

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Kontinuální difuzní dialýza vyčerpaných mořicích roztoků

Diplomová práce

2024

Jonáš Kosub

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2023/2024

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Jonáš Kosub**
Osobní číslo: **C22350**
Studijní program: **N0711A130014 Udržitelný rozvoj v chemii a technologii**
Téma práce: **Kontinuální difuzní dialýza vyčerpaných mořicích roztoků**
Zadávající katedra: **Ústav environmentálního a chemického inženýrství**

Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši na využití difuzní dialýzy pro zpracování odpadních roztoků obsahující směsi kyselin a kovů. Pozornost zaměřte především na odpadní roztoky vznikající při moření kovů kyselinami.
2. Navrhněte a realizujte experimentální práce zaměřené na protiproudou kontinuální difuzní dialýzu přes anion-výměnnou membránu Fumasep-FAD s modelovými roztoky kyselin a kovů i s reálnými vyčerpanými mořicími lázněmi.
3. Výsledky experimentů vhodným způsobem zpracujte a proveďte jejich diskusi.
4. Diplomovou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 7/2019 "Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací" v platném znění.

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Helena Bendová, Ph.D.**
Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Datum zadání diplomové práce: **26. ledna 2024**
Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2024**

L.S.

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.
děkan

doc. Ing. Anna Krejčová, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 26. ledna 2024

Prohlašuji:

Práci s názvem Kontinuální difuzní dialýza vyčerpaných mořicích 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 6. 5. 2024

Jonáš Kosub v. r.

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych poděkovat Ing. Heleně Bendové, Ph.D. za rady, věcné připomínky, ochotu, a hlavně za čas věnovaný vedení této práce.

ANOTACE

Tato práce se zabývá studiem difuzní dialýzy modelových i reálných vyčerpaných mořicích roztoků na aniontově výměnné membráně Fumasep-FAD. Teoretická část představuje membránové procesy, princip moření kovů, a shrnuje některé práce zabývající se výrobou aniontově výměnných membrán a regenerací kyselin difuzní dialýzou. Experimentální část práce byla realizována v kontinuálním protiproudém režimu a vyhodnocena za ustáleného stavu s pomocí výtěžku, rejekce, toku vody přes membránu, úhrnného dialyzačního koeficientu a separačního faktoru.

KLÍČOVÁ SLOVA

difuzní dialýza, aniontově výměnná membrána, regenerace kyselin, moření kovů, reálné mořící roztoky

TITLE

Continuous diffusion dialysis of spent pickling solutions

ANNOTATION

This work deals with the study of diffusion dialysis of model and real spent pickling solutions using an anion exchange membrane Fumasep-FAD. The theoretical part introduces the membrane processes, the principle of metal pickling, and summarizes some works dealing with preparation of anion exchange membranes and acid recovery by diffusion dialysis. The experimental part of the work was carried out in continuous counter-current mode and evaluated under steady state conditions using recovery yield, rejection coefficient, water flux across the membrane, overall dialysis coefficient and separation factor.

KEYWORDS

diffusion dialysis, anion exchange membrane, acid regeneration, metal pickling, real pickling solutions

OBSAH

SEZNAM ILUSTRACÍ	9
SEZNAM TABULEK	10
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ	11
ÚVOD	12
1 Membránové procesy	13
1.1 Difuzní dialýza.....	14
1.1.1 Zařízení pro difuzní dialýzu.....	15
1.1.2 Membrány pro difuzní dialýzu	16
2 Mořicí lázně	19
2.1 Moření nelegovaných a nízkolegovaných ocelí	21
2.2 Moření vysokolegovaných ocelí	21
2.3 Nakládání s vyčerpanými mořicími lázněmi	22
2.3.1 Neutralizace.....	22
2.3.2 Metoda solidifikace/stabilizace.....	23
2.3.3 Extrakce rozpouštědlem.....	23
2.3.4 Pyrolýza	24
2.3.5 Membránové procesy	24
3 Regenerace kyselin pomocí difuzní dialýzy	26
3.1 Regenerace kyseliny sírové.....	26
3.2 Regenerace kyseliny chlorovodíkové.....	27
3.3 Regenerace směsi kyseliny dusičné a fluorovodíkové.....	27
3.4 Kombinované procesy	28
3.4.1 DD s membránovou destilací	28
3.4.2 DD s elektrodialýzou.....	28
3.5 Difuzní dialýza v průmyslu	29
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	31
4.1 Popis zařízení	31
4.2 Membrána	32
4.3 Objemové průtoky	32
4.4 Testované roztoky	33
4.4.1 Modelové roztoky	33
4.4.2 Reálné vyčerpané mořicí lázně.....	34
4.5 Analýza vzorků.....	34

4.5.1	Stanovení koncentrace H^+ iontů.....	34
4.5.2	Stanovení koncentrace Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} a Cr^{3+} iontů	35
4.5.3	Stanovení koncentrace F^- , NO_3^- , Cl^- a SO_4^{2-}	35
5	VYHODNOCENÍ NAMĚŘENÝCH DAT	36
5.1	Objemový průtok.....	36
5.2	Hustota	36
5.3	Koncentrace složky	36
5.4	Výtěžek	37
5.5	Rejekce kovů	37
5.6	Tok vody přes membránu	37
5.7	Úhrnný dialyzační koeficient	38
5.8	Separační faktor.....	38
6	DISKUSE	39
6.1	Koncentrace kyseliny v difuzátu	39
6.2	Výtěžek	40
6.3	Rejekce kovů	44
6.4	Tok vody přes membránu	46
6.5	Úhrnný dialyzační koeficient a separační faktor.....	48
	ZÁVĚR	52
	POUŽITÁ LITERATURA	54
	PŘÍLOHY	62

SEZNAM ILUSTRACÍ

Obrázek 1: Ilustrace principu difuzní dialýzy [5]	15
Obrázek 2: Schéma aniontově výměnné membrány [2]	16
Obrázek 3: Mořicí linka společnosti Kobe Steel, Ltd. [20]	20
Obrázek 4: Schéma kontinuálního dialyzéru	31
Obrázek 5: Distribuce forem zinku v HCl [47]	45
Graf 1: Porovnání výtěžku složek při měnící se koncentraci železa v H ₂ SO ₄	41
Graf 2: Porovnání výtěžku složek při měnící se koncentraci železa v HCl	41
Graf 3: Porovnání výtěžku složek při měnící se koncentraci zinku v HCl	42
Graf 4: Porovnání výtěžku složek při měnící se koncentraci železa v HF	42
Graf 5: Porovnání výtěžku složek při měnící se koncentraci HF	43

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Významné membránové procesy [2].....	14
Tabulka 2: Fyzikální a chemické vlastnosti membrány fumasep® FAD-PET-75 [57].....	32
Tabulka 3: Složení testovaných modelových roztoků	33
Tabulka 4: Výchozí chemické látky pro přípravu modelových roztoků	34
Tabulka 5: Složení testovaných reálných roztoků	34
Tabulka 6: Koncentrace H ⁺ iontů v difuzátu (mol/l)	39
Tabulka 7: Výtěžek H ⁺ iontů při různých objemových průtocích	40
Tabulka 8: Rejekce kovů při různých objemových průtocích	44
Tabulka 9: Rejekce při různém složení nástřiku (průtok 150 ml/h)	46
Tabulka 10: Tok vody membránou	47
Tabulka 11: Úhrnné dialyzační koeficienty při různých objemových průtocích.....	48
Tabulka 12: Separační faktory při různých objemových průtocích.....	49
Tabulka 13: Úhrnné dialyzační koeficienty a separační faktor při různém složení nástřiku (průtok 150 ml/h)	50
Tabulka 14: Experimentální výsledky průtoků pro systém 1M H ₂ SO ₄	63
Tabulka 15: Experimentální výsledky koncentrací pro systém 1M H ₂ SO ₄	63
Tabulka 16: Experimentální výsledky průtoků pro systém H ₂ SO ₄ + Fe ²⁺	63
Tabulka 17: Experimentální výsledky koncentrací pro systém H ₂ SO ₄ + Fe ²⁺	64
Tabulka 18: Experimentální výsledky průtoků pro systém H ₂ SO ₄ + kovy	64
Tabulka 19: Experimentální výsledky koncentrací pro systém H ₂ SO ₄ + kovy	65
Tabulka 20: Experimentální výsledky průtoků pro systém 3M HCl	66
Tabulka 21: Experimentální výsledky koncentrací pro systém 3M HCl	66
Tabulka 22: Experimentální výsledky průtoků pro systém HCl + Fe ²⁺ /Fe ³⁺	66
Tabulka 23: Experimentální výsledky koncentrací pro systém HCl + Fe ²⁺ /Fe ³⁺	67
Tabulka 24: Experimentální výsledky průtoků pro systém HCl + Zn ²⁺	67
Tabulka 25: Experimentální výsledky koncentrací pro systém HCl + Zn ²⁺	68
Tabulka 26: Experimentální výsledky průtoků pro systém HCl + kovy	68
Tabulka 27: Experimentální výsledky koncentrací pro systém HCl + kovy	69
Tabulka 28: Experimentální výsledky průtoků pro reálný roztok HCl + Fe	70
Tabulka 29: Experimentální výsledky koncentrací pro reálný roztok HCl + Fe	70
Tabulka 30: Experimentální výsledky průtoků pro systém 3M HF	71
Tabulka 31: Experimentální výsledky koncentrací pro systém 3M HF	71
Tabulka 32: Experimentální výsledky průtoků pro systém 3M HF + 0,7M Fe(NO ₃) ₃	71
Tabulka 33: Experimentální výsledky koncentrací pro systém 3M HF + 0,7M Fe(NO ₃) ₃	72
Tabulka 34: Experimentální výsledky průtoků pro systémy HF + Fe(NO ₃) ₃	72
Tabulka 35: Experimentální výsledky koncentrací pro systémy HF + Fe(NO ₃) ₃	73
Tabulka 36: Experimentální výsledky průtoků pro reálný roztok HF + HNO ₃ + kovy.....	74
Tabulka 37: Experimentální výsledky průtoků pro reálný roztok HF + HNO ₃ + kovy.....	74

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

Symboly

A	plocha membrány	[m ²]
c	molární koncentrace	[mol/l]
f _t	faktor titrace	[-]
J	tok vody přes membránu	[%]
K	úhrnný dialyzační koeficient	[m/s]
m	hmotnost	[g]
<i>m</i>	hmotnostní průtok	[g/h]
M	molární hmotnost	[g/mol]
n	látkové množství	[mol]
<i>n</i>	látkový tok	[mol/s]
R	rejekce	[%]
<i>V</i>	objemový průtok	[ml/h]
α	separační faktor	[-]
Δc _{stř}	logaritmičeský střed hnacích sil na obou okrajích dialyzéru	[mol/l]
v	výtěžek	[%]
ρ	hustota	[g/ml]

Indexy

A	vztaženo ke složce A (kyselina)
B	vztaženo ke složce B (kov)
H ⁺	vztaženo k H ⁺ iontům
i	vztaženo ke složce i
kov	vztaženo ke kovu
tč	titračního činidla
vst	vstup
výst	výstup
vz	vztaženo ke vzorku
I	týkající se komory I dialyzéru
II	týkající se komory II dialyzéru

ÚVOD

Při průmyslových procesech jako je moření kovových povrchů vzniká velké množství odpadních roztoků, které mají poměrně vysoký obsah kyselin a solí kovů. Ačkoliv jsou jednotlivé kyseliny i kovy žádanými surovinami a jejich zpětné získávání by bylo vhodné realizovat s ohledem na životní prostředí a ekonomiku procesu, často se tak neděje. S ohledem na zvyšující se produkci oceli a s tím souvisejícím vznikem vyčerpaných mořicích lázní je to důvod k intenzivnímu hledání způsobu regenerace těchto odpadních roztoků.

Membránové technologie představují energeticky úspornou a materiálově nenáročnou alternativu k tradičním procesům. Dnes již fungují ve farmaceutickém, potravinářském a chemickém průmyslu takové procesy a separace, které byly bez membrán energeticky a surovinově náročné či dokonce nemožné. Vývoj nových membrán a jejich výroba ve větším měřítku umožnily účinnější separace a nižší provozní a pořizovací náklady, a tyto technologie se tedy staly i ekonomicky udržitelné. Ke zpracování odpadních roztoků kyselin s kovy lze využít difuzní dialýzu, mezi jejíž hlavní výhody patří nízká spotřeba energie a nenáročnost provozu.

Druh a koncentrace kyselin a rozpuštěných solí v odpadních roztocích jsou silně závislé na typu mořicí lázně a době jejího používání. Cílem této práce je stanovení základních parametrů difuzní dialýzy, na jejichž základě lze posoudit možnost regenerace různých kyselin na aniontově výměnné membráně Fumasep-FAD. Kvůli tomu byly v této práci provedeny experimenty na modelových a reálných mořicích roztocích s různým obsahem kyseliny a kovů.

1 Membránové procesy

Nejdůležitější součástí každého membránového separačního procesu je vlastní membrána umožňující dělení jednotlivých složek z nástríku na základě jejich různé rychlosti transportu skrz membránu, a to na permeát (proud přestupující membránou) a retentát (proud membránou zadrženy). V průmyslovém měřítku se membránové procesy aplikují od 20. století, což je spjato s rozvojem polymerní chemie a vývojem polymerních membrán. Ty již splňují důležité požadavky, jako jsou dobré separační vlastnosti, propustnost membrány a uspokojivá mechanická a chemická stabilita umožňující účinnou separaci v dlouhodobějším měřítku. V druhé polovině 20. století také dochází k rozvoji techniky umožňující testovat membrány stanovením důležitých parametrů, jako jsou koeficienty propustnosti, difuze a sorpce [1].

K vlastní separaci je nutná existence hnací síly procesu, která umožňuje částicím pohyb v určitém směru. Tu musíme buď vytvořit (u tlakových či elektromembránových procesů), anebo již existuje přirozeně (v případě dialýzy) a dochází tak ke spontánnímu transportu. Často jsou tyto procesy energeticky a surovinově nenáročné, čímž uspokojují dnešní potřeby intenzifikace průmyslových výroby za co nejnižších nákladů a dopadů na životní prostředí. Pro dosažení potřebného výkonu (intenzity toku permeátu) pro průmyslovou aplikaci je nezbytné zajistit dostatečnou aktivní plochu membrány. Tam, kde je to možné, je tedy výhodné přejít z trubkových a deskových modulů na moduly spirálově vinuté či dutá vlákna, což ale s sebou nese i negativa ve formě vyšší tendence k zanášení či omezeným možnostem čištění membrány. I přes opatření, jako jsou předúprava nástríku odstraněním nerozpuštěných částic a jeho přivádění v uspořádání cross-flow, dochází totiž k průběžnému přichycování částic k povrchu membrány, čímž se snižuje její aktivní plocha [1].

Již delší dobu existují technologicky rozvinuté membránové techniky umožňující odsolování vodných roztoků a přípravu velmi čisté vody, dělení látek nízkomolekulárních od vysokomolekulárních, oddělování kyslíku a dusíku ze vzduchu nebo náhradu ledvin. V mnoha výrobcích se již staly klíčovou součástí a rychle nahrazují zastaralé technologie či dokonce vytvářejí nové možnosti, a to v různých odvětvích průmyslu. Provozování takovýchto technologií je bezpečnější, a dokonce umožňují či usnadňují automatizaci či řízení na dálku [2]. V tabulce 1 je pak seznam některých membránových procesů.

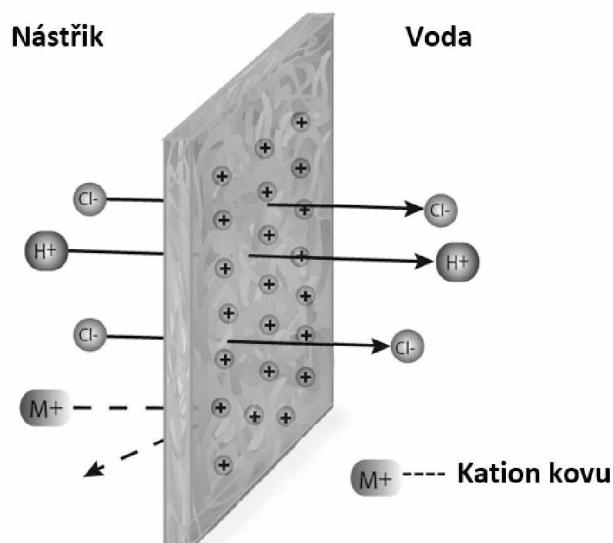
Tabulka 1: Významné membránové procesy [2]

Proces		Hnací síla	Aplikace
Tlakové membránové procesy	Mikrofiltrace	tlakový rozdíl	čištění a sterilizace ovocných šťáv
	Ultrafiltrace		zpracování syrovátky
	Nanofiltrace		změkčování vody
	Reverzní osmóza		odsolování vody
Separace plynů a par		tlakový rozdíl	odstraňování par ze vzduchu
Pervaporace		rozdíl parciálních tlaků	dělení azeotropů
Dialýza		koncentrační rozdíl rozpuštěných látek	hemodialýza
Elektrodialýza		rozdíl elektrických potenciálů	odsolování vody

1.1 Difuzní dialýza

Tento separační proces je založen na selektivním a samovolném transportu iontů skrze iontově výměnnou membránu. Dochází tak v důsledku existence koncentračního gradientu po obou stranách membrány. Využití prosté difuze jako hnací síly tohoto membránového procesu má za následek nízké nároky na energii během provozu zařízení, díky čemuž se široce uplatňuje při zpětném získávání kyselin či zásad z odpadních roztoků [3].

Pro zpětnou regeneraci kyselin se využívají aniontově výměnné membrány (AEM – Anion Exchange Membranes) propouštějící výhradně anionty, jakými jsou v případě dialýzy vyčerpaných mořicích roztoků např. Cl^- , F^- , NO_3^- či SO_4^{2-} . Aby nedocházelo k porušení elektroneutality roztoků, jsou skrze AEM transportovány i kationty, které tak kompenzují zvyšující se záporný náboj za membránou. Nejsnáze proniknou kationty malé s nízkým mocenstvím, vyznačující se vysokou mobilitou ve vodných roztocích, což zpravidla bývají H^+ ionty. Z nástřiku tedy prochází skrze membránu do difuzátu kyseliny, zatímco v dialyzátu zůstávají kationty kovů [4]. Tento princip je znázorněn na obrázku 1, ve kterém jsou roztoky HCl s kovovými ionty a vody odděleny AEM.



Obrázek 1: Ilustrace principu difuzní dialýzy [5]

1.1.1 Zařízení pro difuzní dialýzu

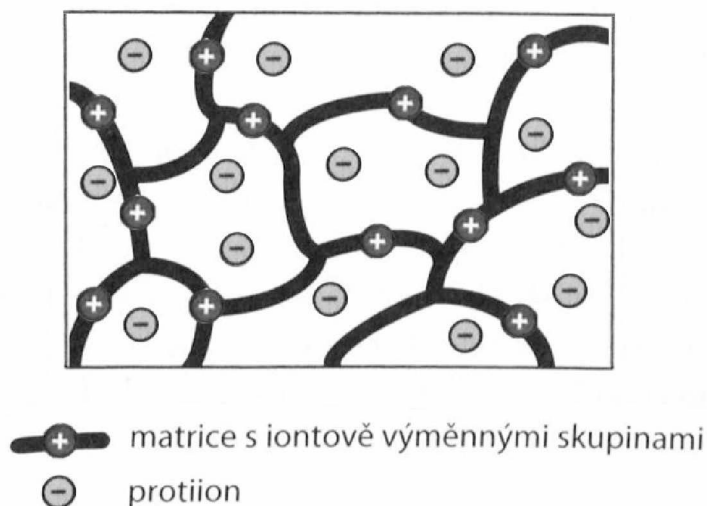
Difuzní dialýzu (DD) lze provozovat ve vsádkových, nejčastěji dvoukomorových celách. Zde se jedna část naplní roztokem o známém složení a objemu (vyčerpanou mořicí lázni) a druhá část zase známým množstvím destilované vody. Obsah obou cel je promícháván míchadly se stejnou frekvencí otáčení. V důsledku koncentračního rozdílu látek dochází k transportu hmoty skrz membránu až do dosažení rovnováhy, která je charakterizována stejnými koncentracemi složky v obou roztocích. Toto uspořádání se používá výhradně pro pokusy v laboratorním měřítku. Pro průmyslové aplikace se pro dosažení potřebného výkonu a jednoduchosti provozu využívají dialyzéry kontinuální. V těchto zařízeních prochází nástřik a destilovaná voda v klasickém protiproudém uspořádání kolem iontově výměnných membrán. Takto lze v membránovém svazku vytvořit více komor, ve kterých dochází k separaci, a rozdělit tak nástřik na několik částí [2].

