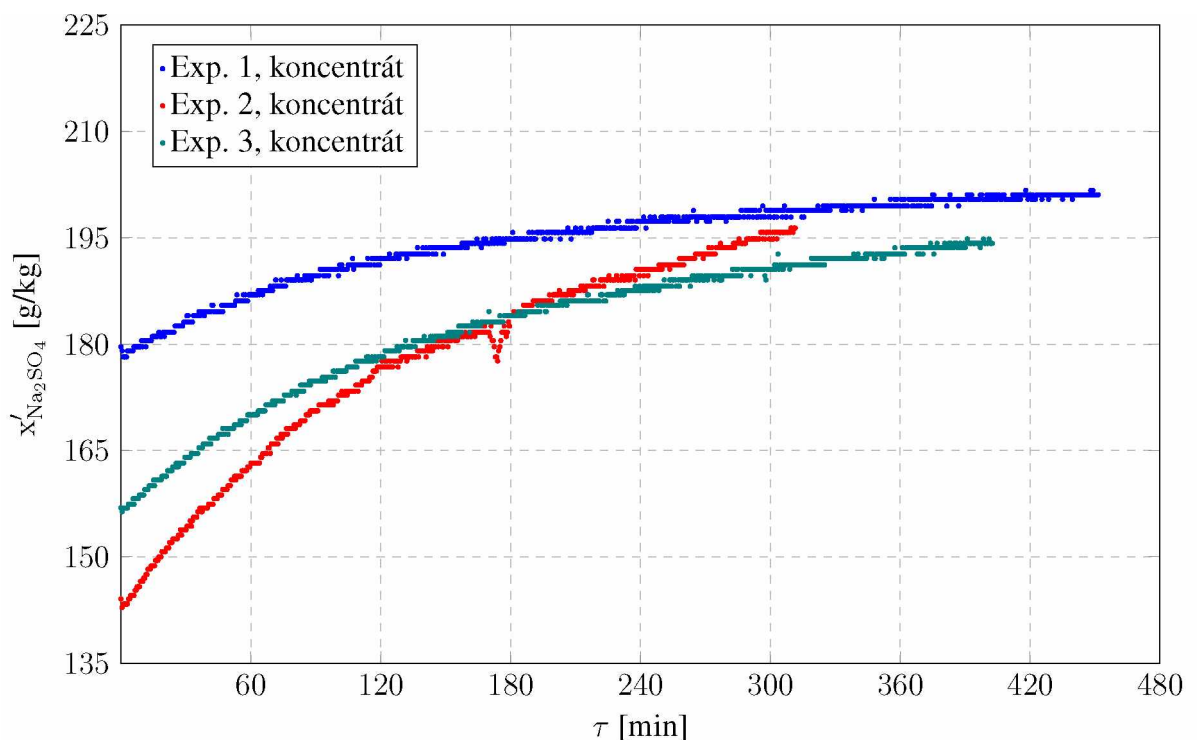
Okruh	koncentrát	diluát	feed
hmotnost [g]			
vstup	499,6	500,7	4951
výstup	1532,4	4293	
koncentrace [g/kg]			
vstup	156,9	57,08	55
výstup	194,22	55,73	



