



Efektivita odsolování škálovatelnou vícekomorovou jednotkou šokové elektrodialýzy jako funkce bezrozměrného proudu

Diplomová práce

Studijní program:

N3942 Nanotechnologie

Studijní obor:

Nanomateriály

Autor práce:

Bc. Jan Čížek

Vedoucí práce:

Ing. Jaromír Marek, Ph.D.

Ústav nových technologií a aplikované informatiky





Zadání diplomové práce

Efektivita odsolování škálovatelnou vícekomorovou jednotkou šokové elektrodialýzy jako funkce bezrozměrného proudu

Jméno a příjmení: **Bc. Jan Čížek**
Osobní číslo: M18000003
Studijní program: N3942 Nanotechnologie
Studijní obor: Nanomateriály
Zadávací katedra: Ústav nových technologií a aplikované informatiky
Akademický rok: **2019/2020**

Zásady pro vypracování:

Provoz jednotky šokové elektrodialýzy IV. generace v potenciostatickém i galvanostatickém režimu, s vhodně zvoleným porézním médiem (na výběr maximálně 2 porézní média), a to v závislosti na tzv. bezrozměrném proudu. Cílem práce je experimentálně ověřit a matematicky popsat závislost odsolování na bezrozměrném proudu, tedy proudu nezávislém na náboji vstupujících iontů, jejich průtoku a koncentraci. Ověření bude probíhat na jedné komoře (2 membrány, 2 elektrody, 1 porézní médium) a bude rozšířeno dále na nejméně 2 komory (3 membrány, 2 porézní média), ideálně na 3 (4 membrány, 3 porézní média).

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování práce:
Jazyk práce:

dle potřeby
40-50 stran
tištěná/elektronická
Čeština



Seznam odborné literatury:

- [1] DENG, Daosheng, E. Victoria DYDEK, Ji-Hyung HAN, Sven SCHLUMPBERGER, Ali MANI, Boris ZALTZMAN a Martin Z. BAZANT, 2013. Overlimiting Current and Shock Electrodialysis in Porous Media. *Langmuir*. **29**(52), 16167-16177. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/la4040547.
- [2] BAZANT, Martin Z., Ethelmae Victoria DYDEK, Daosheng DENG a Ali MANI, 2011. Method and Apparatus for Desalination and Purification. 20110308953. 22.
- [3] NIKONENKO, Victor V., Anna V. KOVALENKO, Mahamet K. URTENOV, Natalia D. PISMENSKAYA, Jongyoon HAN, Philippe SISTAT a Gérald POURCELLY, 2014. Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives. *Desalination*. **342**, Special Issue: Electromembrane Processes for Desalination, 85-106. ISSN 0011-9164. doi:10.1016/j.desal.2014.01.008.
- [4] NAM, Sungmin, Inhee CHO, Joonseong HEO, Geunbae LIM, Martin Z. BAZANT, Dustin Jaesuk MOON, Gun Yong SUNG a Sung Jae KIM, 2015. Experimental Verification of Overlimiting Current by Surface Conduction and Electro-Osmotic Flow in Microchannels. *Physical Review Letters*. **114**(11), 114501. ISSN 0031-9007. doi:10.1103/PhysRevLett.114.114501.
- [5] MISHCHUK, N. A. a P. V. TAKHISTOV, 1995. Electroosmosis of the second kind. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **95**(2), 119-131. ISSN 0927-7757. doi:10.1016/0927-7757(94)02988-5.
- [6] ZABOLOTSKY, Victor I., Victor V. NIKONENKO a Natalia D. PISMENSKAYA. 1996. On the role of gravitational convection in the transfer enhancement of salt ions in the course of dilute solution electrodialysis. *Journal of Membrane Science*. **119**, 171-181. ISSN 0376-7388. doi: 10.1016/0376-7388(96)00121-4.
- [7] ČÍŽEK, Jan, 2018. *Optimalizace porézního materiálu v modulu šokové elektrodialýzy*. Liberec. Bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci. Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií.
- [8] KOSINA, Jakub, 2018. *Separace diluátu a koncentrátu v modulu šokové elektrodialýzy*. Liberec. Bakalářská práce. Technická Univerzita v Liberci. Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií.