Pro difuzní dialýzu se v současnosti využívají moduly s plošnými membránami (tzn. deskové a spirálně vinuté). V deskových modulech jsou dvě membrány umístěny v nosné konstrukci (opakovaně v mnoha sekcích), přičemž je mezi nimi umístěn tzv. spacer, kolem kterého protéká nástřik. Ve spirálně vinutých modulech je v podstatě na centrální sběrnou trubici navinuta membrána. Mezi splenou dvojicí membrán, přiložených k sobě permeátovou stranou, je rozdělovací síťka. Nástřik se zde vede ve směru osy sběrné trubice, a permeát prochází membránou radiálně a je odváděn centrální trubkou [2].

1.1.2 Membrány pro difuzní dialýzu

V současné době na trhu dominují membrány z polymerních materiálů. Jejich výroba se optimalizuje již desítky let a spočívá většinou ve fázové separaci homopolymerních roztoků. Ta může být vyvolaná ponořením do vody či jiného rozpouštědla, ve kterém je polymer nerozpustný (tzv. metoda NIPS – non-solvent induced phase separation), nebo snížením teploty pro separaci polymeru z roztoku (tzv. metoda TIPS – temperature-induced phase separation). Takto lze vyrábět ve větším měřítku. Díky kontrole podmínek při fázové separaci, přidavku aditiv a jejich koncentrací a vhodné volbě rozpouštědel lze také docílit vzniku membrán s jednotnými vlastnostmi [6].

Iontově výměnné membrány, využívané v difuzní dialýze, vděčí svému názvu schopnosti usnadňovat transport skrz pouze jednomu druhu iontů, zatímco opačným iontům jej znesnadňuje. Dělí se tak na aniontově a kationtově výměnné (CEM – Cation Exchange Membranes), a to podle toho, kterému druhu iontů transport usnadňuje. Typicky je jejich struktura tvořena z hydrofobního substrátu, imobilizovaných funkčních skupin a pohyblivých protiiontů [7]. Na obrázku 2 je znázorněna aniontově výměnná membrána usnadňující transport aniontům tím, že u povrchu pórů membrány převažuje kladný náboj.



Obrázek 2: Schéma aniontově výměnné membrány [2]

Aniontově výměnné membrány využívané pro difuzní dialýzu vyčerpaných mořicích lázní nesou skupiny s kladným nábojem, jako jsou dnes často využívané kvartérní amoniové skupiny. Využívají principu pozitivně nabitých polyelektrolytů, jejichž funkční skupina ve vodě disociuje. Současný vývoj se soustřeďuje jednak na výzkum nových aniontově vodivých

skupin, a jednak na změny ve struktuře polymeru, aby se docílilo co největší propustnosti aniontů při zachování stability membrány a zadržení kationtů [7].

Autoři práce [8] vytvořili nový způsob syntézy aniontově výměnných membrán dvojitou kvarternizací a sol-gel reakcí polyvinylalkoholu a syntetizovaného prekurzoru z 1,6-dibromohexanu, 1,4-diazabicyklo[2.2.2.]oktanu a 3-glycidoxypropyltrimethoxysilanu. Membrány vykazovaly vynikající fyzikálně-chemické vlastnosti s dobrou mechanickou a tepelnou stabilitou. Následně je testovali v difuzním dialyzéru s modelovým roztokem 1M HCl s 0,25M FeCl₂, kde vykazovaly úhrnný dialyzační koeficient pro H⁺ (K_{H^+}) 0,03–0,0449 m/h a separační faktor H⁺/Fe²⁺ 20,9–32,3 v závislosti na množství použitého prekurzoru pro výrobu membrány. Tyto hodnoty jsou značně vyšší než u komerčně používaných membrán typu DF-120 (K_{H^+} 0,009 a separační faktor 18,5).

Podobným procesem byla ve studii [9] provedena příprava aniontově výměnné membrány pro difuzní dialýzu, avšak z polyvinylalkoholu a pěti různých koncentrací prekurzoru vyrobeným z 1,5-diaminonaftalenu a 2,3-epoxypropyltrimethylammonium chloridu s přidavkem teraethyl ortosilanu pro lepší zesíťování. Tuto membránu s dobrou mechanickou pevností pro porovnání testovali v systému 1M HCl s 0,25M FeCl₂, přičemž byl K_{H^+} pro membránu s nejvyšším množstvím prekurzoru 0,0295 m/h a separační faktor H⁺/Fe²⁺ 27,8. Pro jednu zvolenou membránu také testovali vliv přítomnosti Na⁺, Fe²⁺, Zn²⁺ a Al³⁺ iontů v nástřiku na K_{H^+} a separační faktor.

Skupina autorů připravila v práci [10] čtyři různé aniontově výměnné membrány z polyvinylalkoholu, 2-(dimethylaminomethyl)pyridinu a 11-brom-1-undekanolu lišící se množstvím iontově výměnných skupin. Membrána s nejvyšším K_{H^+} měla při difuzní dialýze v systému 1M HCl s 0,25M FeCl₂ hodnotu 0,0222 m/h. Separační faktor H⁺/Fe²⁺ dosahoval vysoké hodnoty 54. Na těchto experimentálně získaných datech testovali autoři matematický model transportu iontů membránou, který poskytoval hodnoty K_{H^+} blížící se hodnotám experimentálním.

Poměrně velké pozornosti se v současnosti dostává začleňování nanomateriálů do matrice membrán, čímž zvyšují jejich iontovou vodivost, ale také tepelnou odolnost a mechanickou pevnost. V práci [11] vytvořili autoři kompozitní membránu z kvarternizovaného kopolymeru akrylonitrilu a 1-vinylimidazolu s nanoseným oxidem grafenu. Hodnoty K_{H^+} a separačního faktoru H⁺/Fe²⁺ byly určeny na 0,048 m/h a 87 v systému 1M HCl s 0,2M FeCl₂ po 12 hodinách ve vsádkovém dialyzéru. Autoři rovněž testovali stabilitu membrán ponořením

na 30 dní do roztoků H_2SO_4 , HNO_3 a HCl o koncentraci 1 mol/l s příslušnou solí železa. V případě systému HCl došlo u membrány ke snížení K_{H^+} a separačního faktoru pouze o 6 a 8 %. V systémech HNO_3 a H_2SO_4 byl ale pokles výraznější, a to v intervalu 21–42 %.

Již s nízkým obsahem oxidu grafenu na membráně lze docílit výrazné změny v separaci kyseliny a soli, což dokazuje studie [12], kde byla membrána vyrobena z roztoku dimethylsulfoxidu s koncentrací 10 hm. % již funkcionalizovaného kopolymeru a 0,5 hm. % oxidu grafenu. Autoři studie tak získali membránu o tloušťce zhruba 50 μm , která vykazovala vyšší K_{H^+} o 40 % a separační faktor $\text{H}^+/\text{Fe}^{2+}$ o 51 % v porovnání s totožnou membránou bez grafenu. Lepší separace je důsledkem koordinační reakce mezi kovy a kyslíkovými funkčními skupinami na povrchu oxidu. Zvýšenou regeneraci H^+ iontů si lze vysvětlit přitažlivou interakcí mezi H^+ ionty v roztoku a kyslíkovými skupinami na oxidu [13]. Lze tak vyrábět tenčí membrány kladoucí nízký odpor pro transport H^+ iontů, aniž by došlo k výraznému snížení separačního faktoru.

2 Mořicí lázně

Během tepelného zpracování kovů či kovových výrobků, jako jsou dráty či plechy, dochází k vytváření okujových vrstev na povrchu. Stává se tak v důsledku reakce kyslíku ve vzduchu se samotným kovem za teplot vyšších než 800 °C při metalurgických procesech jako jsou žihání či válcování za tepla. Jejich tloušťka se typicky pohybuje od 5 do 10 μm a složení je závislé na druhu tvarovaného kovu [14].

Co do vyrobeného množství kovů (resp. slitin), které se běžně moří, představuje ocel nejvýznamnějšího zástupce. Je dlouhodobě jednou z nejčastěji využívaných slitin a významně se uplatňuje zejména ve stavebnictví, automobilovém průmyslu a strojírenství. Její využití je rozmanité, a to především díky kombinaci nízké ceny, dostupnosti železných rud a dobrým mechanickým vlastnostem. Z dat dostupných od 50. let 20. století je jasný trend zvyšující se produkce oceli. Odráží to zvyšující se poptávku vlivem rozvoje infrastruktury a průmyslu ve světě, a to zejména v 21. století. V roce 2022 bylo vyrobeno 1 885 mil. tun oceli, z toho přes 50 % v Číně (1 018 mil. tun) [15].

Vyráběné oceli se odlišují v chemickém složení, a lze je dělit na legované a nelegované. Nelegované oceli jsou složeny převážně z železa a uhlíku v různých poměrech a jsou někdy označovány jako oceli uhlíkové (přičemž obsah uhlíku je vždy nižší než 2,14 hm. %). Jejich vlastnosti mohou být ovlivněny stopovými prvky, jako jsou síra, křemík, vodík, fosfor a další, které pocházejí z původního materiálu, tedy šrotu nebo rudy [16]. Legované oceli získaly svůj název díky obsahu legur (legovacích prvků), jako jsou například chrom, nikl, vanad či molybden. Ty někdy mohou tvořit i 50 hm. % z oceli, ačkoliv nejčastěji jich bývá do 30 hm. %. Jejich cílem je zlepšovat fyzikálně-chemické vlastnosti, jako jsou odolnost vůči korozi, pevnost, kalitelnost, elektrické vlastnosti oceli a další [17].

Pro obnovení korozivzdornosti oceli a zajištění jednotného vzhledu celého povrchu se používají mořicí činidla. Mechanismus jejich účinku závisí na výběru konkrétního činidla. K moření kovů se mohou využívat jak alkalické roztoky, tak i roztoky silných kyselin. Většinou se ale pro nízkou rychlost moření nepoužívají roztoky alkalické, a tak je běžné moření pomocí silných anorganických kyselin, především HCl, H₂SO₄, HNO₃ a HF [18].

Moření lze provádět postřikem či nanášením mořicí pasty/mořicího gelu na povrch kovu. Toto je běžné řešení pro povrchovou úpravu malé plochy oceli, jako třeba u svárů. Oproti mechanickým metodám, jako jsou broušení či leštění, zpravidla zajišťuje vyšší kvalitu a také

lepší vzhled. Po této úpravě je povrch méně drsný než po procesu broušení nebo leštění, což znamená, že je méně náchylný k dalšímu znečištění. Současně je umožněno efektivní nanesení nátěrů, které poskytují ochranu proti vnějším vlivům, což má zvláštní význam u ocelí s nízkou odolností vůči korozi [19].

Pro velkoobjemové výroby u oceli by tento postup byl časově a finančně náročný, a tak se provádí kontinuálním způsobem, přičemž je ocel vedená skrz kaskádu mořících nádrží. Pro další snížení časové náročnosti je vhodné směr míchat či vyvolat turbulence v lázni pro dosažení homogenizace směsi. Dojde tak i ke snížení ztráty kovu, která se běžně pohybuje okolo 0,3 až 1 hm. % [14]. Samotnému moření by mělo předcházet předčištění, při kterém je nezbytné odstranit organická znečištění. Toho lze dosáhnout pomocí vhodného odmašťovacího činidla (např. kyselinou fosforečnou) [19]. Na obrázku 3 je mořicí linka japonské společnosti Kobe Steel, Ltd. S roční kapacitou 2 000 000 tun oceli o maximální tloušťce plechů 6 mm a šířce 1,65 m. Takováto linka je schopna operovat rychlostí až 240 metrů oceli za minutu [20].



Obrázek 3: Mořicí linka společnosti Kobe Steel, Ltd. [20]

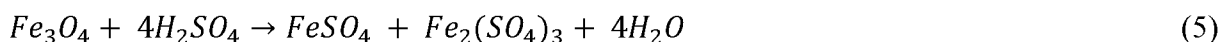
V průběhu chemické reakce mezi kovem a mořicí lázní dochází ke snižování koncentrace kyselin v lázni. Zároveň se do lázně uvolňují kovové ionty. Oba tyto jevy přispívají ke zpomalení procesu a po určité době je pro provozovatele výhodnější celou mořicí lázeň vyměnit na čerstvou [18].

2.1 Moření nelegovaných a nízkolegovaných ocelí

Pro oceli s nízkým obsahem legujících prvků je nejčastější využití 15–20% kyseliny chlorovodíkové za teplot 60–70 °C. Dochází k její reakci s oxidy železa na jeho povrchu podle rovnic (1) až (3) [21].



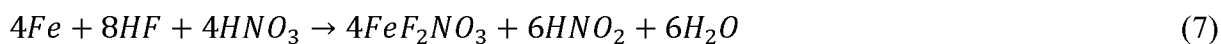
Další možnost představuje kyselina sírová, jenž převádí okuje do roztoku podle rovnic (4) až (6). Její počáteční koncentrace bývá v rozmezí 20–25 %, a moření se provádí za vyšších teplot, a to okolo 100 °C [21]. Využití H₂SO₄ k moření má spíše historický význam, jelikož byla hojně využívána až do poloviny 20. století, kdy ji ve velké míře pro tento účel nahradila HCl. Rychlost rozpouštění oxidů železa je podstatně vyšší s HCl ve srovnání s H₂SO₄. Povrch ošetřené oceli je také hladší a bez pórů [14].



Aby se minimalizovala nadměrná ztráta samotného kovu bez výrazného ovlivnění rychlosti odstraňování oxidů, často se do lázní přidávají inhibitory moření. Použitím vhodného inhibitoru pro danou mořicí kyselinu lze snížit ztrátu kovu o 97–99 % [18].

2.2 Moření vysokolegovaných ocelí

U ocelí s vyšším obsahem legur nelze použít HCl kvůli tomu, že způsobuje důlkovou korozi, při které vznikají v povrchu vyleptané důlky hlubší, než je tloušťka pasivní vrstvy. Zatím neexistuje mořicí lázeň, která by byla obecně účinná na všechny slitiny, ale časté je využití směsi asi 10% HNO₃ a 4% HF [18]. Základní reakci, ke které dochází při moření nerezové oceli, lze vyjádřit rovnicí (7).



Fluor zde hraje roli komplexačního činidla, a to nejen pro železo, ale i pro další kovy obsažené ve slitině, jako jsou nikl, chrom, vanad, zinek či titan. Kyselina dusičná zde jako oxidační činidlo oxiduje všechny elementární kovy (železo, chrom, nikl...) [14].

Aby bylo možné mořit ocel při co nejnižších teplotách poměrně málo koncentrovanými kyselinami za rozumnou dobu, je nutné provést předúpravu kovu. Možností, jak toto provést, je mnoho (úprava provozních podmínek procesů vedoucích k tvorbě okují, abrazivní tryskání, solná lázeň, elektrolýza v taveninách...), ale zřejmě nejjednodušší je využití 10–15% H₂SO₄ za teplot okolo 60–70 °C, do které se ocel ponoří. Sníží se tak množství okují a naruší se jejich struktura díky vzniku vodíku pod oxidickou vrstvou [22].

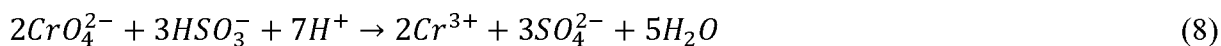
2.3 Nakládání s vyčerpanými mořicími lázněmi

Po určitém snížení koncentrace kyselin v mořicí lázni již roztok neplní svou funkci v přijatelném čase. Tyto stále vysoce kyselé roztoky navíc s obsahem těžkých kovů je ale před vypuštěním na čističku odpadních vod nutno zpracovat.

2.3.1 Neutralizace

Běžným způsobem nakládání s vyčerpanými mořicími lázněmi je jejich neutralizace, ke které se používají levné zásadité látky, jako je vápno. V případě, že vyčerpaná mořicí lázeň obsahuje ve vyšších koncentracích šestimocný chrom, lze přidat redukční činidla, jako je NaHSO₃. Ten jej pak redukuje podle rovnice (8). Trojmocný chrom nepředstavuje takové zdravotní rizika jako šestimocný, na který jsou i přísnější legislativní předpisy [23].

Po přidavku CaO jako neutralizačního činidla dojde k tvorbě sraženin, se kterými se následně musí nakládat jako s nebezpečným odpadem. Mimo CaF₂ a CaSO₄ tvořící majoritní část kalu je zde totiž i určité množství hydroxidů těžkých kovů (chromu, niklu, železa), a to okolo 20 hm. %, v závislosti na tom, na jaké pH roztok upravíme [23]. Probíhající reakce lze vyjádřit rovnicemi (9) až (12).





Kaly se po neutralizaci mechanicky odstraní od roztoku filtrací a putují na skládku nebezpečného odpadu. Kapalný podíl se vede na čističku odpadních vod. Vzhledem k tomu, že se kovy přítomné v roztoku před neutralizací vzájemně ovlivňují při srážení, je velice složité je od sebe oddělit tímto způsobem tak, aby je bylo možné dál použít. Koncentrace kovů v kalech totiž není dostatečně vysoká pro ekonomicky výhodnou separaci [24].

Velkou nevýhodou neutralizace je fakt, že spotřebováváme velké množství vápna na neutralizaci kyseliny, kterou bychom mohli teoreticky využít. Totéž platí ohledně kovů, kdy se některé z nich označují jako kovy strategické. V případě jejich zpětného získání se podpoří princip cirkulární ekonomiky a nebude nutné je stále těžit procesy, které mají nevyhnutelně vysokou zátěž na životní prostředí a negativní dopady na sociální oblast v místě těžby. Nejenže jsou náklady na likvidaci vysoké, ale také omezené kapacity skládek brání ve využívání tohoto postupu v dlouhodobém měřítku. V následujících kapitolách je uvedeno několik alternativních či doplňujících metod nakládání s vyčerpanými mořicími lázněmi.

2.3.2 Metoda solidifikace/stabilizace

Tento postup je aplikován na kaly s obsahem těžkých kovů oddělených po neutralizaci. V nich existují stále v mobilní formě, a tak po kontaktu s vodou dochází k jejich částečnému vyluhování. Proces solidifikace/stabilizace zahrnuje míchání s pojivy za účelem snížení toxicity a mobility kontaminantů v odpadu prostřednictvím procesů, jako jsou enkapsulace, adsorpce a srážení. Jedním z možných pojiv je popílek z uhelných elektráren, který je sám považován jako odpad. Pro zvýšení efektivity procesu a účinnému odstranění všech kontaminantů je ale stále nutné využít aditiva, jako je $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Díky tomu pak dojde nejen k reverzibilním dějům (enkapsulace, fyzikální adsorpce, srážení), ale i k nereverzibilní chemické adsorpci, která pevně váže těžké kovy. Touto úpravou tedy dojde k razantnímu snížení vyluhovatelnosti nebezpečných látek a tento odpad následně není třeba ukládat na skládky nebezpečného odpadu [25].