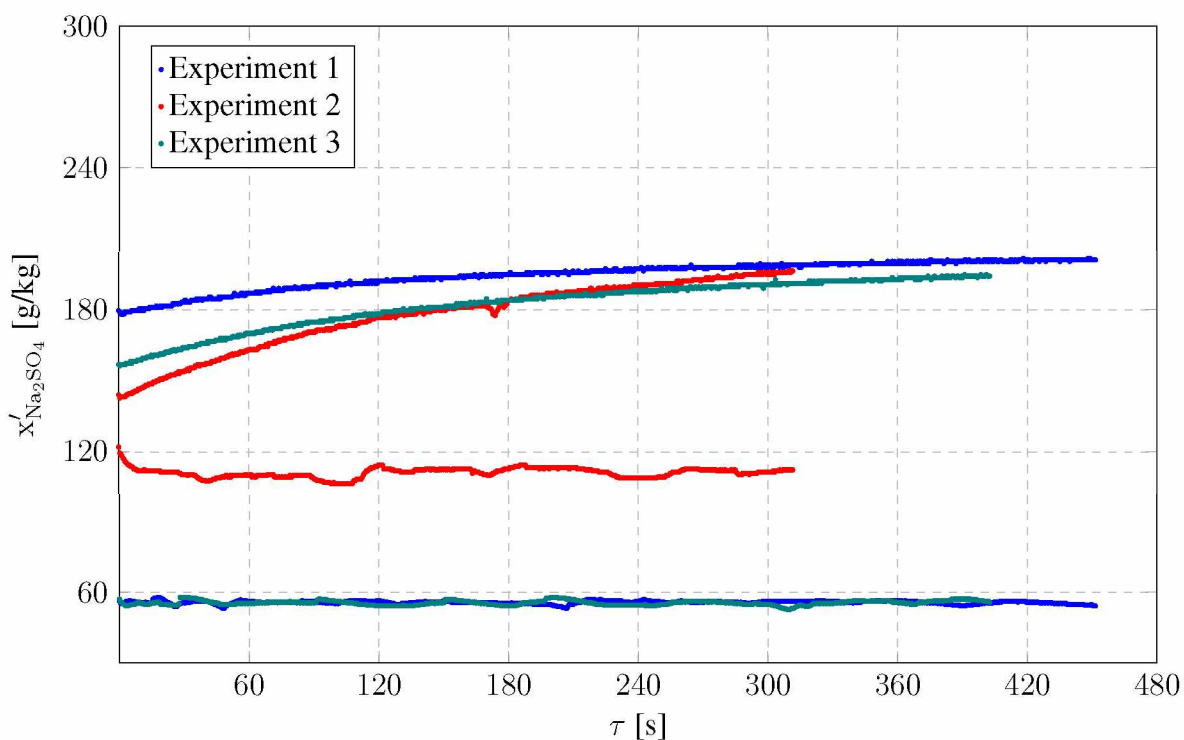
Graf 7: Závislost koncentrace koncentráту na čase u experimentu 3

3.2.4 Celkové vyhodnocení experimentů

V Grafu 8 je společný časový průběh koncentrací všech tří experimentů a v Grafu 9 jsou zaneseny i časové průběhy příslušných diluátů. Graf 10 zobrazuje změnu koncentrace v koncentrátu oproti koncentraci počáteční v závislosti na čase u všech 3 experimentů. Ze všech tří grafů je patrné, že nárůst koncentrace síranu sodného v koncentrátu je nejrychlejší u experimentu 2. U tohoto experimentu byla volena nejvyšší hodnota koncentrace diluátu (viz Graf 9), která byla udržována asi na hodnotě 111 g/kg po celou dobu experimentu, což je přibližně dvojnásobek koncentrace diluátu u experimentu 1 (53 g/kg) i experimentu 3 (55 g/kg). Současně byla volena nejnižší výchozí koncentrace koncentrátu (144,07 g/kg). Druhý nejrychlejší nárůst koncentrace je patrný u experimentu číslo 3. Experiment číslo 1 a číslo 3 se téměř neliší v koncentraci diluátu, ale lišil se ve výchozí koncentraci koncentrátu, ta byla v případě experimentu 3 nižší (156,9 g/kg) než u experimentu 1 (179,64 g/kg). Na základě těchto poznatků je možné vyslovit hypotézu, že nárůst koncentrace je tím rychlejší, čím nižší je výchozí koncentrace soli v koncentrátu a čím vyšší je výchozí koncentrace diluátu.