Vedoucí práce:

Ing. Jaromír Marek, Ph.D.
Ústav nových technologií a aplikované informatiky

Datum zadání práce:

9. října 2019

Předpokládaný termín odevzdání:

18. května 2020

prof. Ing. Zdeněk Plíva, Ph.D.
děkan

L.S.

Ing. Josef Novák, Ph.D.
vedoucí ústavu

Prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci jsem vypracoval samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Jsem si vědom toho, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti Technickou univerzitu v Liberci; v tomto případě má Technická univerzita v Liberci právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má diplomová práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci 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.

Jsem si vědom následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

20. května 2020

Bc. Jan Čížek

Poděkování

Děkuji svému vedoucímu Ing. Jaromíru Markovi, Ph.D. za možnost pracovat se na tomto projektu a podílet se na vývoji nové, unikátní technologie a také za veškeré praktické rady a konzultace. Rovněž děkuji Bc. Petrovi Cvejnovi za cenné postřehy a spolupráci při charakterizaci zařízení.

Vážím si spolupráce s firmami MemBrain s.r.o. a MEGA a.s., které vyrobili zařízení popsané v této práci, a také děkuji společnosti Silike keramika s.r.o. za poskytnutí porézních materiálů.

Abstrakt/CZ

Zavedené elektromembránové procesy, jako je elektrodialýza a elektrodeionizace, představují významnou skupinu technologií pro desalinaci vody, selektivní separaci látek či přípravu ultračisté vody napříč různými sektory lidského působení. Šoková elektrodialýza (SED) je vznikající, odvozená metoda, která využívá nadlimitního proudu k indukci takzvaného deionizačního šoku a rozšíření iontově ochuzených mezních vrstev membrán do prostoru porézního média. Tím umožňuje produkci čisté, deionizované vody v jednom desalinačním kroku a překonává některé limity stávajících elektrochemických procesů, jako je koncentrační polarizace a limitní proudová hustota.

Doposud byly funkce šokové elektrodialýzy demonstrovány pouze na malých laboratorních zařízeních s kapacitou v řádech setin, maximálně desetiny mililitru vyprodukovaného odsoleného roztoku za minutu. Tato diplomová práce se věnuje testování a charakterizaci přepracované a ve všech ohledech zvětšené šokově-elektrodialyzní jednotky s o jeden až dva řády větší kapacitou a designem umožňujícím zapojení několika desalinačních komor současně, která byla vyvinuta ve spolupráci s firmami MemBrain s.r.o a MEGA a.s. Experimentální výsledky ukazují schopnost odstranit více než 99 % solí v závislosti na vloženém napětí v potenciostatickém režimu a bezrozměrném parametru, který škáluje průchozí proud proudem limitním, v režimu galvanostatickém. Výkon zařízení je rovněž funkcí velikosti pórů a povrchového náboje porézního média stejně jako jeho tvaru a velikosti. Práce též hodnotí a diskutuje výsledky zcela prvních experimentů provedených na dvoukomorovém uspořádání SED. Ačkoliv naměřená data ukazují zvýšenou spotřebu elektrické energie a destabilizaci výkonu dvoukomorového zařízení, konstrukční změny rozdělovače, optimální výběr porézního média a dalších funkčních prvků, mohou významně zlepšit efektivitu procesu i funkčnost celého zařízení.

Klíčová slova

Desalinace, šoková elektrodialýza, separace, elektrokinetika, membránové procesy.

Abstract/EN

Incumbent electromembrane processes including electrodialysis and electrodeionization present important technologies for desalination, selective separation and ultra-pure, industrial water production. Shock electrodialysis (SED) is a rising technology, that utilizes over-limiting current to induce a deionization shock and expand the ion-depleted zones from the membranes into a porous medium. With that, SED is capable of production of fresh, deionized water in single-step desalination process and therefore overcomes some of the limits associated with the common technologies, such as concentration polarization and limiting current.