2.3.3 Extrakce rozpouštědlem

Pomocí extrakce lze regenerovat různé složky obsažené ve vyčerpaných mořicích lázních. Pro komplexní systém, jako jsou odpadní mořicí roztoky, se často využívají extrahovadla schopné koextrakce (účinně extrahují více látek z roztoku). Vzniklý extrakt pak může obsahovat pouze směs kyselin (po komplexaci kovů ve výchozí surovině), nebo i směs kyselin s kovy.

V druhém případě se z extraktu selektivně stripuje (nejčastěji destilovanou vodou) buď směs kyselin, anebo pouze ionty kovů [26].

2.3.4 Pyrolýza

Ruthnerovou metodou se za vysokých teplot (800 °C na fluidní loži nebo 450 °C v reaktoru na sprejovou pyrolýzu) zpětně získává HCl, přičemž dochází i k tvorbě Fe₂O₃. V reaktoru dojde k odpaření zbytkové HCl a další vzniká také reakcí (13).



Plynný HCl je po zchlazení absorbován do vody a je znovu použitelný pro další moření. Vznikající pevný Fe₂O₃ s vysokou čistotou se kontinuálně odvádí a dále nachází využití v ocelárnách. Zpracovávání roztoků s obsahem zinku nad 0,5 g/l je problematické kvůli jeho nízkému bodu varu, což má za následek znečištění oxidů železa a zanášení zařízení [26].

Tato metoda je vhodná pro mořirny s velkými objemy vyčerpaných mořicích lázní, a je aplikována jihoafrickou firmou Metsep (Pty) Ltd ve více než 200 ocelárnách po celém světě [27].

Předřazením extrakce FeCl₂ a HCl lze snížit množství vstupující suroviny do pyrolyzních reaktorů, aniž by se snížilo celkové množství FeCl₂ a HCl jdoucí do procesu. Významnou výhodou této metody je nižší zatížení a spotřeba energie (a s tím související provozní náklady) na proces pyrolýzy [28].

Pro účinnou recyklaci směsných mořicích kyselin lze využít Pyromarsův proces. Od Ruthnerovy metody se liší v absorpci kyseliny, která je zde izotermní. Míra regenerace HF je takřka úplná, pro HNO₃ je ale nižší (ztráta 30–40 %). V technologii tak musí být katalytické konvertory pro snižování emisí NO_x. Vznikající oxidy kovů jsou také v menší míře znečištěny fluoridy [26].

2.3.5 Membránové procesy

Kromě difuzní dialýzy, o které pojednává kapitola 3, lze k regeneraci vyčerpaných mořicích lázní využít membránovou destilaci, elektrodialýzu s bipolárními membránami (EDBM) či membránovou elektrolýzu.

Membránová destilace je založena na rozdílu tlaku páry (vyvolaný rozdílem teplot) mezi oběma stranami hydrofobních povrchů membrán, a její využití pro regeneraci mořicích lázní

je umožněno vývojem kvalitních membrán odolných ve velmi nízkém pH. Skrz membránu pronikají těkavé složky (HCl a voda), čímž se dokonale oddělí od solí, které membránou neprocházejí. Dojde tak ke koncentrování roztoku s kovy a regeneraci HCl a vody. Pro uspokojivou účinnost procesu je tedy třeba zvýšit teplotu nástřiku, avšak pouze na teplotu nižší, než je bod varu směsi [29].

EDBM je elektromembránový proces využívající gradient elektrického potenciálu jako hnací sílu. Transport iontů v elektrickém poli je řízen selektivitou iontově výměnných membrán, jejichž vhodnou kombinací dochází k rozdělování iontů. K těm putují H^+ (resp. H_3O^+) a OH^- ionty vznikající na bipolární membráně, čímž vznikají příslušné kyseliny a zásady. V případě neutralizovaných mořících lázní tedy z dusičnanů a fluoridů vzniká směs HNO_3 a HF a také zásada využitá pro samotnou neutralizaci (s výhodou se pro tento proces využívá KOH místo běžného $Ca(OH)_2$) [30].

Pomocí membránové elektrolýzy se dnes běžně vyrábí chlor, hydroxid sodný či vodík. Od EDBM se liší pouze absencí bipolární membrány, a tak vznikají OH^- ionty pouze v katodovém a H^+ ionty pouze v anodovém prostoru. K nim jsou skrz iontově výměnné membrány transportovány příslušné ionty a ze soli tak opět vzniká kyselina a zásada [30].

3 Regenerace kyselin pomocí difuzní dialýzy

Využití aniontově výměnných membrán k získávání kyselin z odpadů z úpravy kovů je rozsáhle studováno a mnohdy i aplikováno vzhledem k nízké spotřebě energie a nízkým instalačním a provozním nákladům. Regenerovat kyseliny lze z roztoků vznikajících např. během procesu výroby diamantů [31], výroby vanadu z kamenného uhlí [32], titanové běloby [33] či niklu [34], povrchového opracování hliníkových součástí [35], anodické oxidace hliníku [36], galvanizace [37], leptání kovů [38] či výroby polovodičů [39]. Tato bezemisní technologie je ale limitována svou podstatou, kterou je samovolný přestup hmoty membránou pouhou difuzí. Tento proces je často pomalý a závisí hlavně na teplotě (vyšší teploty mají za následek zvýšení dialyzačního koeficientu) a aktivní ploše membrány. Ačkoliv je teplota odpadních kyselin často vyšší než 40 °C, nelze je dialýzou bez předchozího zchlazení kvůli teplotní stabilitě aniontově výměnné membrány přímo zpracovat [5].

3.1 Regenerace kyseliny sírové

Zhang aj. [40] pomocí difuzní dialýzy regenerovali H_2SO_4 po získávání vanadu z černého uhlí loužením. Zpětně tak získali 71 % kyseliny, která se vrací do procesu. Dialyzát s vanadem je pak vhodný na další separaci, čímž se docílí vyššího zisku vanadu za nižší spotřeby H_2SO_4 .

Na membráně Neosepta-AFX oddělovali López aj. [41] H_2SO_4 od As a několika kovů obsažených v odpadních roztocích z výroby mědi (Zn, Fe a Cd). Rejekce kovů byla vyšší než 85 %, avšak 40 % As bylo transportováno do difuzátu k regenerované kyselině. Toto omezené odstranění As si lze vysvětlit jeho přítomností v podobě neutrálních forem, jako jsou H_3AsO_3 a H_3AsO_4 . Pro zmírnění tohoto nedostatku autoři navrhli předřazení extrakčního kroku za využití organofosforového extraktantu. Odstraněno by tak bylo až 94 % arsenu.

Bendová a Weidlich [42] na membráně Neosepta-AFN oddělili nikl z Raneyova katalyzátoru, který se po rozpuštění v horké a koncentrované H_2SO_4 vedl jako nástřík do kontinuálního difuzního dialyzéru. Z dialyzátu pak alkalizací vysráželi $Ni(OH)_2$ s obsahem 8,9 hm. % hliníku. Tento materiál využili jako prekurzor pro přípravu dehydrochloračního katalyzátoru pro degradaci léčiv s obsahem diclofenacu.

Ke zvýšení hnací síly difuzní dialýzy aplikovali Zhang aj. [43] na roztok $H_2SO_4/FeSO_4$ vyšší tlak na straně dialyzátu. Došlo tak k intenzivnějšímu transportu iontů skrz membránu (zvýšení K_{H^+} z 0,0012 na 0,0039 m/h při rozdílu tlaků 80 kPa) při zachování uspokojivého separačního

faktoru H^+/Fe^{2+} okolo 65. Zároveň se snížil osmotický tlak, který zapříčiňuje transport vody z difuzátu do dialyzátu.

Z hlediska membránových modulů využívaných pro difuzní dialýzu značně převažuje modul deskový, avšak Merkel aj. [44] využili na dělení směsi $H_2SO_4 + Fe^{2+} + Cu^{2+}$ modul spirálně vinutý, který zaujímá méně prostoru při zachování výkonu. Na membráně Fumasep-FAD regenerovali v závislosti na průtoku 88–93 % kyseliny a rejekce kovů se pohybovala od 86 do 95 % pro oba kovové ionty Fe^{2+} a Cu^{2+} . Při zvýšení teploty nástřiku na 40 °C došlo ke zvýšení regenerace kyseliny, ale také snížení rejekce kovů membránou. Počítali také se s teoretickým využitím dialýzy při průmyslové produkci odpadní H_2SO_4 , kde by ušetřil významnou část operačních nákladů a doba návratnosti by silně závisela na koncentraci odpadní H_2SO_4 , avšak v běžných podmínkách se pohybuje do 1 roku.

3.2 Regenerace kyseliny chlorovodíkové

Gueccia aj. [45] testovali vsádkovou jednotku v laboratorním a kontinuální jednotku v pilotním měřítku na dialýzu vyčerpaných mořicích lázní s membránou Fumasep-FAD. Studovali separaci na modelových roztocích HCl s Fe^{2+} a Zn^{2+} , ve kterých mimo jiné sledovali i vliv kovových iontů v roztoku na regeneraci HCl.

Palatý a Bendová [46] studovali difuzní dialýzu ve vsádkové dvoukomorové cele s membránou Neosepta-AFN oddělující roztoky vody a HCl + $FeCl_2$ v různých koncentracích. V tomto systému dochází ke zvýšení transportu $FeCl_2$ membránou se zvyšující se vstupní koncentrací solí a snižující se koncentrací HCl.

Na spirálně vinutém modulu s membránou Fumasep-FAD oddělovali Merkel aj. [47] HCl od Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} a Ni^{2+} solí. Kromě zinku byla rejekce kovů vyšší než 85 %. Uměle také provedli akcelerovanou degradaci membrány v 60 °C nástřiku po dobu 3 týdnů a srovnávali ji s kontrolní membránou z 20 °C nástřiku. Degradovaná membrána se vyznačovala sníženou pevností v tahu a zvýšenou bobtnavostí, což mělo za následek zvětšení pórů a kanálů. Ve vyšší míře tak probíhal transport kyseliny i kovů do difuzátu.

3.3 Regenerace směsi kyseliny dusičné a fluorovodíkové

Regeneraci směsi kyselin HNO_3 a HF z modelových i reálných roztoků z mořirny na membráně Neosepta-AFN se zabývali Bendová a Dušek [48]. Vypočítaná permeabilita pro dusičnany byla asi 5x vyšší než pro fluoridy a hodnoty separačních faktorů 15,7 pro NO_3^-/Fe^{3+}

a 3,6 pro F^-/Fe^{3+} , což demonstrovalo horší separaci F^- než NO_3^- od Fe^{3+} . Tito autoři v další studii [49] separovali HCl, HF a HNO₃ od jejich železitých solí na třech různých komerčně dostupných membránách Fumasep-FAD, Neosepta-AFN a Neosepta-AHA. Zvolili průtoky v intervalu 3–6 l h⁻¹ m⁻² vzhledem k ploše membrány. Nejlepší separaci poskytovala membrána německého výrobce Fumasep-FAD mající o trochu lepší výtěžek kyselin, rejekci železa a separační faktor než Neosepta-AFN japonského výrobce. Poslední membránu Neosepta-AHA označili jako nevhodnou pro separaci vzhledem k výrazně nižšímu výtěžku kyselin.

3.4 Kombinované procesy

Slibně vypadají kombinované či integrované membránové procesy, které účinně oddělují kyseliny od kovů za pomoci více membránových procesů v jednom technologickém celku. Svými různými mechanismy separace se doplňují, čímž lze dosáhnout vyšší účinnosti a maximalizovat recyklaci surovin. Následující publikace se věnují integraci difuzní dialýzy s ostatními membránovými procesy.

3.4.1 DD s membránovou destilací

Některé nedostatky difuzní dialýzy se snažili odstranit Randazzo aj. [50], kteří se zaměřili na integraci s membránovou destilací. Vyčerpanou mořicí lázeň s HCl přivedli do dialyzéru, ze kterého regenerovaná kyselina putovala do jednotky membránové destilace pro odstranění vody, čímž bylo dosaženo dostatečné koncentrace, aby mohla být přímo využita na další moření. Permeát z membránové destilace se využívá jako stripovací činidlo v dialyzéru. Do dialyzátu přidali ve srážecí jednotce H₂O₂ k oxidaci Fe^{2+} na Fe^{3+} a následně upravili pH roztoku čpavkem na hodnotu 3–4, čímž vysráželi železo ve formě Fe(OH)₃, zatímco zinek zůstává v roztoku. Tuto technologii úspěšně vyzkoušeli v pilotní jednotce [51] u žárové zinkovny v Itálii nejdříve na modelových roztocích, a následně i na reálných vyčerpaných mořicích lázních. Ve studii [52] také provedli detailní ekonomickou analýzu, kterou potvrdili ziskovost procesu i v poměrně malém závodu. U vyšších kapacit očekávají autoři vyšší rentabilitu.

3.4.2 DD s elektrodialýzou

Loza aj. [53] studovali problematiku recyklace a oddělení H₂SO₄ z roztoku, ve kterém se vyskytuje s CuSO₄, který vznikl během poměďování ocelových drátů. Regenerovanou H₂SO₄ z difuzního dialyzéru přivedli na jednotku elektrodialyzéru, ve kterém došlo ke zvýšení její

koncentrace z 0,15 mol/l až na 1,1 mol/l. Celkový výtěžek H_2SO_4 integrovaného procesu činil 78 %.

Kombinaci difuzní dialýzy a elektrodialýzy použili i autoři Wu aj. [54], kteří takto z odpadních vod z linek na recyklaci automobilových baterií zpětně získali až 76 % H_2SO_4 a zkoncentrovali nikl na úroveň vhodnou pro další výrobu autobaterií.

Kulshrestha aj. [55] připravili vlastní iontově výměnné membrány na bázi polyethylenu, které využili v integrovaném procesu difuzní dialýzy s elektrodialýzou na regeneraci H_2SO_4 , HNO_3 a HCl z modelových roztoků představující kyselé metalurgické odpadní vody. Pro všechny kyseliny byla elektrodialýzou koncentrace zvýšena 10–15násobně a separační faktor činil 88,6–106. Během obou procesů dochází k oddělování kyseliny od soli, a díky zkrácení separačního času je vyšší i separační faktor.

Na modelových roztocích studovali Negro aj. [30] proces kombinující difuzní dialýzu, elektrodialýzu a elektrodialýzu na bipolárních membránách a navrhli následující postup. Pro roztoky obsahující směs HNO_3 a HF lze difuzní dialýzou účinně regenerovat HNO_3 (až 90 %) a část HF (okolo 50 %). Dialyzát ochuzený o kyseliny lze pak nižším množstvím KOH neutralizovat, čímž vznikají dobře rozpustné soli a případně obsažené těžké kovy se vysráží. Tento roztok s KNO_3 a KF se na bipolární membráně mění na dva opětovně využitelné proudy KOH a směs HNO_3 a HF . Standardní elektrodialýza by sloužila ke zvýšení koncentrace zředěného roztoku soli z EDBM. Voda vstupující do procesu je takto maximálně recyklována, jelikož se z diluátu z elektrodialýzy využívá jako stripovací činidlo. V případě vyšší koncentrace SiO_2 ve vstupním roztoku ale může dojít k zanášení membrán na jednotce EDBM v důsledku vzniku nerozpustného K_2SiF_6 , čímž se výrazně sníží jejich životnost a proces tak není pro daný roztok vhodný. Doba návratnosti takovéto technologie se pohybuje okolo 2,5 let, což může i klesat vzhledem ke zvyšování nákladů na chemikálie, energie, zpracování odpadů, zvýšení dostupnosti membránových technologií a snížení cen iontově výměnných membrán.

3.5 Difuzní dialýza v průmyslu

Potenciálních aplikací difuzní dialýzy je popsáno mnoho, avšak nalézt a popsat jak a kde se v průmyslových zařízeních dialyzéry využívají je takřka nemožné. Její využití v průmyslu má velký potenciál přinášet konkurenční výhody, a tak je zjišťování takovýchto informací problematické. Na trhu ale existuje několik velkých firem soustřeďujících se na výzkumnou

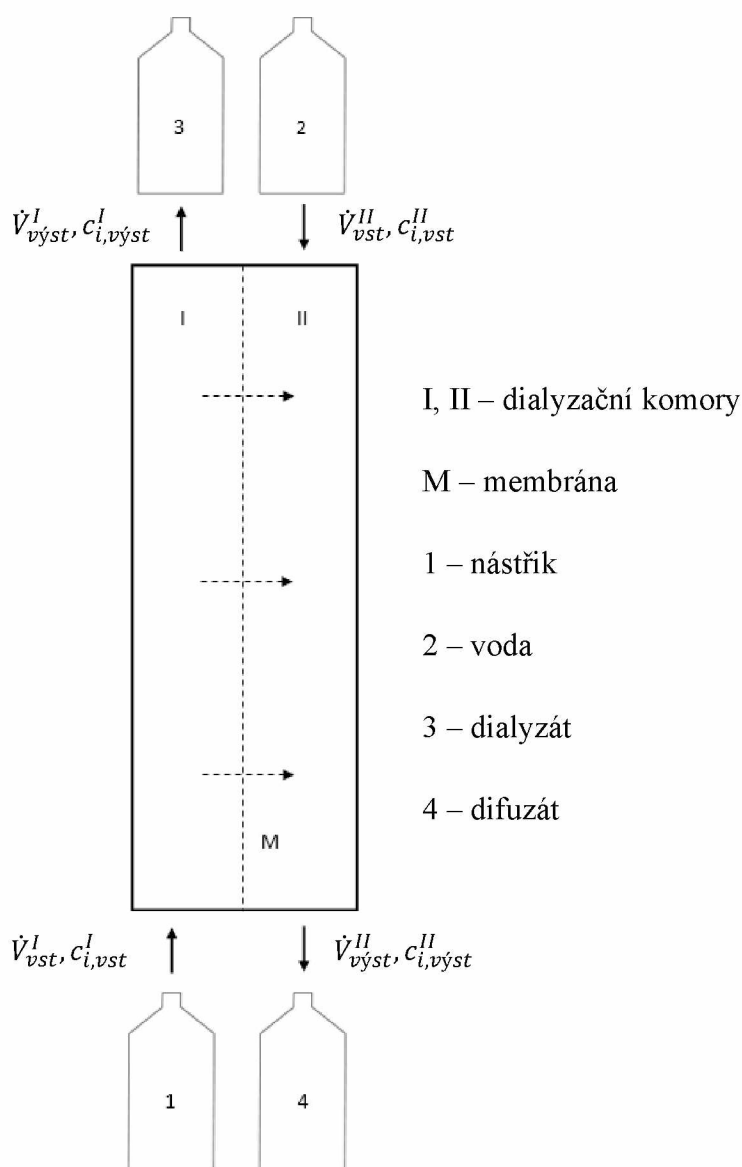
činnost a výrobu membrán a modulů pro difuzní dialyzéry. V Evropě je nejvýznamnější zejména trojice německých firem OSMO Membrane Systems, GmbH, FUMATECH BWT, GmbH a také SpiralTec, GmbH. Poslední dvě zmíněné svou spoluprací uvedli na trh první spirálně vinutý membránový modul pro regeneraci kyselin difuzní dialýzou. Ten při rozměrech 600×210×210 mm dokáže zpracovat až 15 l odpadní kyseliny za hodinu [56]. S těmito firmami spolupracuje i česká výzkumná a inženýrsko-technologická společnost MemBrain s.r.o. V Asii vyrábí membránové moduly pro difuzní dialýzu například japonské společnosti Asahi Glass Co. a Astom Corp., nebo i čínský Shandong Tianwei Membrane Technology Co. Mnoho dalších poměrně nových společností jako Guochu Technology (Xiamen) Co., Ltd či Weifang Senya Chemical Co., Ltd vyrábí iontově výměnné membrány. Poslední významná oblast z hlediska výrobců modulů jsou Spojené státy americké, ve kterých působí Exergy Technologies Corp., Mech-Chem Associates, Inc., nebo i Pure Cycle Environmental. Ty nabízí deskové moduly s různými procesními kapacitami a s možností sériového či paralelního zapojení pro zvýšení účinnosti a množství zpracované kyseliny. Po dostatečném předčištění a úpravě teploty na maximum 40 °C uvádí výrobci životnost membrán 5 let při práci s HNO₃/HF a 10 let při práci s H₂SO₄ či HCl.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část práce byla prováděna pomocí dvoukomorového kontinuálního protiproudého dialyzéru na aniontově výměnné membráně Fumasep-FAD (Fumatech BTW GmbH, Německo). Vzorky byly odebírány až po dosažení ustáleného stavu.