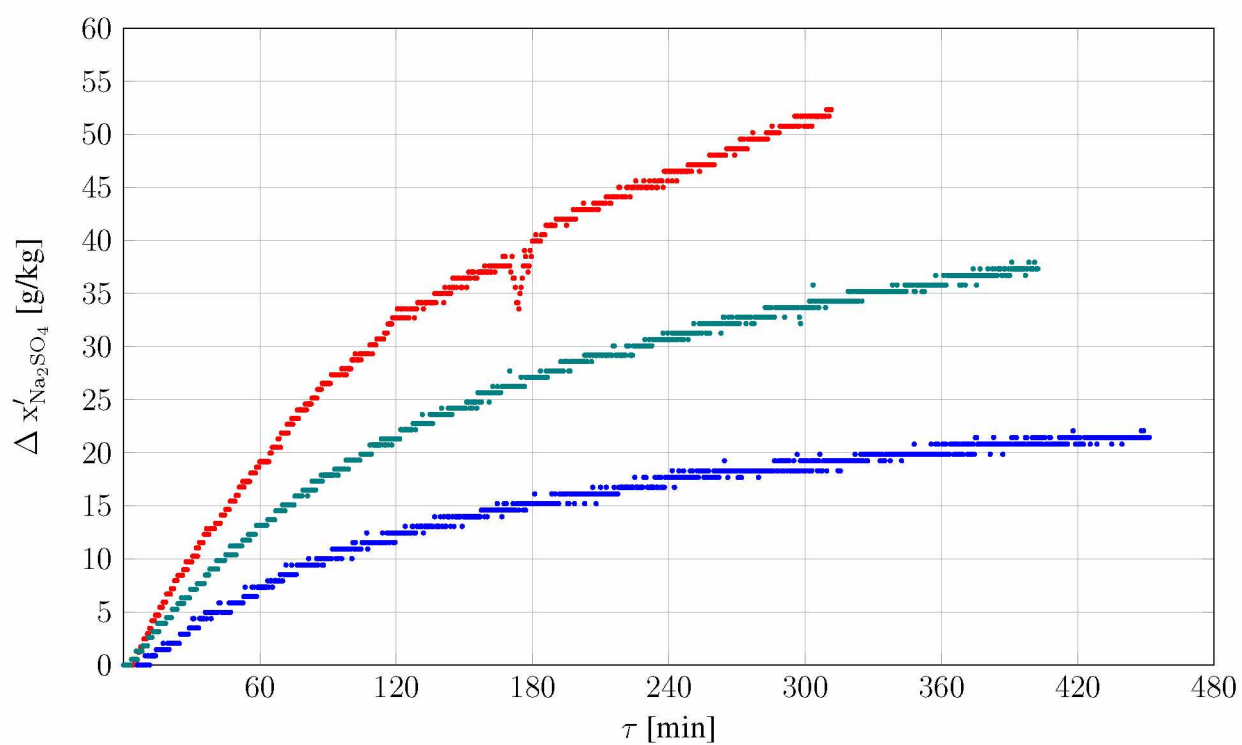


Graf 8: Časový průběh koncentrace Na_2SO_4 v koncentrátu během experimentu 1, 2 a 3 ve společném grafu



Graf 9: Časový průběh koncentrace Na_2SO_4 v koncentrátu i diluátu během experimentu 1, 2 a 3 ve společném grafu

Na základě tabulky 1 převzaté od autorů [10], která uvádí, že $c_{s,app}$ síranu sodného je 193,1 g/kg, lze soudit, že pokud bude zahušťovací experiment prováděn při teplotě 35 °C, bude limitujícím faktorem pro maximální zahuštění právě $c_{s,app}$, a nikoliv rozpustnost síranu sodného, která je při dané teplotě vyšší (viz Graf 1). V případě experimentů prováděných v rámci této bakalářské práce byla míra zahuštění pokaždé mírně vyšší než hodnota $c_{s,app}$ Na_2SO_4 uváděná autory [10], což může být dáno tím, že experiment byl prováděn na zařízení s odlišnými technickými parametry a při jiné teplotě. Na základě těchto poznatků lze vyslovit hypotézu, že pokud by všechny experimenty probíhaly dostatečně dlouho, byla by vždy dosažena stejná míra zahuštění daná technickými parametry využitého elektrodialyzéru a povahou elektrodialýzy jako takové. Tyto výchozí koncentrace diluátu ani koncentrátu by nebyly faktorem, který by ovlivnil výslednou míru zahuštění.



Graf 10: Časový průběh $\Delta x'_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ Na_2SO_4 v koncentrátu během experimentu 1, 2 a 3 ve společném grafu, $\Delta x'_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = x'_{\text{Na}_2\text{SO}_4}(\tau) - x'_{\text{Na}_2\text{SO}_4}(\tau_0)$