4.1 Popis zařízení

Dvoukomorový protiproudý dialyzér byl umístěn v plexiskle, ve kterém byla udržována teplota $23 \pm 0,5$ °C. Jeho výška byla 1 metr a rozměry každé komory $0,92 \text{ m} \times 0,036 \text{ m} \times 0,0011 \text{ m}$ (výška \times šířka \times tloušťka). Objem každé komory byl $3,6 \times 10^{-5} \text{ m}^3$. Schéma experimentálního zařízení je na obrázku 4.



Obrázek 4: Schéma kontinuálního dialyzéru

4.2 Membrána

Vlastnosti použité aniontově výměnné membrány Fumasep-FAD jsou uvedeny v tabulce 2. Plocha použité membrány byla 331 cm².

Tabulka 2: Fyzikální a chemické vlastnosti membrány fumasep® FAD-PET-75 [57]

fumasep®	jednotka	FAD-PET-75
typ membrány	–	anion výměnná
nosič	–	PET
protiion	–	bromid (Br ⁻)
tloušťka suché membrány	μm	60–90
hmotnost na jednotku plochy	g m ⁻²	57–78
plošný odpor membrány (v Cl ⁻ formě)	Ω cm ²	< 1,2
bobtnavost ve vodě (25 °C)	%	< 3
selektivita 0,1/0,5 mol/kg KCl (25 °C)	%	> 85
pevnost v tahu	MPa	> 40
prodloužení při přetržení (23 °C)	%	> 15
tok protonů membránou	nmol min ⁻¹ cm ⁻²	> 2 000
test roztržení ve vodě (25 °C)	bar	> 3
stabilita v pH (25 °C)	–	0–8
rozsah pracovních teplot	°C	15–40

4.3 Objemové průtoky

Testovaný roztok obsahující směs kyseliny a kovů vstupoval do spodní části komory I, zatímco voda, jakožto stripovací činidlo, byla přiváděna do horní části komory II. Doprava obou proudů ze zásobních lahví do dialyzéru byla zajišťována pomocí peristaltických čerpadel MC-MS/CA4 (Ismatech SA, Švýcarsko). Při všech experimentech byl objemový průtok nástřiku přibližně roven objemovému průtoku vody. Stanovení hmotnostního průtoku všech proudů bylo prováděno zvážením hmotnosti odebrané kapaliny za určitý čas. Pomocí pyknometricky zjištěné hustoty se pak převedly průtoky hmotnostní na objemové. Jako stripovací činidlo byla ve všech experimentech používána demineralizovaná voda. V závislosti na zvoleném objemovém průtoku kapaliny trvalo dosažení ustáleného stavu od 1,5 do 4 hodin.

Pro každý systém byly měřeny 4 dané objemové průtoky, a to 50, 100, 150 a 200 ml/h (tj. $1,4 \times 10^{-8}$, $2,8 \times 10^{-8}$, $4,2 \times 10^{-8}$ a $5,6 \times 10^{-8}$ m³/s). Objemový průtok vztažený na plochu membrány byl 1,5; 3,0; 4,5 a 6,0 l h⁻¹ m⁻². Výjimku tvořily systémy, u kterých se sledoval vliv

složení vstupní suroviny (nástríku) na výtěžku složek. Zde se zvolil vždy stejný průtok, a to 150 ml/h. Při přechodu na systém s odlišnou kyselinou byl připraven roztok nové kyseliny s koncentrací 0,1 mol/l, kterou byl modul promýván několik hodin průtokem okolo 200 ml/h. Po následném promytí vodou byl připraven na nové měření.

4.4 Testované roztoky

V experimentech byly použity modelové roztoky směsí kyselin a kovů a reálné roztoky představující vyčerpané mořící lázně z moření železa. Dále byly testovány roztoky srovnávací (samotná kyselina) či sledující vliv přítomnosti daného kovu na dialýzu.

4.4.1 Modelové roztoky

Při objemových průtocích 50–200 ml/h byla provedena difuzní dialýza na roztocích samotných kyselin 1M H₂SO₄, 3M HCl, 3M HF. V tabulce 3 jsou uvedeny koncentrace iontů v testovaných modelových roztocích směsí kyselin a kovů. Tyto roztoky byly měřeny za objemového průtoku 150 ml/h, kromě dialýzy směsi 3M HF + 0,7M Fe(NO₃)₃, která byla provedena při všech čtyřech objemových průtocích.

Tabulka 3: Složení testovaných modelových roztoků

Testovaný roztok	Koncentrace (mol/l)					Koncentrace (g/l)		
	H ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	F ⁻	NO ₃ ⁻	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Zn ²⁺
1M H ₂ SO ₄ + 25 g/l Fe	2,0	1,4	–	–	–	25	–	–
1M H ₂ SO ₄ + 50 g/l Fe	2,0	1,9	–	–	–	50	–	–
3M HCl + 25 g/l Fe	3,0	–	3,9	–	–	25	–	–
3M HCl + 50 g/l Fe	3,1	–	4,8	–	–	50	–	–
3M HCl + 25 g/l Fe (III)	3,0	–	4,3	–	–	–	25	–
3M HCl + 5 g/l Zn	3,0	–	3,1	–	–	–	–	5
3M HCl + 20 g/l Zn	3,0	–	3,6	–	–	–	–	20
3M HF + 0,5M Fe(NO ₃) ₃	3,0	–	–	3,0	1,5	–	27,9	–
3M HF + 0,7M Fe(NO ₃) ₃	3,0	–	–	3,0	2,1	–	39,1	–
3M HF + 0,9M Fe(NO ₃) ₃	3,0	–	–	3,0	2,7	–	50,3	–
2M HF + 0,7M Fe(NO ₃) ₃	1,9	–	–	1,9	2,1	–	39,1	–
4M HF + 0,7M Fe(NO ₃) ₃	4,0	–	–	4,0	2,1	–	39,1	–

Všechny modelové roztoky byly připraveny z chemikálií uvedených v tabulce 4.

Tabulka 4: Výchozí chemické látky pro přípravu modelových roztoků

Chemická látka	<i>M</i> (g/mol)	<i>ρ</i> (g/ml)
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	404,0	–
FeCl ₂ ·4H ₂ O	198,8	–
FeCl ₃	162,2	–
FeSO ₄ ·7H ₂ O	278,0	–
ZnCl ₂	136,3	–
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	287,5	–
NiCl ₂ ·6H ₂ O	237,7	–
96% H ₂ SO ₄	98,1	1,83
35% HCl	36,5	1,18
39% HF	20,0	1,13

4.4.2 Reálné vyčerpané mořicí lázně

V rámci této práce se zpracovávaly i reálné vyčerpané mořicí roztoky poskytnuté firmou KOVOFINIŠ a.s., a to roztoky označené jako „HCl + Fe“ a „HF + HNO₃ + kovy“ viz tabulka 5. Další dva zde uvedené roztoky označené jako „H₂SO₄ + kovy“ a „HCl + kovy“ představují modelové roztoky připravené podle reálného složení vyčerpané mořicí lázně z galvanické linky. Všechny tyto směsi byly testovány při čtyřech objemových průtocích 50–200 ml/h.

Tabulka 5: Složení testovaných reálných roztoků

Testovaný roztok	Koncentrace (mol/l)					Koncentrace (g/l)			
	H⁺	SO₄²⁻	Cl⁻	F⁻	NO₃⁻	Fe	Zn	Ni	Cr
HCl + Fe	5,1	–	6,5	–	–	34,6	–	–	–
HF + HNO ₃ + kovy	1,9	–	–	2,1	1,7	28,5	–	3,4	7,4
H ₂ SO ₄ + kovy	1,8	2,3	–	–	–	71,1	4,3	–	–
HCl + kovy	2,9	–	5,0	–	–	18,0	44,1	2,0	–

4.5 Analýza vzorků

4.5.1 Stanovení koncentrace H⁺ iontů

Koncentrace H⁺ iontů byla stanovována alkalimetry. K odpipetovanému vzorku se přidalo přiměřené množství demineralizované vody a několik kapek směsného indikátoru TASHIRO

(směsný indikátor methylové červeně a inertního barviva methylenové modře). Následnou titrací standardním roztokem NaOH o koncentraci 0,1 mol/l došlo ke změně barvy roztoku z purpurové do zelené, indikující bod ekvivalence.

4.5.2 Stanovení koncentrace Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} a Cr^{3+} iontů

Koncentrace iontů Fe^{2+} , Fe^{3+} a Zn^{2+} byla orientačně stanovována titracemi. Pro Fe^{2+} ionty se využívala přímá oxidimetrická titrace pomocí KMnO_4 o koncentraci 0,01 mol/l, přičemž byl bezbarvý roztok titrován až do prvního stálého narůžovělého zabarvení. Pro Fe^{3+} a Zn^{2+} ionty se využívala komplexometrická titrace Chelatonem 3 s koncentrací 0,01 mol/l. Jako indikátor na Fe^{3+} se využívala kyselina sulfosalicylová, která se spolu s demineralizovanou vodou přidala k odpipetovanému vzorku. Titrování Chelatonem 3 pokračovalo do barevné změny z fialové do světle žluté. K Zn^{2+} iontům v roztoku se přidala trocha pevného urotropinu a 0,5% roztok indikátoru xylenolová oranž. Tento roztok se titroval z fialovo-růžového zabarvení do žluté.

K přesnému určení koncentrace všech kovových iontů v difuzátu byla využita metoda optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (spektrometr Integra 6 000 ICP-OES, GBC Scientific Equipment, Dandenong, Victoria, Austrálie). Touto metodou se analyzovaly i vyčerpané mořicí lázně dodané firmou KOVOFINIŠ a.s. Vzorky bylo nutné ředit poměry 1:50 až 1:7813 tak, aby byla výsledná koncentrace kovů v rozmezí 1–10 mg/l. Ve vstupních modelových roztocích se vycházelo z navážky chemikálií. Koncentrace kovů v dialyzátu byla dopočítána z celkové bilance.

4.5.3 Stanovení koncentrace F^- , NO_3^- , Cl^- a SO_4^{2-}

Pro stanovení koncentrace fluoridů a dusičnanů ve směsných modelových a také v reálných mořicích roztocích byla využita metoda iontové chromatografie (iontový chromatograf 930 Compact IC Flex, Metrohm, Praha, Česká republika) s anexovou separační kolonou Metrohm A Supp 5 – 150/4.0. Všechny vzorky byly vhodně zředěny tak, aby koncentrace stanovovaného iontu nebyla vyšší než 100 ppm. V závislosti na daném vzorku to znamenalo ředění 1:1250 až 1:2500. Koncentrace chloridů a síranů se dopočítala z bilance iontů stejně jako fluoridů v případě absence dusičnanů.

5 VYHODNOCENÍ NAMĚŘENÝCH DAT

5.1 Objemový průtok

Ze stanoveného hmotnostního průtoku jednotlivých proudů a znalosti jejich hustoty lze vypočítat podle rovnice (14) odpovídající objemový průtok,

$$\dot{V} = \frac{\dot{m}}{\rho} \quad (14)$$

kde \dot{V} je objemový průtok [ml/h], \dot{m} je hmotnostní průtok [g/h] a ρ je hustota kapaliny [g/ml].

5.2 Hustota

Hustota vstupního a výstupních proudů byla zjišťována pyknometricky podle rovnice (15),

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{m_3 - m_1} \rho_s \quad (15)$$

kde ρ je hustota testované kapaliny [g/ml], m_1 je hmotnost suchého pyknometru [g], m_2 je hmotnost pyknometru s testovanou kapalinou [g], m_3 je hmotnost pyknometru s destilovanou vodou [g] a ρ_s je hustota destilované vody (0,997 g/ml při 25 °C).

5.3 Koncentrace složky

Koncentrace H^+ iontů a kovových iontů v surovině a v dialyzátu byla zjištěna z rovnice (16),

$$c_i = \frac{V_{t\check{c}} c_{t\check{c}} f_t}{V_{vz}} \quad (16)$$

kde c_i je koncentrace složky i [mol/l], $V_{t\check{c}}$ je objem titračního činidla [ml], $c_{t\check{c}}$ je koncentrace titračního činidla [mol/l], f_t je faktor titrace [-], V_{vz} je objem odpipetovaného vzorku [ml].

Faktor titrace se zavádí pro zohlednění stechiometrie reakce mezi titračním činidlem a stanovovanou složkou. Je dán rovnicí (17),

$$f_t = \frac{n_i}{n_{t\check{c}}} \quad (17)$$

kde n_i je počet molů složky i [mol], $n_{t\check{c}}$ je počet molů titračního činidla [mol].

Z bilanční rovnice (18) se následně dopočetla koncentrace složky i v dialyzátu,

$$c_{i,výst}^I = \frac{c_{i,vst}^I \dot{V}_{i,vst}^I - c_{i,výst}^{II} \dot{V}_{i,výst}^{II}}{\dot{V}_{i,výst}^I} \quad (18)$$

kde horní indexy I a II označují dialyzační komory a dolní indexy vst a $výst$ vstup a výstup z dialyzéru.

5.4 Výtěžek

Výtěžek byl počítán pro H^+ ionty a anionty (dusičnany, fluoridy, sírany a chloridy). Je definován jako podíl složky, který prochází skrz membránu do difuzátu, což je patrné z rovnice (19),

$$v_i = \frac{c_{i,výst}^{II} \dot{V}_{i,výst}^{II}}{c_{i,vst}^I \dot{V}_{i,vst}^I} \times 100 \quad (19)$$

kde v_i je výtěžek dané složky [%].

5.5 Rejekce kovů

Parametr rejekce vyjadřuje, jak účinně zachytává membrána danou látku. V případě difuzní dialýzy mořících roztoků jsou danou látkou kovy v nástřiku. Je vypočten z rovnice (20),

$$R_i = \left(1 - \frac{c_{i,výst}^{II} \dot{V}_{i,výst}^{II}}{c_{i,vst}^I \dot{V}_{i,vst}^I} \right) \times 100 \quad (20)$$

kde R_i je rejekce daného kovu [%].

5.6 Tok vody přes membránu

Tok vody přes membránu lze spočítat ze vztahu (21),

$$J = \left(1 - \frac{\dot{V}_{výst}^I}{\dot{V}_{vst}^I} \right) \times 100 \quad (21)$$

kde J označuje změnu objemového průtoku na vstupu a výstupu do dialyzéru [%].

5.7 Úhrnný dialyzační koeficient

Hodnotu úhrnného dialyzačního koeficientu lze získat z rovnice (22),

$$K_i = \frac{\dot{n}_i}{A\Delta c_{i,stř}} \quad (22)$$

kde K_i je střední hodnota úhrnného dialyzačního koeficientu pro složku i [m/s], \dot{n}_i je látkový tok složky převedený v dialyzéru [mol/s], A je plocha membrány [m²] a $\Delta c_{i,stř}$ je logaritmický střed hnacích sil na obou okrajích dialyzéru pro složku i [mol/l]. V rámci této práce se úhrnný dialyzační koeficient vypočítával pro všechny složky.

Látkový tok složky lze v případě využití destilované vody jako stripovacího činidla vypočítat podle rovnice (23).

$$\dot{n}_i = \frac{(c_{i,vst}^I \dot{V}_{i,vst}^I - c_{i,výst}^I \dot{V}_{i,výst}^I) + c_{i,výst}^{II} \dot{V}_{i,výst}^{II}}{2} \quad (23)$$

Logaritmický střed koncentrací je pro protiproudé uspořádání vyjádřen rovnicí (24).

$$\Delta c_{i,stř} = \frac{(c_{i,vst}^I - c_{i,výst}^{II}) - (c_{i,výst}^I - c_{i,vst}^{II})}{\ln \frac{c_{i,vst}^I - c_{i,výst}^{II}}{c_{i,výst}^I - c_{i,vst}^{II}}} \quad (24)$$

5.8 Separační faktor

Pro směs kyseliny s kovy lze spočítat separační faktor procesu, a to podle rovnice (25),

$$\alpha = \frac{K_A}{K_B} \quad (25)$$

kde α je separační faktor [-], K_A je úhrnný dialyzační koeficient H⁺ iontů [m/s], K_B je úhrnný dialyzační koeficient kovu [m/s].

6 DISKUSE

Experimentální výsledky difuzní dialýzy jsou shrnuty v příloze v tabulkách 14–37, kde jsou pro jednotlivé roztoky uvedeny naměřené hodnoty objemových průtoků a počátečních a konečných koncentrací všech složek a z nich vypočítané hodnoty výtěžku, rejekce, toku vody přes membránu, úhrnného dialyzačního koeficientu a separačního faktoru.

6.1 Koncentrace kyseliny v difuzátu

Koncentrace H^+ iontů (resp. volných kyselin) v difuzátu jsou uvedeny v tabulce 6.

Tabulka 6: Koncentrace H^+ iontů v difuzátu (mol/l)

Objemový průtok (ml/h)	50	100	150	200
1M H_2SO_4	1,5	1,4	1,2	1,1
1M H_2SO_4 + 25 g/l Fe	–	–	1,3	–
1M H_2SO_4 + 50 g/l Fe	–	–	1,3	–
H_2SO_4 + kovy	2,0	1,5	1,3	1,1
3M HCl	2,5	2,3	2,1	1,9
3M HCl + 25 g/l Fe	–	–	2,5	–
3M HCl + 50 g/l Fe	–	–	2,9	–
3M HCl + 25 g/l Fe (III)	–	–	2,4	–
3M HCl + 5 g/l Zn	–	–	1,9	–
3M HCl + 20 g/l Zn	–	–	1,7	–
HCl + kovy	2,6	2,0	1,7	1,4
HCl + Fe	5,1	3,6	2,8	2,6
3M HF	2,4	2,2	2,0	1,7
3M HF + 0,5M $Fe(NO_3)_3$	–	–	2,0	–
3M HF + 0,7M $Fe(NO_3)_3$	2,9	2,4	2,1	1,9
3M HF + 0,9M $Fe(NO_3)_3$	–	–	2,4	–
2M HF + 0,7M $Fe(NO_3)_3$	–	–	1,6	–
4M HF + 0,7M $Fe(NO_3)_3$	–	–	2,7	–
HF + HNO_3 + kovy	1,9	1,5	1,3	1,2

Podle očekávání dochází ke snižování koncentrace kyselin v difuzátu se zvyšujícím se objemovým průtokem. Obsah železa v H_2SO_4 nemá zásadní vliv na koncentraci H^+ iontů v difuzátu, zatímco v roztocích HCl a HF je situace odlišná. Ve směsích $3\text{M HCl} + \text{Fe}$ a $3\text{M HF} + \text{Fe}$ je při objemovém průtoku 150 ml/h kyselina v difuzátu koncentrovanější než v roztoku samotných kyselin. Naopak přítomnost zinku v HCl snižuje koncentraci regenerované kyseliny, a to poměrně významně již s obsahem několika gramů na litr.