4 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce byla zaměřena na přiblížení pojmu Zero Liquid Discharge a posouzení aktuálního stavu technologií pro úpravy vody. Byl poskytnut základní popis a porovnání jednotlivých metod, jejichž využití je již značně rozšířeno, nebo k němu teprve postupně dochází. Jako perspektivní a intenzivně se rozvíjející metody pro úpravu odpadních vod se v současnosti jeví zejména membránové procesy, a sice dopředná osmóza, reverzní osmóza, membránová destilace a elektrodialýza. Nejprve ale musí být vyřešeny aspekty, které brání jejich širšímu zavedení do praxe, zejména cenová náročnost. Jednou z těchto metod je právě elektrodialýza, na kterou se tato práce zaměřovala především. Byl popsán nejběžnější způsob realizace elektrodialýzy a současně byly uvedeny a stručně popsány i některé z modifikací tohoto procesu, a sice ED-HC, EDR a uspořádání elektrodialýzy pro iontovou výměnu. Byly diskutovány možnosti využití elektrodialýzy (z nichž nejčastější je úprava odpadní vody), její hlavní výhody (např. aplikovatelnost na úpravu roztoků s relativně vysokou salinitou) a nevýhody (vysoké investiční a provozní náklady).

V experimentální části práce byly provedeny tři experimenty zaměřené na zahuštění roztoku síranu sodného pomocí elektrodialýzy, který je jednou z častěji se vyskytujících solí v kapalných odpadech. Byla ověřena možnost zahuštění síranu sodného pomocí elektrodialýzy a následné separace krystalizací. V diskuzi byly získané výsledky zhodnoceny a byl diskutován vliv počátečních koncentrací diluátu a koncentráту na čas potřebný pro dosažení určité míry zahuštění a rovněž na maximální možnou míru zahuštění. Došlo k vyslovení závěru, že pokud jsou zvoleny výchozí koncentrace síranu sodného v diluátu v rozsahu přibližně 50-100 g/kg, není tato hodnota faktorem, který by limitoval maximální dosažitelnou koncentraci soli v koncentráту.

Literatura

- [1] LECJAKS, Zdeněk, Ivan MACHAČ a Milan KUČHLER. *Chemické inženýrství I*. Vyd. 4. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2004. ISBN 80-719-4647-8.
- [2] Česká membránová platforma (CZEMP). Česká membránová platforma [online]. [cit. 2023-05-27]. Dostupné z: <http://www.czemp.cz/cs/membranove-procesy/obecne-informace-o-membranovych-procesech>
- [3] NOVÁK, Luboš, Miroslav BLEHA, Karel BOUZEK, et al. *Elektromembránové procesy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014. ISBN 978-80-7080-865-8.
- [4] TONG, Tiezheng a Menachem ELIMELECH. *The Global Rise of Zero Liquid Discharge for Wastewater Management: Drivers, Technologies, and Future Directions*. 2016, 50(13), 6846-6855. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.6b01000
- [5] HOEKSTRA, Arjen Y. *Water scarcity challenges to business*. 2014, 4(5), 318-320. ISSN 1758-678X. Dostupné z: doi:10.1038/nclimate2214
- [6] LHOTKA, Miloslav. *Úvod do anorganické technologie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2012. ISBN 978-80-7080-841-2.
- [7] LING, Mingming, Qingchun GE a Tai-Shung CHUNG. *Draw solutions for forward osmosis processes: Developments, challenges, and prospects for the future*. *Journal of Membrane Science*. 2013, (442), 225-237. ISSN 0376-7388. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.03.046>.
- [8] Articles. Saltworks Technologies [online]. [cit. 2023-05-28]. Dostupné z: <https://www.saltworkstech.com/articles/what-is-zero-liquid-discharge-why-is-it-important/>
- [9] SUBRAMANI, Arun a Joseph G. JACANGELO. *Treatment technologies for reverse osmosis concentrate volume minimization: A review*. Elsevier, 2013, (122), 472-489. ISSN 1383-5866. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.12.004>
- [10] HAVELKA, Jan, Hana FÁROVÁ, Tomáš JIŘÍČEK, Tomáš KOTALA a Jan KROUPA. *Electrodialysis-based zero liquid discharge in industrial wastewater treatment*. *Water Science and Technology*. 2019, 79(8), 1580-1586. ISSN 0273-1223. Dostupné z: doi:10.2166/wst.2019.161

- [11] NEWMAN, John a Nitash P. BALSARA. *Electrochemical Systems* 4. Wiley, 2021. ISBN 978-1-119-51460-2.
- [12] Filtration Mechanisms and Theory. In: M. HUTTEN, Irwin. *Handbook of Nonwoven Filter Media*. 2. 2016, s. 53-107. ISBN 9780080983011.
- [13] G.W. Batchelder, Process for the demineralization of water, US Patent 3,171,799 (1965).
- [14] D.N. Glew, Process for liquid recovery and solution concentration, US Patent 3,216,930 (1965).
- [15] B.S. Frank, Desalination of Sea Water, US Patent 3,670,897 (1972).
- [16] R.E. Kravath, J.A. Davis, Desalination of seawater by direct osmosis, *Desalination* 16 (1975) 151–155.
- [17] MCCUTCHEON, Jeffrey R. , Robert L. MCGINNIS a Menachem ELIMELECH *A novel ammonia– carbon dioxide forward (direct) osmosis desalination process*, *Desalination* 174 (2005) 1–11
- [18] YAQUB, Muhammad a Wontae LEE *Zero-liquid discharge (ZLD) technology for resource recovery from wastewater: A review*. *Science of The Total Environment*. 2019, 551-563. ISSN 0048-9697. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.062>.
- [19] B. JOSHI, Payal. *Is Zero Liquid Discharge a Feasible Solution?*. *Journal of Chemistry and Chemical Sciences*. (6), 989-996. ISSN ISSN 2319-7625.
- [20] European Commission [online]. [cit. 2023-06-03]. Dostupné z: <https://webgate.ec.europa.eu/life/publicWebsite/project/details/5624>
- [21] ZEUS [online]. [cit. 2023-06-03]. Dostupné z: <https://www.life-zeus.eu>
- [22] Operační manuál elektrodialyzační jednotka P EDR-Z/4x FULL. Membrain s.r.o., Pod Vinicí 87, 471 27 Stráž pod Ralskem, ČR, 2014.
- [23] TOSHIAKI, Isono. *Density, viscosity, and electrolytic conductivity of concentrated aqueous electrolyte solutions at several temperatures. Alkaline-earth chlorides, lanthanum chloride, sodium chloride, sodium nitrate, sodium bromide, potassium nitrate, potassium bromide, and cadmium nitrate.*. *Journal of Chemical and Engineering Data* [online]. 1984, 29, 45-52 [cit. 2019-04-22]. DOI: 10.1021/je00035a016. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je00035a016>
- [24] JELÍNEK, Luděk. *Desalinační a separační metody v úpravě vody*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008. ISBN 978-80-7080-705-7.
- [25] Mäntynen, Mia. *Temperature correction coefficients of electrical conductivity and of density measurements for saline groundwater* (2001).

- [26] Strathmann, Heiner. (2004). *Assessment of Electrodialysis Water Desalination Process Costs*
- [27] LIU, Zhen, Liangyan ZHANG, Longfei LI a Shiyang ZHANG. *Separation of olefin/paraffin by electrodialysis*. *Separation and Purification Technology* [online]. 2019, 19.2.2019, 218, 20-24 [cit. 2019-03-20]. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.02.035. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138358661834187X>
- [28] VESELÁ, Magdalena. *Využití elektrodialýzy pro vysoké zahuštění solných roztoků*. Pardubice, 2019. Diplomová práce. Univerzita Pardubice. Vedoucí práce Hana Jiráňková.
- [29] STRATHMANN, Heinrich. *Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications*. *Desalination* [online]. 2010, 31.12.2010, 264(3), 268-288 [cit. 2019-03-18]. DOI: doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.069. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916410002985>
- [30] SINGH, Rajindar. *Membrane Technology and Engineering for Water Purification: Application, Systems Design and Operation*. 2nd edition. Elsevier, 2015. ISBN 978-0-444-63362-0.
- [31] PANAGOPOULOS, Argyris, Katherine-Joanne Haralambous, *Minimal Liquid Discharge (MLD) and Zero Liquid Discharge (ZLD) strategies for wastewater management and resource recovery – Analysis, challenges and prospects*, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 8, Issue 5, 2020, 104418, ISSN 2213-3437, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104418>.
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343720307673>)
- [32] Ahmad, Abdul Latif & Ramli, Mohamad & Mohamad Esham, Mohamad Izrin. (2019). *Effect of Additives on Hydrophobicity of PVDF Membrane in Two-stage Coagulation Baths for Desalination*. *Journal of Physical Science*. 30. 207-221. 10.21315/jps2019.30.3.13.