Z porovnání koncentrací volných kyselin (H^+ iontů) ve vstupních roztocích (tabulka 3 a 5) a v difuzátu vyplývá, že u jednoho reálného roztoku je při objemovém průtoku 50 ml/h koncentrace H^+ iontů v difuzátu vyšší než na vstupu, a to u roztoku „ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{kovy}$ “ ($1,8 \text{ mol/l}$ vstup a $2,0 \text{ mol/l}$ výstup). Pro další dva reálné roztoky jsou vstupní a výstupní koncentrace H^+ iontů téměř shodné, a to u roztoků „ $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{kovy}$ “ ($1,9 \text{ mol/l}$) a „ $\text{HCl} + \text{Fe}$ “ ($5,1 \text{ mol/l}$). Tyto vysoké koncentrace H^+ iontů v difuzátu snižují velikost hnací síly, a jsou způsobeny tokem vody přes membránu, viz kapitola 6.4.

6.2 Výtěžek

Výtěžek složky byl vypočítán podle rovnice (19) a pro H^+ ionty je uveden v tabulce 7 pro roztoky testované při čtyřech objemových průtocích 50 až 200 ml/h .

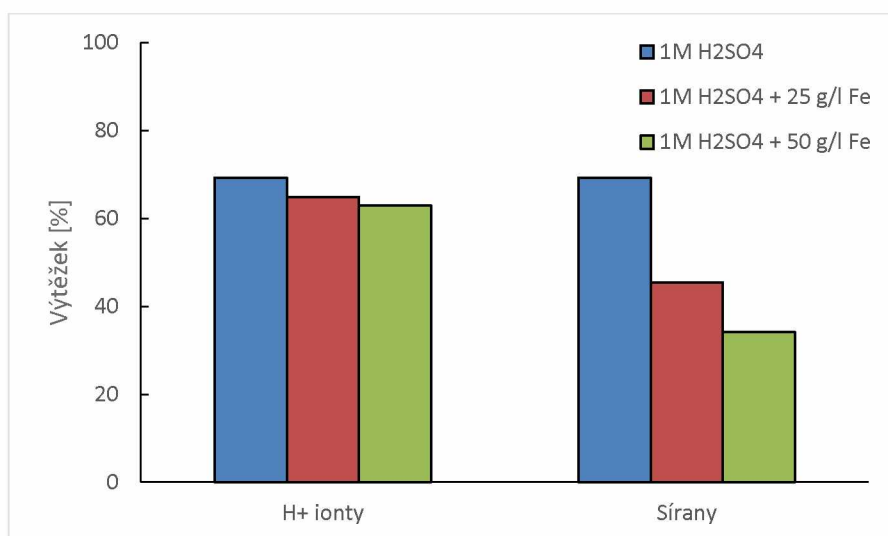
Tabulka 7: Výtěžek H^+ iontů při různých objemových průtocích

Objemový průtok (ml/h)	50	100	150	200
1M H_2SO_4	86 %	76 %	69 %	61 %
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{kovy}$	62 %	63 %	60 %	55 %
3M HCl	93 %	82 %	76 %	71 %
$\text{HCl} + \text{kovy}$	63 %	57 %	50 %	43 %
$\text{HCl} + \text{Fe}$	54 %	49 %	42 %	41 %
3M HF	86 %	73 %	65 %	59 %
3M $\text{HF} + 0,7\text{M Fe}(\text{NO}_3)_3$	79 %	75 %	68 %	66 %
$\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{kovy}$	72 %	69 %	63 %	60 %

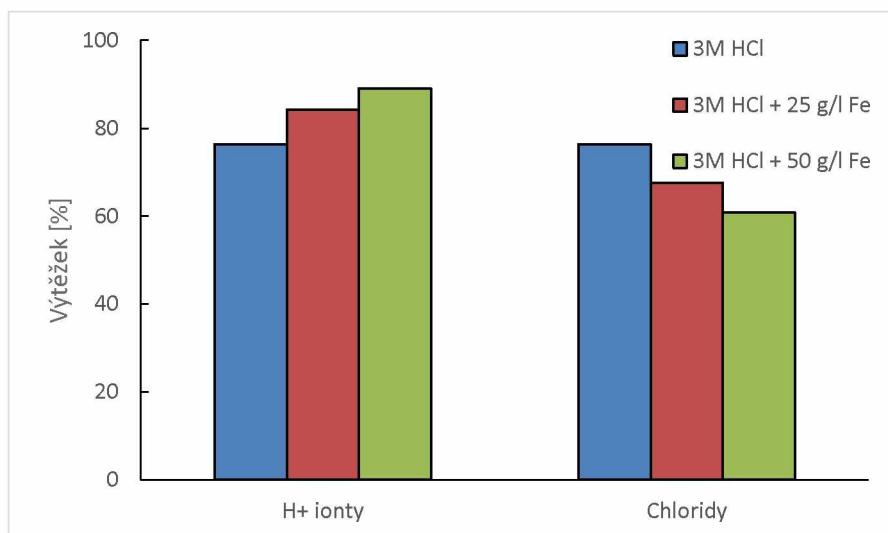
Z této tabulky je zřejmé, že také výtěžek je významně ovlivněn objemovým průtokem kapaliny. Zvyšováním objemového průtoku dochází ke zkrácení doby setrvání roztoku v dialyzéru, což má za následek snižování výtěžku H^+ iontů. Tento jev je patrný zejména

u roztoků samotných kyselin (1M H₂SO₄, 3M HCl a 3M HF), ze kterých vykazuje 3M HCl nejvyšší regeneraci napříč všemi průtoky.

Dále byla provedena srovnávací měření při konstantním objemovém průtoku (150 ml/h), přičemž se měnila počáteční koncentrace kovů či kyseliny v nástříku. Pro stejnou koncentraci kyseliny sírové je vliv přídavku Fe²⁺ na výtěžek složek znázorněn v grafu 1, kde se zvyšující se koncentrací železa dochází ke snižování výtěžku H⁺ iontů i síranů. V roztocích HCl dochází k opačnému jevu, kde výskyt Fe²⁺ iontů umocňuje transport H⁺ iontů do difuzátu, viz graf 2.

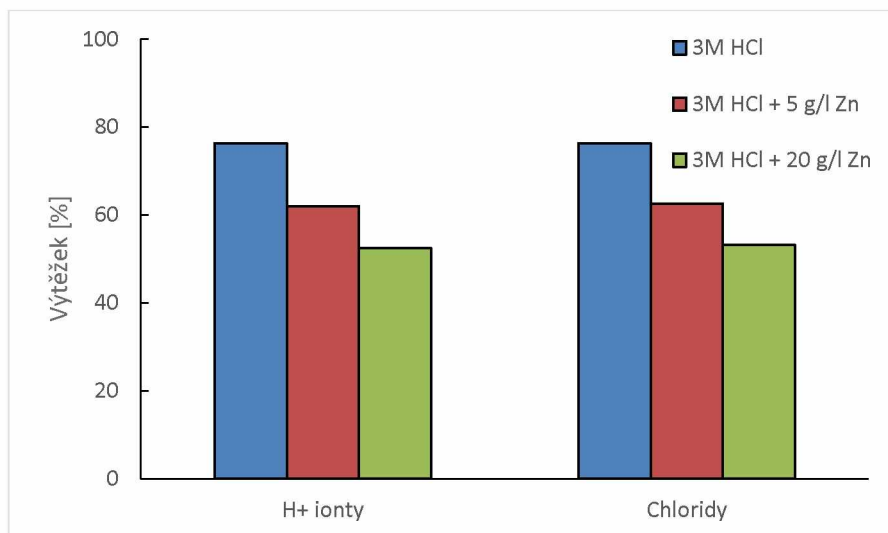


Graf 1: Porovnání výtěžku složek při měnící se koncentraci železa v H₂SO₄

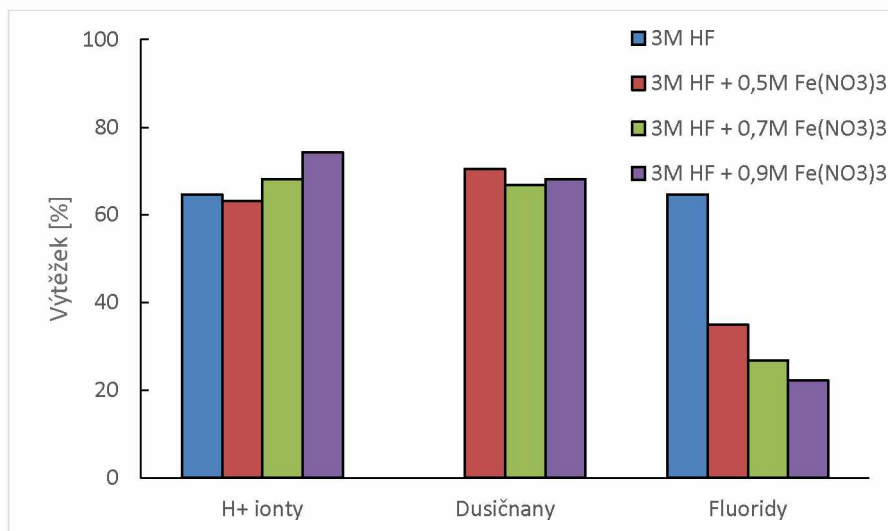


Graf 2: Porovnání výtěžku složek při měnící se koncentraci železa v HCl

Spolu se železem se ve vyčerpaných mořicích roztocích často vyskytuje i zinek, jehož vliv na výtěžek H^+ iontů i chloridů lze vidět v grafu 3. Zde výskyt zinku stejně jako železo v H_2SO_4 negativně ovlivňuje regeneraci kyseliny, kde se výtěžek H^+ iontů ze 76 % u samotné 3M HCl snížil na 53 % při koncentraci 20 g/l Zn.



Graf 3: Porovnání výtěžku složek při měnící se koncentraci zinku v HCl



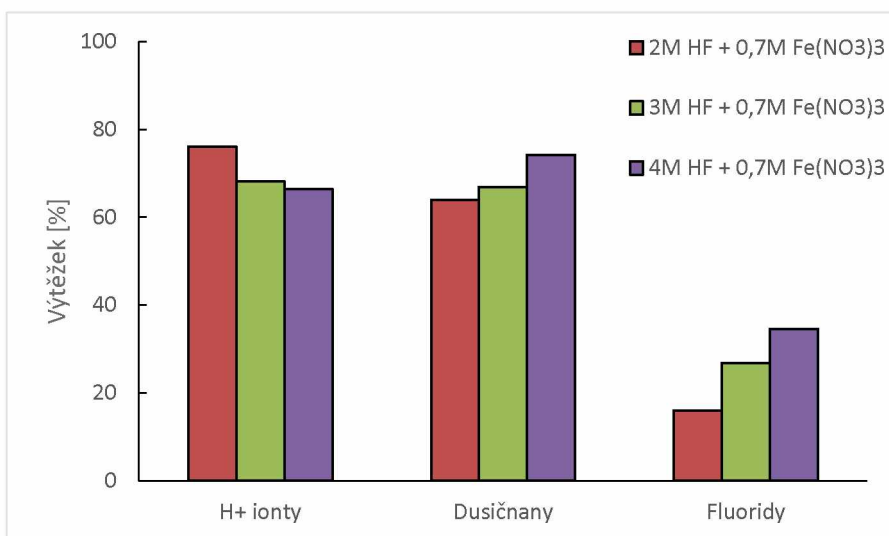
Graf 4: Porovnání výtěžku složek při měnící se koncentraci železa v HF

Vliv výskytu železa v roztocích HF je znázorněn v grafu 4, kde lze vidět v řadě 0,5; 0,7 a 0,9M $Fe(NO_3)_3$ nárůst výtěžku H^+ iontů. Naopak u fluoridů dochází se zvyšující se koncentrací $Fe(NO_3)_3$ v nástřiku ke snížení výtěžku. Je to dáno vznikem fluorokomplexů dle rovnic (26) až (28). Nejvyšší hodnoty výtěžku fluoridů (65 %) tak bylo dosaženo pro samotnou 3M HF.



Z těchto komplexů převažuje výskyt $FeF(NO_3)_2$, kde je fluor vázán v iontu FeF^{2+} , který aniontově výměnnou membránou téměř neprochází [48]. Kyselina dusičná je tedy transportována snadněji než kyselina fluorovodíková, což naznačují i vyšší výtěžky dusičnanů oproti fluoridům, viz graf 4. Postupným transportem HNO_3 do difuzátu dále dochází k posunu rovnováhy směrem doprava a tvorby dalších fluorokomplexů a HNO_3 .

Vliv různé vstupní koncentrace kyseliny lze vidět v grafu 5, kde jsou porovnány tři roztoky s 2M, 3M a 4M HF se stejnou koncentrací soli (0,7M $Fe(NO_3)_3$). V řadě od 2M do 4M HF se snižoval výtěžek H^+ iontů, ale také zvyšoval výtěžek dusičnanů a fluoridů. Účinněji se tedy regenerovaly kyseliny méně koncentrované. Při vyšších koncentracích HF také dochází dle rovnic (26) až (28) ke zvýšené tvorbě HNO_3 a fluorokomplexů, ve kterých je fluor vázaný v nižších mocenstvích (FeF_2^+ a FeF_3), a ty snáze prochází skrze membránu.



Graf 5: Porovnání výtěžku složek při měnící se koncentraci HF

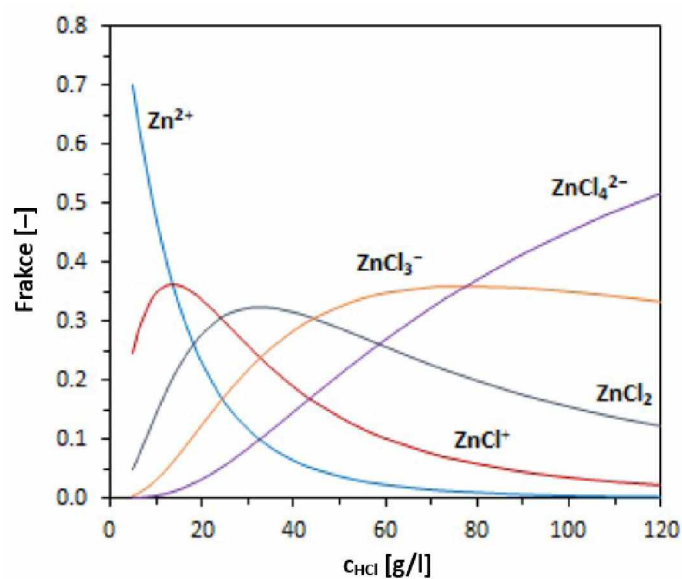
6.3 Rejekce kovů

Hodnoty rejekce kovů byly vypočítány podle rovnice (20) a pro roztoky testované při objemových průtocích 50–200 ml/h jsou uvedeny v tabulce 8.

Tabulka 8: Rejekce kovů při různých objemových průtocích

Objemový průtok (ml/h)	50	100	150	200
H ₂ SO ₄ + kovy	Fe → 93 %	96 %	97 %	98 %
	Zn → 94 %	97 %	97 %	98 %
HCl + kovy	Fe → 94 %	96 %	97 %	98 %
	Zn → 42 %	48 %	54 %	60 %
	Ni → 95 %	97 %	98 %	98 %
HCl + Fe	Fe → 89 %	97 %	97 %	97 %
3M HF + 0,7M Fe(NO ₃) ₃	Fe → 89 %	93 %	95 %	96 %
HF + HNO ₃ + kovy	Fe → 91 %	94 %	96 %	97 %
	Ni → 88 %	93 %	95 %	96 %
	Cr → 93 %	96 %	97 %	98 %

Podobně jako výtěžek je rejekce kovů závislá na objemovém průtoku, a to opět kvůli zkrácení doby roztoku v dialyzéru. Zde ale se zvyšujícím se průtokem dochází ke zvýšení rejekce kovů, zatímco výtěžek H⁺ iontů klesá. S výjimkou zinku v roztoku „HCl + kovy“ je rejekce kovových iontů 88–98 %. Důvodem nízké rejekce Zn²⁺ iontů je reakce s HCl za vzniku stabilních komplexů [ZnCl]⁺, ZnCl₂, [ZnCl₃]⁻ a [ZnCl₄]²⁻. Frakce jednotlivých komplexů závisí na koncentraci HCl, viz obrázek 5 [47]. Na vstupu, kde je vysoká koncentrace HCl, je zinek rozpuštěný převážně ve formě záporně nabitých chlorokomplexů, což je právě případ těchto vyčerpaných lázní, kde je koncentrace kyseliny na vstupu 2,9 mol/l (tj. 106 g/l HCl). V dialyzéru ale prostupuje kyselina do difuzátu, což znamená její postupné snižování koncentrace v dialyzátu a snížení podílu záporně nabitých komplexů. Na konci dialyzéru je tedy rejekce zinku vyšší než na vstupu.



Obrázek 5: Distribuce forem zinku v HCl [47]

V tabulce 9 jsou dále uvedeny hodnoty rejekce kovů pro roztoky při konstantním objemovém průtoku (150 ml/h) a koncentraci vstupní kyseliny, ve kterých se mění pouze vstupní koncentrace kovu. Zde se hodnoty rejekce železa významně nemění, a ani v roztocích 2, 3 a 4M HF + 0,7M Fe(NO₃)₃ nedošlo k výrazné změně rejekce železa (94, 95 a 94 %). Spolu s hodnotami rejekce v reálných roztocích při průtoku 150 ml/h v tabulce 8 lze konstatovat, že jsou prakticky nezávislé na koncentraci kovu či kyseliny v nástříku, tedy alespoň v testovaném rozsahu koncentrací.

Pouze roztoky zinku v HCl vykazují výrazně nižší rejekci, která se navíc mění se vstupní koncentrací kovu. Rostoucí trend rejekce zinku se zvyšující se koncentrací kovu je způsoben sníženou relativní tvorbou chlorokomplexů, jelikož je vstupní koncentrace kyseliny neměnná a reakcí mezi Zn²⁺ a Cl⁻ dochází ke snižování koncentrace volného Cl⁻.

Tabulka 9: Rejekce při různém složení nástřiku (průtok 150 ml/h)

Roztok	Rejekce
1M H ₂ SO ₄ + 25 g/l Fe	97 %
1M H ₂ SO ₄ + 50 g/l Fe	97 %
3M HCl + 25 g/l Fe	89 %
3M HCl + 50 g/l Fe	87 %
3M HCl + 25 g/l Fe (III)	89 %
3M HCl + 5 g/l Zn	25 %
3M HCl + 20 g/l Zn	43 %
3M HF + 0,5M Fe(NO ₃) ₃	95 %
3M HF + 0,7M Fe(NO ₃) ₃	95 %
3M HF + 0,9M Fe(NO ₃) ₃	94 %
2M HF + 0,7M Fe(NO ₃) ₃	94 %
4M HF + 0,7M Fe(NO ₃) ₃	94 %

6.4 Tok vody přes membránu

Vlivem transportu vody membránou nebyly vždy objemové průtoky na vstupu a výstupu shodné. Ze vztahu (21) byl vypočítán tok vody přes membránu a pro testované roztoky jsou tyto hodnoty uvedeny v tabulce 10. Kladné hodnoty označují vyšší objemový průtok difuzátu, kdežto záporné hodnoty vyšší objemový průtok dialyzátu, a to ve srovnání se vstupem.

V případě dialýzy samotných kyselin je tok vody membránou téměř nezávislý na objemovém průtoku. U všech došlo ke zvýšení průtoku difuzátu, a to nejvíce u kyseliny sírové (8–11 %) a nejméně u kyseliny fluorovodíkové (4–5 %). Tento nárůst je způsoben vodou transportovanou v solvatačním obalu difundující kyseliny přes membránu [58]. V testovaných reálných roztocích dochází k opačnému jevu, kdy je průtok dialyzátu vyšší než průtok na vstupu, a to i o několik desítek procent. Tok vody membránou je zde také silně závislý na vstupním objemovém průtoku. Nejintenzivnější je při 50 ml/h a klesá se stoupajícím objemovým průtokem, což zřejmě souvisí s dobou setrvání v komoře dialyzéru.

Příčinou obrácení transportu vody je výskyt kovů, což potvrzují hodnoty v modelových roztocích. Pro všechny kyseliny platí, že přídavek železa (dvojmocného i trojmocného) způsobil tok vody z difuzátu do dialyzátu. Při nižších koncentracích železa došlo pouze ke zmírnění či vyrušení vlivu kyseliny na tok vody (z 10 % na 1 % u 1M H₂SO₄ v případě

přidavku 25 g/l Fe^{2+} nebo z 8 % na 0 % u 3M HCl v případě přidavku 25 g/l Fe^{2+}). Vyšší koncentrace již obrátily tok vody směrem z difuzátu do dialyzátu.

Na transport vody membránou má vliv i přítomnost zinku v HCl, u kterého platilo, že koncentrace 5 g/l Zn^{2+} měla stejný vliv jako 25 g/l Fe^{2+} . Čtyřnásobné zvýšení koncentrace zinku na 20 g/l ale nemělo takový účinek, jako pouhé zdvojnásobení koncentrace železa na 50 g/l.

Zvyšování koncentrace HF při konstantním obsahu železa vede k vyšším průtokům difuzátu, naopak zvyšování koncentrace železa při konstantní koncentraci HF k vyšším průtokům dialyzátu.

Tabulka 10: Tok vody membránou

Objemový průtok (ml/h)	50	100	150	200
1M H_2SO_4	11 %	11 %	10 %	8 %
1M H_2SO_4 + 25 g/l Fe	–	–	1 %	–
1M H_2SO_4 + 50 g/l Fe	–	–	-6 %	–
H_2SO_4 + kovy	-42 %	-21 %	-13 %	-9 %
3M HCl	8 %	8 %	8 %	8 %
3M HCl + 25 g/l Fe	–	–	0 %	–
3M HCl + 50 g/l Fe	–	–	-8 %	–
3M HCl + 25 g/l Fe (III)	–	–	1 %	–
3M HCl + 5 g/l Zn	–	–	0 %	–
3M HCl + 20 g/l Zn	–	–	-6 %	–
HCl + kovy	-25 %	-17 %	-13 %	-11 %
HCl + Fe	-29 %	-26 %	-21 %	-18 %
3M HF	5 %	5 %	4 %	4 %
3M HF + 0,5M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	–	–	0 %	–
3M HF + 0,7M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	-20 %	-8 %	-3 %	-1 %
3M HF + 0,9M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	–	–	-6 %	–
2M HF + 0,7M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	–	–	-6 %	–
4M HF + 0,7M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	–	–	-1 %	–
HF + HNO_3 + kovy	-28 %	-14 %	-8 %	-6 %

6.5 Úhrnný dialyzační koeficient a separační faktor

Hodnoty úhrnného dialyzačního koeficientu byly pro jednotlivé složky vypočteny podle rovnice (22). Pro H^+ ionty a kovy jsou uvedeny v tabulce 11 pro roztoky testované při čtyřech objemových průtocích 50 až 200 ml/h.

Tabulka 11: Úhrnné dialyzační koeficienty při různých objemových průtocích

Objemový průtok (ml/h)	$K_{H^+} \times 10^6$ (m/s)				$K_{kov} \times 10^8$ (m/s)			
	50	100	150	200	50	100	150	200
1M H_2SO_4	1,9	2,3	2,5	2,4	-	-	-	-
H_2SO_4 + kovy	-	2,3	2,3	2,3	Fe → 3,6 Zn → 3,2	3,7 3,4	3,9 3,8	4,4 4,0
3M HCl	3,0	3,3	3,4	3,6	-	-	-	-
HCl + kovy	1,5	1,4	1,5	1,4	Fe → 2,9 Zn → 103 Ni → 2,6	3,4 114 2,9	3,8 127 3,3	3,5 125 3,1
HCl + Fe	2,5	1,2	1,1	1,4	Fe → 6,5	3,4	4,1	5,2
3M HF	2,0	2,0	2,2	2,2	-	-	-	-
3M HF + 0,7M $Fe(NO_3)_3$	4,2	3,0	2,9	3,2	Fe → 6,0	6,4	6,2	7,4
HF + HNO_3 + kovy	-	2,6	2,5	2,7	Fe → 5,1 Ni → 6,8 Cr → 3,7	5,4 6,4 3,8	5,7 6,8 4,0	5,9 6,5 4,0

U většiny roztoků nedochází k výrazné změně K_{H^+} , avšak u roztoků samotných kyselin (1M H_2SO_4 , 3M HCl a 3M HF) lze pozorovat jeho mírné zvyšování s rostoucím objemovým průtokem. V souladu s výtěžkem zmíněným v kapitole 6.1. jsou hodnoty K_{H^+} v roztoku samotné kyseliny chlorovodíkové nejvyšší z testovaných kyselin. Membrána Fumasep-FAD je tedy v rámci testovaných koncentrací nejvíce propustná pro HCl a nejméně pro HF. U reálných roztoků „ H_2SO_4 + kovy“ a „HF + HNO_3 + kovy“ nelze při průtoku 50 ml/h spočítat hodnoty K_{H^+} , jelikož je výstupní koncentrace kyseliny vyšší než na vstupu. V rovnici (24) tedy vychází záporná hodnota pro přirozený logaritmus, a ta není definována.

U kovů je podobný trend jako u H^+ iontů, kdy se jejich úhrnný dialyzační koeficient lehce zvyšuje, anebo se s objemovým průtokem výrazně nemění. Podle předpokladu je permeabilita kovů membránou přibližně o dva řády nižší oproti H^+ iontům. Toto ale neplatí pro zinek v HCl, pro který jsou hodnoty dialyzačního koeficientu blízké H^+ iontům, a to z důvodů vysvětlených v kapitole 6.2.

Podle rovnice (25) byly vypočítány hodnoty separačního faktoru jako podílu úhrnných dialyzačních koeficientů H^+ iontů a kovů. Tyto hodnoty jsou roztoky testované při objemových průtocích 50–200 ml/h shrnuty v tabulce 12.

Tabulka 12: Separační faktory při různých objemových průtocích

Objemový průtok (ml/h)	α (-)			
	50	100	150	200
H ₂ SO ₄ + kovy	Fe → -	62	59	52
	Zn → -	68	61	58
HCl + kovy	Fe → 51	42	39	41
	Zn → 1,4	1,2	1,2	1,1
	Ni → 58	49	45	46
HCl + Fe	Fe → 38	36	28	27
3M HF + 0,7M Fe(NO ₃) ₃	Fe → 70	47	47	43
HF + HNO ₃ + kovy	Fe → -	48	43	45
	Ni → -	41	36	41
	Cr → -	69	62	66

U všech roztoků byly nejvyšší hodnoty separačního faktoru zjištěny při objemovém průtoku 50 ml/h. Velkou změnu nelze pozorovat v rozmezí objemových průtoků 100–200 ml/h, což je výsledek téměř neměnných K_{H^+} a K_{kov} v tomto rozmezí. Kvůli tvorbě chlorokomplexů je separace zinku z roztoků HCl problematická, což je v souladu s jeho vysokým dialyzačním koeficientem a nízkou rejekcí membránou. Stejně tomu je i v modelových roztocích v tabulce 13, kde při objemovém průtoku 150 ml/h nižší koncentrace zinku (5 a 20 g/l oproti 44 g/l v „HCl + kovy“) vedou k nižším hodnotám separačního faktoru.

Tabulka 13: Úhrnné dialyzační koeficienty a separační faktor při různém složení nástříku (průtok 150 ml/h)

Roztok	$K_{H^+} \times 10^6$ (m/s)	$K_{kov} \times 10^8$ (m/s)	α (-)
1M H ₂ SO ₄	2,5	-	-
1M H ₂ SO ₄ + 25 g/l Fe	2,3	3,6	64
1M H ₂ SO ₄ + 50 g/l Fe	2,3	3,7	62
3M HCl	3,4	-	-
3M HCl + 25 g/l Fe	6,5	15,8	41
3M HCl + 50 g/l Fe	17,5	18,8	93
3M HCl + 25 g/l Fe (III)	5,6	16,2	35
3M HCl + 5 g/l Zn	2,1	379	0,6
3M HCl + 20 g/l Zn	1,5	178	0,8
3M HF	2,2	-	-
3M HF + 0,5M Fe(NO ₃) ₃	2,3	7,0	33
3M HF + 0,7M Fe(NO ₃) ₃	2,9	6,2	47
3M HF + 0,9M Fe(NO ₃) ₃	4,1	8,3	49
2M HF + 0,7M Fe(NO ₃) ₃	4,9	9,2	53
4M HF + 0,7M Fe(NO ₃) ₃	2,5	8,3	30

K mírnému snížení K_{H^+} došlo po přidání železa do kyseliny sírové, avšak úhrnný dialyzační koeficient železa je zde velmi nízký, což poskytuje vysoký separační faktor H^+/Fe^{2+} . Odlišně se železo chová v HCl, kde významně zvyšuje K_{H^+} , a to až na pětinasobek hodnoty samotné kyseliny v případě koncentrace 50 g/l Fe^{2+} . Trojmocné železo vykazuje podobné výsledky, pouze s nižším účinkem. Ačkoliv je v roztocích HCl vysoký dialyzační koeficient železa, je separační faktor stále uspokojivý, a to díky vysokému K_{H^+} především při koncentraci 50 g/l Fe^{2+} . Podle očekávání a předchozích výsledků je zinek v HCl transportován membránou natolik účinně, že jeho úhrnný dialyzační koeficient je větší než K_{H^+} , což vede k hodnotám separačního faktoru menším než 1. K tomu přispívá i výrazné snižování K_{H^+} s rostoucí koncentrací zinku.

V HF je vliv železa stejný jako v HCl, tzn. zvyšující se K_{H^+} s rostoucí koncentrací železa, které ve všech testovaných roztocích zapříčinilo vyšší hodnoty K_{H^+} oproti samotné 3M HF.

Z výsledků je také patrné, že v roztocích HCl a HF roste separační faktor se zvyšující se koncentrací kovu. Při stejném obsahu železa se s rostoucí koncentrací kyseliny HF hodnoty K_{H^+} snižují, což má za následek i snižování separačního faktoru v řadě 2, 3 a 4M HF + 0,7M Fe(NO₃)₃. Všechny tyto hodnoty korespondují s pozorovaným výtěžkem a rejekcí v těchto roztocích.

ZÁVĚR

V práci byla zpracována literární rešerše věnující se využití difuzní dialýzy pro zpracování odpadních roztoků kyselin s kovy. Pozornost byla věnována zejména vyčerpaným mořicím lázním, které vznikají během procesu moření kovů.

Experimentální výzkum difuzní dialýzy modelových i reálných vyčerpaných mořicích roztoků kyseliny sírové, chlorovodíkové a fluorovodíkové byl realizován ve dvoukomorovém protiproudém dialyzéru s aniontově výměnnou membránou Fumasep-FAD. Na základě měření v ustáleném stavu byly vyhodnoceny základní parametry difuzní dialýzy a jejich závislost na objemovém průtoku. Rovněž byl stanoven a vyhodnocen vliv počáteční koncentrace kyselin a kovů na proces difuzní dialýzy.

Z výsledků experimentů vyplývá, že existuje trade-off efekt mezi výtěžkem kyseliny a rejekcí kovů, kdy se s měnícím objemovým průtokem vždy jedna veličina zvyšuje a druhá snižuje. V testovaných reálných roztocích se výtěžek kyseliny pohyboval od 41 do 72 %, kde nejvyšších hodnot dosahoval pro reálný roztok „HF + HNO₃ + kovy“. Naopak nejnižších hodnot výtěžku kyseliny dosahoval reálný roztok „HCl + Fe“, a to 41–54 % v závislosti na objemovém průtoku. Tyto výsledky jsou v souladu s pozorovaným poklesem výtěžku při zvyšující se koncentraci kyseliny v modelových roztocích. Mimo koncentraci kyseliny má na její výtěžek vliv i přítomnost kovů. Železo v roztocích HCl a HF umocňuje transport H⁺ iontů do difuzátu, avšak v H₂SO₄ je trend opačný. Významný je také vliv zinku v HCl, který snižuje výtěžek kyseliny, a to ze 76 na 53 % při koncentraci 20 g/l Zn a objemovém průtoku 150 ml/h oproti roztoku samotné HCl.

Nízké hodnoty rejekce (pod 60 %) byly naměřeny pouze u zinku v roztocích HCl, a to kvůli vzniku záporně nabitých chlorokomplexů snadno procházejících aniontově výměnnou membránou. Jejich tvorba (a tedy i rejekce zinku) je ovlivněna koncentrací kyseliny a kovu. Rejekce kovů ve zbylých roztocích dosahuje hodnot vyšších než 87 % a je nezávislá na vstupní koncentraci kovu. Mění se pouze v závislosti na objemovém průtoku, kdy dosahuje nejvyšších hodnot při nejkratší době zdržení v dialyzéru, tj. při průtoku 200 ml/h.

Výrazný vliv na koncentraci H⁺ iontů ve výstupních proudcích má tok vody přes membránu. Podle výsledků může zapříčinit zvýšení koncentrace kyseliny v difuzátu nad hodnotu ve vstupním roztoku, což by jinak pro proces s rozdílem koncentrací jako hnací silou nebylo možné. Objemový průtok difuzátu je ale v těchto případech nižší oproti vstupu, a to

i o několik desítek procent. Tok vody membránou je ovlivněn objemovým průtokem a složením nástřiku. Zvyšování koncentrace kyseliny vede k vyšším průtokům difuzátu, naopak zvyšování koncentrace železa a zinku k vyšším průtokům dialyzátu.

Pro hodnoty úhrnných dialyzačních koeficientů platí, že se s objemovým průtokem výrazně nemění, a že jsou u kovů přibližně o dva řády nižší, než je K_{H^+} . Hodnoty separačních faktorů H^+ /kov dosahovaly hodnot 27–93 s výjimkou zinku v HCl, kde se separační faktor pohybuje okolo hodnoty 1. V roztocích HCl a HF separační faktor roste se zvyšující se koncentrací železa, jelikož se zvyšuje K_{H^+} . Nejvyšší hodnotu separačního faktoru tak lze díky razantnímu zvýšení K_{H^+} pozorovat ve směsi 3M HCl + 50 g/l Fe. V případě H_2SO_4 je úhrnný dialyzační koeficient železa nízký, a je nezávislý na koncentraci železa ve směsi.

Získané výsledky ukázaly, že aniontově výměnná membrána Fumasep-FAD je vhodná pro účinnou separaci kyseliny od kovů z celé řady roztoků o složení, které odpovídá vyčerpaným mořicím lázním, a že vstupní složení nástřiku má zásadní vliv na proces dialýzy odpadních kyselin s kovy.

POUŽITÁ LITERATURA

[1] ČESKÁ MEMBRÁNOVÁ PLATFORMA, Z.S. *Strategická výzkumná agenda pro Českou membránovou platformu* [online]. Česká Lípa: Česká membránová platforma, 2022 [cit. 2024-01-10]. Dostupné z: https://www.czemp.cz/sites/default/files/sva_2022.pdf

[2] PALATÝ, Zdeněk, Bohumil BERNAUER, Jan SCHAUER, aj. *Membránové procesy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2012. ISBN 978-807-0808-085.

[3] HUANTING, Wang, Xu TONGWEN, Lin XIAOCHENG, aj. Porous diffusion dialysis membranes for rapid acid recovery. *Journal of Membrane Science* [online]. Elsevier, 2016, **502**, 76–83 [cit. 2024-01-10]. ISSN 1873-3123. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2015.12.027

[4] ŠÍPEK, Milan a kol. *Strategická výzkumná agenda pro Českou membránovou platformu* [online]. Česká Lípa: Česká membránová platforma, 2017 [cit. 2024-01-10]. Dostupné z: http://www.czemp.cz/sites/default/files/sva_2017.pdf

[5] LUO, Jingyi, Cuiming WU, Tongwen XU a Yonghui WU. Diffusion dialysis-concept, principle and applications. *Journal of Membrane Science* [online]. Elsevier, 2011, **366**(1-2), 1-16 [cit. 2024-01-10]. ISSN 1873-3123. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2010.10.028

[6] ULBRICHT, Mathias, Tymen VISSER, Jin WANGIN, aj. Thinking the future of membranes: Perspectives for advanced and new membrane materials and manufacturing processes. *Journal of Membrane Science* [online]. Elsevier, 2020, **598** [cit. 2024-01-10]. ISSN 1873-3123. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2019.117761

[7] RAN, Jin, Liang WU a Yubin HE. Ion exchange membranes: New developments and applications. *Journal of Membrane Science* [online]. Amsterdam: Elsevier, 2017, 267-291 [cit. 2024-01-10]. ISSN 1873-3123. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2016.09.033

[8] TONGWEN, Xu, Wu LIANG, Ge LIANG, aj. Novel synthetic route to prepare doubly quaternized anion exchange membranes for diffusion dialysis application. *Separation and Purification Technology* [online]. Elsevier, 2017, **189**, 204–212 [cit. 2024-03-07]. ISSN 1873-3794. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2017.08.005

[9] TONGWEN, Xu, Noor Ul AFSAR, Erigene BAKANGURA a Muhammad IRFAN. Augmenting acid recovery from different systems by novel Q-DAN anion exchange

membranes via diffusion dialysis. *Separation and Purification Technology* [online]. Amsterdam: Elsevier, 2018, **201**, 336–345 [cit. 2024-01-10]. ISSN 1873-3794. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2018.02.042

[10] TONGWEN, Xu, Wu LIANG, Irfan MUHAMMAD, aj. Development of novel PVA-QUDAP based anion exchange membranes for diffusion dialysis and theoretical analysis therein. *Separation and Purification Technology* [online]. Elsevier, 2017, **178**, 269–278 [cit. 2024-01-17]. ISSN 1873-3794. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2017.01.051

[11] CHATTERJEE, Uma, Arani CHOUDHURY, Pratyush PATNAIK, aj. GO-anchored imidazolium based cross-linked composite anion exchange membranes for the enhancement in acid recovery via diffusion dialysis. *Chemical Engineering Journal* [online]. Elsevier, 2023, **451** [cit. 2024-01-18]. ISSN 1873-3212. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2022.138901

[12] TONGWEN, Xu, Ran JIN, Hu MIN, aj. Graphene oxide embedded “three-phase” membrane to beat “trade-off” in acid recovery. *Journal of Membrane Science* [online]. Elsevier, 2016, **520**, 630–638 [cit. 2024-01-18]. ISSN 1873-3123. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2016.08.020

[13] HONGWEI, Zhu, Sun PENGZHAN, Zhu MIAO, aj. Selective Ion Penetration of Graphene Oxide Membranes. *ACS Nano* [online]. American Chemical Society, 2013, **7**(1), 428–437 [cit. 2024-01-18]. ISSN 1936-086X. Dostupné z: doi:10.1021/nm304471w

[14] KLADNIG, W.F. New development of acid regeneration in steel pickling plants. *Journal of Iron and Steel Research International* [online]. 2008, **15**(4), 1–6 [cit. 2023-11-21]. ISSN 1006-706X. Dostupné z: doi:10.1016/S1006-706X(08)60134-X

[15] WORLD STEEL ASSOCIATION. *World Steel in Figures 2023* [online]. 2023 [cit. 2023-11-22]. Dostupné z: <https://worldsteel.org/steel-topics/statistics/world-steel-in-figures-2023/>

[16] SKOČOVSKÝ, Petr, Otakar BOKŮVKA, Ivan DURMIS, aj. *Náuka o materiáli*. Bratislava: Alfa, 1992. ISBN 8005010184.

[17] PAXTON, Harry. Steel. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* [online]. 5th ed. Weinheim: Wiley, 2000 [cit. 2023-11-28]. ISBN 9780471238966. Dostupné z: doi:10.1002/0471238961.1920050516012420.a01.pub2

- [18] HACIAS, Kenneth, Robert HART, Michael PETSCHER, aj. Metal Surface Treatments. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* [online]. 5th ed. Weinheim: Wiley, 2000 [cit. 2023-11-21]. ISBN 9780471238966. Dostupné z: doi:10.1002/0471238961.0301190502181515.a01.pub2
- [19] BORNMYR, Anders a Björn HOLMBERG. *Handbook for the pickling and cleaning of stainless steel* [online]. Avesta: AvestaPolarit Welding AB, ©1995 [cit. 2023-11-21]. Dostupné z: http://www-eng.lbl.gov/~shuman/NEXT/MATERIALS&COMPONENTS/Pressure_vessels/pickling-SS.pdf
- [20] PRIMETALS TECHNOLOGIES. *Pickling Lines* [online]. ©2023 [cit. 2023-11-22]. Dostupné z: <https://www.primetals.com/portfolio/processing/pickling-lines>
- [21] AGRAWAL, Archana a K.K. SAHU. An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries. *Journal of Hazardous Materials* [online]. Amsterdam: Elsevier, 2009, **171**(1-3), 61-75 [cit. 2023-11-28]. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2009.06.099
- [22] COVINO, Bernard S., John V. SCALERA a Phillip M. FABIS. *Pickling of Stainless Steels--a Review* [online]. U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines, 1984 [cit. 2023-11-22]. Dostupné z: https://books.google.cz/books/about/Pickling_of_Stainless_Steels_a_Review.html?id=xz9X2ISFfZAC&redir_esc=y
- [23] YANG, Cong-cong, Jian PAN, De-qing ZHU, Zheng-qi GUO a Xiao-ming LI. Pyrometallurgical recycling of stainless steel pickling sludge: a review. *Journal of Iron and Steel Research International* [online]. 2019, **26**(6), 547-557 [cit. 2023-11-28]. ISSN 2210-3988. Dostupné z: doi:10.1007/s42243-019-00278-y
- [24] DEVI, Anuradha, Anupam SINGHAL, Rajiv GUPTA a Prasad PANZADE. A study on treatment methods of spent pickling liquor generated by pickling process of steel. *Clean Technologies and Environmental Policy* [online]. 2014, **16**(8), 1515-1527 [cit. 2023-11-28]. ISSN 1618-9558. Dostupné z: doi:10.1007/s10098-014-0726-7
- [25] PEIDONG, Su, Zhang JUNKE a Li YADONG. Solidification/stabilization of stainless steel pickling residue with aluminum potassium sulfate amended fly ash. *Journal of Cleaner*

Production [online]. Elsevier, 2019, **234**, 400–409 [cit. 2023-12-16]. ISSN 1879-1786. Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2019.06.254

[26] REGEL-ROSOCKA, Magdalena. A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing. *Journal of Hazardous Materials* [online]. Amsterdam: Elsevier, 2010, **177**(1-3), 57-69 [cit. 2023-12-16]. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2009.12.043

[27] METSEP SA (PTY) LTD. *Technology* [online]. © 2023 [cit. 2023-12-17]. Dostupné z: <https://www.metsep.co.za/technology/>

[28] TONG, Yue, Gao YA, Sun WEI, aj. Acid recovering and iron recycling from pickling waste acid by extraction and spray pyrolysis techniques. *Journal of Cleaner Production* [online]. Elsevier, 2021, **312** [cit. 2023-12-17]. ISSN 1879-1786. Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2021.127747

[29] TOMASZEWSKA, M., M. GRYTA a A.W. MORAWSKI. Recovery of hydrochloric acid from metal pickling solutions by membrane distillation. *Separation and Purification Technology* [online]. Elsevier, 2001, (22–23), 591–600 [cit. 2023-12-17]. ISSN 1873-3794. Dostupné z: doi:10.1016/S1383-5866(00)00164-7

[30] NEGRO, C., M. A. BLANCO, F. LÓPEZ-MATEOS, aj. Free acids and chemicals recovery from stainless steel pickling baths. *Separation Science and Technology* [online]. Milton Park: Taylor & Francis, 2001, **36**(7), 1543-1556 [cit. 2023-12-17]. Dostupné z: doi:10.1081/SS-100103887

[31] JAE-CHUN, Lee, Kim SOO-KYUNG, Kim WON-BAEK, aj. Recovery of H₂SO₄ from waste acid solution by a diffusion dialysis method. *Journal of Hazardous Materials* [online]. Elsevier, 2005, **124**(1–3), 230–235 [cit. 2024-02-20]. ISSN 1873-3336. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2005.05.005

[32] YIMIN, Zhang, Li WANG, Huang JING, aj. Separation and recovery of sulfuric acid from acidic vanadium leaching solution by diffusion dialysis. *Separation and Purification Technology* [online]. Elsevier, 2012, **96**, 44–49 [cit. 2024-02-20]. ISSN 1873-3794. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2012.05.011

[33] XU, Tongwen a Weihua YANG. Sulfuric acid recovery from titanium white (pigment) waste liquor using diffusion dialysis with a new series of anion exchange membranes — static

runs. *Journal of Membrane Science* [online]. Elsevier, 2001, **183**(2), 193–200 [cit. 2024-02-20]. ISSN 1873-3123. Dostupné z: doi:10.1016/S0376-7388(00)00590-1

[34] XU, Tongwen a Weihua YANG. Tuning the diffusion dialysis performance by surface cross-linking of PPO anion exchange membranes—simultaneous recovery of sulfuric acid and nickel from electrolysis spent liquor of relatively low acid concentration. *Journal of Hazardous Materials* [online]. Elsevier, 2004, **109**(1–3), 157–164 [cit. 2024-02-20]. ISSN 1873-3336. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2004.03.016

[35] SHENG H., Lin a Lo MU C. Recovery of sulfuric acid from waste aluminum surface processing solution by diffusion dialysis. *Journal of Hazardous Materials* [online]. Elsevier, 1998, **60**(3), 247–257 [cit. 2024-02-20]. ISSN 1873-3336. Dostupné z: doi:10.1016/S0304-3894(98)00099-5

[36] SHUGUANG, Lu, Fu DAN a Xu JING. The recovery of sulphuric acid from the waste anodic aluminum oxidation solution by diffusion dialysis. *Separation and Purification Technology* [online]. Elsevier, 2009, **69**(2), 168–173 [cit. 2024-02-20]. ISSN 1873-3794. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2009.07.015

[37] WÓDZKI, Romuald a Piotr SZCZEPAŃSKI. Treatment of electroplating rinse solution by continuous membrane extraction and diffusion dialysis. *Polish Journal of Environmental Studies* [online]. "HARD" Publishing Company s.c., 2001, **10**(2), 101–111 [cit. 2024-02-20]. ISSN 2083-5906.

[38] WEI-MING, Zhang, Song WEI-GUO, Wang SHUN, aj. Zero discharge process for foil industry waste acid reclamation: Coupling of diffusion dialysis and electrodialysis with bipolar membranes. *Journal of Membrane Science* [online]. Elsevier, 2013, **432**, 90–96 [cit. 2024-02-20]. ISSN 1873-3123. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2013.01.016

[39] JU-YUP, Kim, Shin CHANG-HOON, Choi HYUNGJOO a Bae WOOKEUN. Recovery of phosphoric acid from mixed waste acids of semiconductor industry by diffusion dialysis and vacuum distillation. *Separation and Purification Technology* [online]. Elsevier, 2012, **90**, 64–68 [cit. 2024-02-20]. ISSN 1873-3794. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2012.02.013

[40] YIMIN, Zhang, Wang KUI, Huang JING, aj. Recovery of sulfuric acid from a stone coal acid leaching solution by diffusion dialysis. *Hydrometallurgy* [online]. Elsevier, 2017, **173**, 9–14 [cit. 2024-01-22]. ISSN 1879-1158. Dostupné z: doi:10.1016/j.hydromet.2017.07.005

- [41] LÓPEZ, J., M. REIG, X. VECINO, aj. Acid recovery from copper metallurgical process streams polluted with arsenic by diffusion dialysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. Elsevier, 2021, **9**(1) [cit. 2024-02-07]. ISSN 2213-3437. Dostupné z: doi:10.1016/j.jece.2020.104692
- [42] BENDOŤÁ, Helena a Tomáš WEIDLICH. Application of diffusion dialysis in hydrometallurgical separation of nickel from spent Raney Ni catalyst. *Separation Science and Technology* [online]. Taylor and Francis, 2017, **53**(8), 1218–1222 [cit. 2024-01-22]. ISSN 1520-5754. Dostupné z: doi:10.1080/01496395.2017.1329839
- [43] XU, Zhang, Chen YONGSHENG, Fan MENGGI, aj. Application and modeling of pressure-concentration double-driven diffusion dialysis. *Journal of Membrane Science* [online]. Elsevier, 2020, **595** [cit. 2024-01-23]. ISSN 1873-3123. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2019.117478
- [44] MERKEL, Arthur, Ladislav ČOPÁK, Lukáš DVORÁK, aj. Recovery of Spent Sulphuric Acid by Diffusion Dialysis Using a Spiral Wound Module. *International Journal of Molecular Sciences* [online]. MDPI, 2021, **22**(21) [cit. 2024-01-30]. ISSN 1422-0067. Dostupné z: doi:10.3390/ijms222111819
- [45] GUECCIA, Rosa, Giorgio MICALE, Andrea CIPOLLINA, aj. Diffusion Dialysis for Separation of Hydrochloric Acid, Iron and Zinc Ions from Highly Concentrated Pickling Solutions. *Membranes* [online]. MDPI, 2020, **10**(6) [cit. 2024-01-30]. ISSN 2077-0375. Dostupné z: doi:10.3390/membranes10060129
- [46] PALATÝ, Zdeněk a Helena BENDOŤÁ. Separation of HCl + FeCl₂ mixture by anion-exchange membrane. *Separation and Purification Technology* [online]. Elsevier, 2009, **66**(1), 45–50 [cit. 2024-01-30]. ISSN 1873-3794. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2008.11.026
- [47] MERKEL, Arthur, Ladislav ČOPÁK, Andrey YAROSLAVTSEV, aj. Recovery of Hydrochloric Acid from Industrial Wastewater by Diffusion Dialysis Using a Spiral-Wound Module. *International Journal of Molecular Sciences* [online]. MDPI, 2022, **23**(11) [cit. 2024-03-07]. ISSN 1422-0067. Dostupné z: doi:10.3390/ijms23116212
- [48] BENDOŤÁ, Helena a Libor DUŠEK. Treatment of Spent Pickling Solutions by Diffusion Dialysis Using Anion-Exchange Membrane Neosepta-AFN. *Membranes* [online].

MDPI, 2023, **13**(1) [cit. 2024-01-29]. ISSN 2077-0375. Dostupné z: doi:10.3390/membranes13010009

[49] BENDOVIÁ, Helena, Libor DUŠEK a Jiří PALARČÍK. Comparison of Anion-Exchange Membranes for Diffusion Dialysis of Mixtures of Acids and Their Iron Salts. *Membranes* [online]. MDPI, 2024, **14**(1) [cit. 2024-02-06]. ISSN 2077-0375. Dostupné z: doi:10.3390/membranes14010006

[50] RANDAZZO, S., A. CULCASI, R. GUECCIA, aj. Design of a novel membrane-integrated waste acid recovery process from pickling solution. *Journal of Cleaner Production* [online]. Elsevier, 2019, **236** [cit. 2024-01-22]. ISSN 1879-1786. Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2019.117623

[51] CIPOLLINA, Andrea, Rosa GUECCIA, Daniel WINTER, aj. An integrated approach for the HCl and metals recovery from waste pickling solutions: pilot plant and design operations. *Chemical Engineering Research and Design* [online]. Elsevier, 2021, **168**, 383–396 [cit. 2024-01-23]. ISSN 1744-3563. Dostupné z: doi:10.1016/j.cherd.2021.02.016

[52] GUECCIA, Rosa, David BOGLE, Serena RANDAZZO, aj. Economic Benefits of Waste Pickling Solution Valorization. *Membranes* [online]. Basilej: MDPI, 2022, **12**(2) [cit. 2024-01-23]. ISSN 2077-0375. Dostupné z: doi:10.3390/membranes12020114

[53] LOZA, Sergey, Natalia LOZA, Alexander KORZHOV, aj. Hybrid Membrane Technology for Acid Recovery from Wastewater in Coated Steel Wire Production: A Pilot Scale Study. *Membranes* [online]. MDPI, 2022, **12**(12) [cit. 2024-01-29]. ISSN 2077-0375. Dostupné z: doi:10.3390/membranes12121196

[54] WU, Yaqin, Shuna LI, Haitao ZHU, aj. Resourceful Treatment of Battery Recycling Wastewater Containing H₂SO₄ and NiSO₄ by Diffusion Dialysis and Electrodialysis. *Membranes* [online]. MDPI, 2023, **13**(6) [cit. 2024-01-29]. ISSN 2077-0375. Dostupné z: doi:10.3390/membranes13060570

[55] KULSHRESTHA, Vaibhav, Sarthak MISHRA, Jeet SHARMA, aj. Recovery and enrichment of acid from metallurgical wastewater model by electrodialysis integrated diffusion dialysis system using poly(ethylene) based IEMs. *Separation and Purification Technology* [online]. Elsevier, 2023, **304** [cit. 2024-01-29]. ISSN 1873-3794. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2022.122353

[56] SPIRALTEC GMBH. *Technical data sheet WD-AR10-1001* [online]. 2019 [cit. 2024-02-20]. Dostupné z: <https://www.spiraltecgbh.com/en/downloads-en.html#catalog>

[57] FUMATECH BWT GMBH. *Technical Datasheet – fumasep FAD-PET-75* [online]. 2021 [cit. 2023-12-06]. Dostupné z: <https://www.fumatech.com/en/products/membranes-water-treatment-processes/>

[58] RUIZ-AGUIRRE, A., J. LOPEZ, R. GUECCIA, aj. Diffusion dialysis for the treatment of $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4$ solutions from electroplating plants: Ions membrane transport characterization and modelling. *Separation and Purification Technology* [online]. Elsevier, 2021, **266** [cit. 2024-04-11]. ISSN 1873-3794. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2020.118215

PŘÍLOHY

Tabulka 14: Experimentální výsledky průtoků pro systém 1M H₂SO₄

\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	\dot{V}_{vst}^{II} (ml/h)	$\dot{V}_{výst}^I$ (ml/h)	$\dot{V}_{výst}^{II}$ (ml/h)	J (%)
50,2	49,5	44,9	54,9	11
100,2	100,9	89,5	110,2	11
146,8	150,3	132,2	163,3	10
198,9	201,1	183,0	215,7	8

Tabulka 15: Experimentální výsledky koncentrací pro systém 1M H₂SO₄

H^+					
\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	c_{vst}^I (mol/l)	$c_{výst}^I$ (mol/l)	$c_{výst}^{II}$ (mol/l)	ν (%)	$K \times 10^6$ (m/s)
50	1,946	0,312	1,524	85,6	1,9
100	1,944	0,508	1,350	76,4	2,3
150	1,944	0,632	1,208	69,2	2,5
200	1,918	0,810	1,082	61,2	2,4
SO_4^{2-}					
\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	c_{vst}^I (mol/l)	$c_{výst}^I$ (mol/l)	$c_{výst}^{II}$ (mol/l)	ν (%)	$K \times 10^6$ (m/s)
50	0,973	0,156	0,762	85,6	1,9
100	0,972	0,254	0,675	76,4	2,3
150	0,972	0,316	0,604	69,2	2,5
200	0,959	0,405	0,541	61,2	2,4

Tabulka 16: Experimentální výsledky průtoků pro systém H₂SO₄ + Fe²⁺

	\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	\dot{V}_{vst}^{II} (ml/h)	$\dot{V}_{výst}^I$ (ml/h)	$\dot{V}_{výst}^{II}$ (ml/h)	J (%)
25 g/l Fe ²⁺	150,2	150,0	148,2	150,4	1
50 g/l Fe ²⁺	149,7	150,0	158,5	140,4	-6

Tabulka 17: Experimentální výsledky koncentrací pro systém $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}^{2+}$

H^+							
	\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	c_{vst}^I (mol/l)	$c_{výst}^I$ (mol/l)	$c_{výst}^{II}$ (mol/l)	ν (%)	$K \times 10^6$ (m/s)	
25 g/l Fe^{2+}	150	1,964	0,701	1,272	64,9	2,3	
50 g/l Fe^{2+}	150	1,964	0,689	1,318	63,0	2,3	
SO_4^{2-}							
	\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	c_{vst}^I (mol/l)	$c_{výst}^I$ (mol/l)	$c_{výst}^{II}$ (mol/l)	ν (%)	$K \times 10^7$ (m/s)	
25 g/l Fe^{2+}	150	1,430	0,790	0,650	45,5	10,0	
50 g/l Fe^{2+}	150	1,878	1,167	0,684	34,2	6,8	
Fe^{2+}							
	\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	c_{vst}^I (g/l)	$c_{výst}^I$ (g/l)	$c_{výst}^{II}$ (g/l)	R (%)	$K \times 10^8$ (m/s)	α (-)
25 g/l Fe^{2+}	150	25	24,61	0,71	97,2	3,6	64
50 g/l Fe^{2+}	150	50	45,95	1,44	97,3	3,7	62

Tabulka 18: Experimentální výsledky průtoků pro systém $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{kovy}$

\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	\dot{V}_{vst}^{II} (ml/h)	$\dot{V}_{výst}^I$ (ml/h)	$\dot{V}_{výst}^{II}$ (ml/h)	J (%)
49,7	50,3	70,6	28,1	-42
99,7	97,5	120,3	76,0	-21
148,7	149,3	168,3	128,1	-13
198,6	198,1	217,1	177,4	-9

Tabulka 19: Experimentální výsledky koncentrací pro systém H₂SO₄ + kovy

H⁺						
\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	c_{vst}^I (mol/l)	$c_{výst}^I$ (mol/l)	$c_{výst}^{II}$ (mol/l)	ν (%)	$K \times 10^6$ (m/s)	
50	1,834	0,495	2,004	61,7	-	
100	1,834	0,559	1,522	63,2	2,3	
150	1,834	0,641	1,286	60,4	2,3	
200	1,834	0,761	1,122	54,7	2,3	
SO₄²⁻						
\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	c_{vst}^I (mol/l)	$c_{výst}^I$ (mol/l)	$c_{výst}^{II}$ (mol/l)	ν (%)	$K \times 10^7$ (m/s)	
50	2,255	1,127	1,159	29,0	2,5	
100	2,255	1,347	0,828	28,0	3,8	
150	2,255	1,470	0,687	26,3	4,9	
200	2,255	1,575	0,597	23,7	5,5	
Fe²⁺						
\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	c_{vst}^I (g/l)	$c_{výst}^I$ (g/l)	$c_{výst}^{II}$ (g/l)	R (%)	$K \times 10^8$ (m/s)	α (-)
50	71,10	46,72	8,39	93,3	3,6	-
100	71,10	56,68	3,56	96,2	3,7	62
150	71,10	61,04	2,37	97,1	3,9	59
200	71,10	63,44	1,93	97,6	4,4	52
Zn²⁺						
\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	c_{vst}^I (g/l)	$c_{výst}^I$ (g/l)	$c_{výst}^{II}$ (g/l)	R (%)	$K \times 10^8$ (m/s)	α (-)
50	4,25	2,82	0,44	94,1	3,2	-
100	4,25	3,40	0,20	96,5	3,4	68
150	4,25	3,65	0,14	97,2	3,8	61
200	4,25	3,80	0,11	97,8	4,0	58

Tabulka 20: Experimentální výsledky průtoků pro systém 3M HCl

\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	\dot{V}_{vst}^{II} (ml/h)	$\dot{V}_{výst}^I$ (ml/h)	$\dot{V}_{výst}^{II}$ (ml/h)	J (%)
49,5	50,8	45,6	53,6	8
100,4	98,9	92,5	105,6	8
147,0	150,4	135,6	160,8	8
198,0	205,3	182,3	217,6	8

Tabulka 21: Experimentální výsledky koncentrací pro systém 3M HCl

H^+ a Cl^-					
\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	c_{vst}^I (mol/l)	$c_{výst}^I$ (mol/l)	$c_{výst}^{II}$ (mol/l)	ν (%)	$K \times 10^6$ (m/s)
50	2,951	0,327	2,528	92,7	3,0
100	2,951	0,567	2,292	81,7	3,3
150	2,951	0,735	2,057	76,3	3,4
200	2,951	0,903	1,911	71,2	3,6

Tabulka 22: Experimentální výsledky průtoků pro systém HCl + Fe²⁺/Fe³⁺

	\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	\dot{V}_{vst}^{II} (ml/h)	$\dot{V}_{výst}^I$ (ml/h)	$\dot{V}_{výst}^{II}$ (ml/h)	J (%)
25 g/l Fe ²⁺	147,5	148,8	146,8	148,7	0
50 g/l Fe ²⁺	147,3	148,5	159,5	136,0	-8
25 g/l Fe ³⁺	150,4	150,0	148,3	151,8	1

Tabulka 23: Experimentální výsledky koncentrací pro systém HCl + Fe²⁺/Fe³⁺

H⁺							
	\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	c_{vst}^I (mol/l)	$c_{výst}^I$ (mol/l)	$c_{výst}^{II}$ (mol/l)	ν (%)	$K \times 10^6$ (m/s)	
25 g/l Fe ²⁺	150	3,00	0,472	2,509	84,3	6,5	
50 g/l Fe ²⁺	150	3,05	0,308	2,941	89,1	17,5	
25 g/l Fe ³⁺	150	2,95	0,536	2,399	82,1	5,6	
Cl⁻							
	\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	c_{vst}^I (mol/l)	$c_{výst}^I$ (mol/l)	$c_{výst}^{II}$ (mol/l)	ν (%)	$K \times 10^6$ (m/s)	
25 g/l Fe ²⁺	150	3,895	1,268	2,610	67,6	2,6	
50 g/l Fe ²⁺	150	4,841	1,752	3,187	60,8	2,1	
25 g/l Fe ³⁺	150	4,293	1,742	2,551	60,0	1,9	
Fe²⁺/Fe³⁺							
	\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	c_{vst}^I (g/l)	$c_{výst}^I$ (g/l)	$c_{výst}^{II}$ (g/l)	R (%)	$K \times 10^8$ (m/s)	α (-)
25 g/l Fe ²⁺	150	25	22,27	2,82	88,6	15,8	41
50 g/l Fe ²⁺	150	50	40,31	6,87	87,3	18,8	93
25 g/l Fe ³⁺	150	25	22,45	2,84	88,5	16,2	35

Tabulka 24: Experimentální výsledky průtoků pro systém HCl + Zn²⁺

	\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	\dot{V}_{vst}^{II} (ml/h)	$\dot{V}_{výst}^I$ (ml/h)	$\dot{V}_{výst}^{II}$ (ml/h)	J (%)
5 g/l Zn ²⁺	148,1	145,7	148,4	145,5	0
20 g/l Zn ²⁺	149,2	150,5	157,5	140,6	-6

Tabulka 25: Experimentální výsledky koncentrací pro systém HCl + Zn²⁺

H⁺							
	\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	c_{vst}^I (mol/l)	$c_{výst}^I$ (mol/l)	$c_{výst}^{II}$ (mol/l)	ν (%)	$K \times 10^6$ (m/s)	
5 g/l Zn ²⁺	150	2,989	1,090	1,887	62,0	2,1	
20 g/l Zn ²⁺	150	2,991	1,335	1,667	52,5	1,5	
Cl⁻							
	\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	c_{vst}^I (mol/l)	$c_{výst}^I$ (mol/l)	$c_{výst}^{II}$ (mol/l)	ν (%)	$K \times 10^6$ (m/s)	
5 g/l Zn ²⁺	150	3,142	1,129	2,003	62,6	2,2	
20 g/l Zn ²⁺	150	3,603	1,584	2,037	53,3	1,5	
Zn²⁺							
	\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	c_{vst}^I (g/l)	$c_{výst}^I$ (g/l)	$c_{výst}^{II}$ (g/l)	R (%)	$K \times 10^6$ (m/s)	α (-)
5 g/l Zn ²⁺	150	5	1,26	3,81	25,2	3,8	0,6
20 g/l Zn ²⁺	150	20	8,15	12,09	43,0	1,8	0,8

Tabulka 26: Experimentální výsledky průtoků pro systém HCl + kovy

\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	\dot{V}_{vst}^{II} (ml/h)	$\dot{V}_{výst}^I$ (ml/h)	$\dot{V}_{výst}^{II}$ (ml/h)	J (%)
49,8	50,3	62,0	34,5	-25
99,8	99,1	116,6	80,9	-17
153,3	151,1	172,7	130,3	-13
201,0	200,4	222,7	176,7	-11

Tabulka 27: Experimentální výsledky koncentrací pro systém HCl + kovy

H⁺						
\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	c_{vst}^I (mol/l)	$c_{výst}^I$ (mol/l)	$c_{výst}^{II}$ (mol/l)	ν (%)	$K \times 10^6$ (m/s)	
50	2,9	0,868	2,627	62,7	1,5	
100	2,9	1,078	2,024	56,6	1,4	
150	2,9	1,292	1,701	49,8	1,5	
200	2,9	1,483	1,429	43,3	1,4	
Cl⁻						
\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	c_{vst}^I (mol/l)	$c_{výst}^I$ (mol/l)	$c_{výst}^{II}$ (mol/l)	ν (%)	$K \times 10^6$ (m/s)	
50	4,964	1,862	3,819	53,3	0,8	
100	4,964	2,222	2,922	47,7	0,9	
150	4,964	2,555	2,456	42,0	1,1	
200	4,964	2,844	2,061	36,5	1,1	
Fe²⁺						
\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	c_{vst}^I (g/l)	$c_{výst}^I$ (g/l)	$c_{výst}^{II}$ (g/l)	R (%)	$K \times 10^8$ (m/s)	α (-)
50	18,04	13,64	1,52	94,2	2,9	51
100	18,04	14,89	0,80	96,4	3,4	42
150	18,04	15,58	0,58	97,3	3,8	39
200	18,04	15,96	0,40	98,1	3,5	41
Zn²⁺						
\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	c_{vst}^I (g/l)	$c_{výst}^I$ (g/l)	$c_{výst}^{II}$ (g/l)	R (%)	$K \times 10^6$ (m/s)	α (-)
50	44,07	14,80	37,02	41,8	1,0	1,4
100	44,07	18,07	28,34	47,9	1,1	1,2
150	44,07	21,08	23,93	53,9	1,3	1,2
200	44,07	23,77	20,16	59,8	1,3	1,1
Ni²⁺						
\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	c_{vst}^I (g/l)	$c_{výst}^I$ (g/l)	$c_{výst}^{II}$ (g/l)	R (%)	$K \times 10^8$ (m/s)	α (-)
50	2,042	1,56	0,15	94,9	2,6	58
100	2,042	1,69	0,08	96,9	2,9	49
150	2,042	1,77	0,06	97,7	3,3	45
200	2,042	1,81	0,04	98,3	3,1	46

Tabulka 28: Experimentální výsledky průtoků pro reálný roztok HCl + Fe

\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	\dot{V}_{vst}^{II} (ml/h)	$\dot{V}_{výst}^I$ (ml/h)	$\dot{V}_{výst}^{II}$ (ml/h)	J (%)
50,9	45,8	65,7	27,8	-29
101,1	100,7	127,2	69,7	-26
150,3	149,7	182,0	114,4	-21
199,7	200,7	235,2	161,6	-18

Tabulka 29: Experimentální výsledky koncentrací pro reálný roztok HCl + Fe

H^+					
\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	c_{vst}^I (mol/l)	$c_{výst}^I$ (mol/l)	$c_{výst}^{II}$ (mol/l)	ν (%)	$K \times 10^6$ (m/s)
50	5,094	1,806	5,049	54,2	2,5
100	5,094	2,054	3,642	49,3	1,2
150	5,094	2,449	2,793	41,8	1,1
200	5,094	2,534	2,607	41,4	1,4

Cl^-					
\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	c_{vst}^I (mol/l)	$c_{výst}^I$ (mol/l)	$c_{výst}^{II}$ (mol/l)	ν (%)	$K \times 10^7$ (m/s)
50	6,46	2,745	5,329	45,1	6,8
100	6,46	3,102	3,711	39,6	7,4
150	6,46	3,545	2,844	33,5	7,6
200	6,46	3,661	2,654	33,2	9,6

Fe_{suma}						
\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	c_{vst}^I (g/l)	$c_{výst}^I$ (g/l)	$c_{výst}^{II}$ (g/l)	R (%)	$K \times 10^8$ (m/s)	α (-)
50	34,63	23,79	7,11	88,8	6,5	38
100	34,63	26,59	1,73	96,6	3,4	36
150	34,63	27,77	1,29	97,2	4,1	28
200	34,63	28,58	1,19	97,2	5,2	27

Tabulka 30: Experimentální výsledky průtoků pro systém 3M HF

\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	\dot{V}_{vst}^{II} (ml/h)	$\dot{V}_{výst}^I$ (ml/h)	$\dot{V}_{výst}^{II}$ (ml/h)	J (%)
49,7	50,5	47,2	53,2	5
98,8	98,0	93,6	103,8	5
151,6	146,9	144,9	154,3	4
192,4	189,3	184,9	197,7	4

Tabulka 31: Experimentální výsledky koncentrací pro systém 3M HF

H^+ a F^-					
\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	c_{vst}^I (mol/l)	$c_{výst}^I$ (mol/l)	$c_{výst}^{II}$ (mol/l)	ν (%)	$K \times 10^6$ (m/s)
50	2,969	0,477	2,391	86,1	2,0
100	3,177	0,953	2,220	73,4	2,0
150	3,177	1,235	2,020	64,7	2,2
200	2,969	1,281	1,703	58,9	2,2

Tabulka 32: Experimentální výsledky průtoků pro systém 3M HF + 0,7M Fe(NO₃)₃

\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	\dot{V}_{vst}^{II} (ml/h)	$\dot{V}_{výst}^I$ (ml/h)	$\dot{V}_{výst}^{II}$ (ml/h)	J (%)
50,1	50,6	60,2	40,3	-20
99,9	100,3	107,8	91,6	-8
152,4	153,2	156,5	148,6	-3
197,2	201,2	199,0	199,1	-1

Tabulka 33: Experimentální výsledky koncentrací pro systém 3M HF + 0,7M Fe(NO₃)₃

H⁺						
\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	c_{vst}^I (mol/l)	$c_{výst}^I$ (mol/l)	$c_{výst}^{II}$ (mol/l)	ν (%)	$K \times 10^6$ (m/s)	
50	2,99	0,536	2,917	78,5	4,2	
100	2,99	0,702	2,435	74,7	3,0	
150	2,99	0,926	2,091	68,2	2,9	
200	2,99	1,016	1,946	65,7	3,2	
F⁻						
\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	c_{vst}^I (mol/l)	$c_{výst}^I$ (mol/l)	$c_{výst}^{II}$ (mol/l)	ν (%)	$K \times 10^7$ (m/s)	
50	2,99	1,595	1,335	35,9	2,8	
100	2,99	1,927	0,994	30,5	3,9	
150	2,99	2,132	0,821	26,8	4,8	
200	2,99	2,218	0,744	25,1	5,6	
NO₃⁻						
\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	c_{vst}^I (mol/l)	$c_{výst}^I$ (mol/l)	$c_{výst}^{II}$ (mol/l)	ν (%)	$K \times 10^6$ (m/s)	
50	2,1	0,405	2,006	76,8	3,2	
100	2,1	0,516	1,683	73,5	2,8	
150	2,1	0,679	1,439	66,8	2,7	
200	2,1	0,717	1,363	65,5	3,1	
Fe³⁺						
\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	c_{vst}^I (mol/l)	$c_{výst}^I$ (mol/l)	$c_{výst}^{II}$ (mol/l)	R (%)	$K \times 10^8$ (m/s)	α (-)
50	0,7	0,517	0,099	88,6	6,0	70
100	0,7	0,604	0,052	93,1	6,4	47
150	0,7	0,650	0,033	95,4	6,2	47
200	0,7	0,664	0,029	95,8	7,4	43

 Tabulka 34: Experimentální výsledky průtoků pro systémy HF + Fe(NO₃)₃

	\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	\dot{V}_{vst}^{II} (ml/h)	$\dot{V}_{výst}^I$ (ml/h)	$\dot{V}_{výst}^{II}$ (ml/h)	J (%)
3M HF + 0,5M Fe ³⁺	153,2	151,5	153,8	149,6	0
3M HF + 0,7M Fe ³⁺	152,4	153,2	156,5	148,6	-3
3M HF + 0,9M Fe ³⁺	150,2	149,8	158,7	140,9	-6
2M HF + 0,7M Fe ³⁺	153,3	151,2	162,7	141,0	-6
4M HF + 0,7M Fe ³⁺	150,5	150,7	151,4	148,7	-1

Tabulka 35: Experimentální výsledky koncentrací pro systémy HF + Fe(NO₃)₃

H⁺						
	c_{vst}^I (mol/l)	$c_{výst}^I$ (mol/l)	$c_{výst}^{II}$ (mol/l)	ν (%)	$K \times 10^6$ (m/s)	
3M HF + 0,5M Fe ³⁺	3,03	1,11	1,961	63,2	2,3	
3M HF + 0,7M Fe ³⁺	2,99	0,926	2,091	68,2	2,9	
3M HF + 0,9M Fe ³⁺	3,03	0,738	2,398	74,3	4,1	
2M HF + 0,7M Fe ³⁺	1,89	0,428	1,561	76,0	4,9	
4M HF + 0,7M Fe ³⁺	4,01	1,341	2,692	66,4	2,5	
F⁻						
	c_{vst}^I (mol/l)	$c_{výst}^I$ (mol/l)	$c_{výst}^{II}$ (mol/l)	ν (%)	$K \times 10^7$ (m/s)	
3M HF + 0,5M Fe ³⁺	3,03	1,962	1,085	35,0	7,0	
3M HF + 0,7M Fe ³⁺	2,99	2,132	0,821	26,8	4,8	
3M HF + 0,9M Fe ³⁺	3,03	2,230	0,718	22,2	3,7	
2M HF + 0,7M Fe ³⁺	1,89	1,495	0,329	16,0	2,5	
4M HF + 0,7M Fe ³⁺	4,01	2,609	1,402	34,6	6,7	
NO₃⁻						
	c_{vst}^I (mol/l)	$c_{výst}^I$ (mol/l)	$c_{výst}^{II}$ (mol/l)	ν (%)	$K \times 10^6$ (m/s)	
3M HF + 0,5M Fe ³⁺	1,5	0,441	1,082	70,5	3,2	
3M HF + 0,7M Fe ³⁺	2,1	0,679	1,439	66,8	2,7	
3M HF + 0,9M Fe ³⁺	2,7	0,813	1,962	68,2	3,0	
2M HF + 0,7M Fe ³⁺	2,1	0,712	1,462	64,0	2,6	
4M HF + 0,7M Fe ³⁺	2,1	0,539	1,576	74,2	3,7	
Fe³⁺						
	c_{vst}^I (mol/l)	$c_{výst}^I$ (mol/l)	$c_{výst}^{II}$ (mol/l)	R (%)	$K \times 10^8$ (m/s)	α (-)
3M HF + 0,5M Fe ³⁺	0,5	0,472	0,027	94,8	7,0	33
3M HF + 0,7M Fe ³⁺	0,7	0,650	0,033	95,4	6,2	47
3M HF + 0,9M Fe ³⁺	0,9	0,801	0,057	94,0	8,3	49
2M HF + 0,7M Fe ³⁺	0,7	0,617	0,049	93,5	9,2	53
4M HF + 0,7M Fe ³⁺	0,7	0,653	0,043	93,9	8,3	30

Tabulka 36: Experimentální výsledky průtoků pro reálný roztok HF + HNO₃ + kovy

\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	\dot{V}_{vst}^{II} (ml/h)	$\dot{V}_{výst}^I$ (ml/h)	$\dot{V}_{výst}^{II}$ (ml/h)	J (%)
50,2	50,1	64,3	35,8	-28
100,3	99,8	114,2	85,4	-14
149,6	150,6	161,4	137,0	-8
200,2	200,0	211,9	188,1	-6

Tabulka 37: Experimentální výsledky průtoků pro reálný roztok HF + HNO₃ + kovy

H⁺						
\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	c_{vst}^I (mol/l)	$c_{výst}^I$ (mol/l)	$c_{výst}^{II}$ (mol/l)	ν (%)	$K \times 10^6$ (m/s)	
50	1,853	0,410	1,862	71,7	-	
100	1,853	0,501	1,509	69,3	2,6	
150	1,853	0,631	1,281	63,3	2,5	
200	1,853	0,709	1,174	59,5	2,7	
F⁻						
\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	c_{vst}^I (mol/l)	$c_{výst}^I$ (mol/l)	$c_{výst}^{II}$ (mol/l)	ν (%)	$K \times 10^7$ (m/s)	
50	2,068	1,194	0,756	26,1	1,8	
100	2,068	1,456	0,484	19,9	2,3	
150	2,068	1,587	0,389	17,2	2,7	
200	2,068	1,668	0,322	14,6	3,0	
NO₃⁻						
\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	c_{vst}^I (mol/l)	$c_{výst}^I$ (mol/l)	$c_{výst}^{II}$ (mol/l)	ν (%)	$K \times 10^6$ (m/s)	
50	1,736	0,595	1,362	56,0	0,9	
100	1,736	0,701	1,104	54,1	1,2	
150	1,736	0,778	0,979	51,6	1,5	
200	1,736	0,845	0,896	48,5	1,7	
Fe_{suma}						
\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	c_{vst}^I (g/l)	$c_{výst}^I$ (g/l)	$c_{výst}^{II}$ (g/l)	R (%)	$K \times 10^8$ (m/s)	α (-)
50	28,46	20,11	3,80	90,5	5,1	-
100	28,46	23,61	1,89	94,4	5,4	48
150	28,46	25,28	1,30	95,8	5,7	43
200	28,46	26,00	1,00	96,7	5,9	45

<i>Ni_{suma}</i>						
\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	c_{vst}^I (g/l)	$c_{výst}^I$ (g/l)	$c_{výst}^{II}$ (g/l)	<i>R</i> (%)	$K \times 10^8$ (m/s)	α (-)
50	3,35	2,30	0,57	87,9	6,8	-
100	3,35	2,75	0,26	93,4	6,4	41
150	3,35	2,95	0,18	95,1	6,8	36
200	3,35	3,05	0,13	96,4	6,5	41

<i>Cr_{suma}</i>						
\dot{V}_{vst}^I (ml/h)	c_{vst}^I (g/l)	$c_{výst}^I$ (g/l)	$c_{výst}^{II}$ (g/l)	<i>R</i> (%)	$K \times 10^8$ (m/s)	α (-)
50	7,42	5,38	0,74	92,9	3,7	-
100	7,42	6,26	0,35	96,0	3,8	69
150	7,42	6,67	0,24	97,0	4,0	62
200	7,42	6,85	0,18	97,7	4,0	66