Up until now, SED functionalities have been demonstrated only on small scale laboratory units with very low capacities. This thesis focuses on characterization of redesigned, in all dimensions larger shock electrodialysis unit with one to two order of magnitude larger water production capacity and multi-stack ready design, that was developed in cooperation with Czech companies Membrain s.r.o. and MEGA a.s. Results discover the ability to remove more than 99 % of present ions, depending on applied voltage in potentiostatic mode and dimensionless parameter, that scales the applied current by the limiting current, in galvanostatic mode. The performance of the device is also a function of the pore size and surface charge of the porous medium as well as its size and shape. In this work, also early results achieved on two-stack arrangement of the SED unit are reported. Although the presented data show increment in energy consumption and destabilization of the process, design changes to the separator, optimization of the porous material and other functional components may significantly improve the effectivity of the process and performance of the device itself.

Keywords

Desalination, shock electrodialysis, separation, electrokinetics, membrane processes.

Obsah

Poděkování.....	5
Abstrakt/CZ	6
Klíčová slova	6
Abstract/EN	7
Keywords	7
Seznam obrázků	9
Seznam tabulek.....	11
1. Úvod.....	12
2. Teoretická část.....	13
2.1. Úprava vody napříč sektory.....	13
2.2. Vybrané zavedené technologie úpravy vody.....	15
2.2.1. Reverzní osmóza (RO).....	15
2.2.2. Elektrodialýza (ED)	19
2.2.3. Elektrodeionizace (EDI).....	25
2.3. Šoková elektrodialýza (SED)	26
2.3.1. Podobnost s elektrodialýzou a elektrodeionizací	26
2.3.2. Vývoj desalinace deionizačním šokem	28
2.3.3. Shrnutí posledních prací na téma SED.....	31
2.3.4. Aplikace a perspektiva	34
2.3.5. Vícekomorové uspořádání.....	35
3. Experimentální část.....	37
3.1. Úvod.....	37
3.1.1. Jednotky předchozích generací	37
3.2. Sestavení jednotky IV. a V. generace	38
3.2.1. Kostra jednotky	38
3.2.2. Elektrody.....	39
3.2.3. Membrány	39
3.2.4. Porézní materiály	41
3.3. Provoz zařízení	43
3.3.1. Průběh měření	43
3.3.2. Elektrické zdroje a režimy provozu	43
3.3.3. Elektrolyty, pohon a odběr roztoků	43
3.3.4. Měřicí technika a software.....	44
4. Výsledky a diskuse	46

4.1.	Potenciostatický režim.....	46
4.1.1.	Desalinace	46
4.1.2.	Průtoky a zisk vody	47
4.1.3.	Energetické nároky	49
4.2.	Galvanostatický režim.....	49
4.2.1.	Desalinace	49
4.2.2.	Průtoky a zisk vody	58
4.2.3.	Energetické nároky	60
4.3.	Další diskuse	65
4.3.1.	Praktičnost designu a škálovatelnost	65
4.3.2.	Výběr a optimalizace materiálů.....	66
5.	Závěr.....	68
	Reference	69

Seznam obrázků

Obrázek 1: Růst spotřeby vody pro jednotlivé sektory v letech 1960-2014 (Otto a Schleifer 2020).	13
Obrázek 2: Srovnání spotřeby elektrické energie ve vodohospodářských sektorech (UNESCO a UN-Water 2020).....	14
Obrázek 3: Rozdělení kapacity desalinačních stanic ve světě podle druhu technologie.....	16
Obrázek 4: (a) osmóza, (b) osmotická rovnováha, (c) reverzní osmóza	16
Obrázek 5: Schéma elektrodialyzéru (Jelínek 2008).	19
Obrázek 6: Koncentrační polarizace na kationtově výměnné membráně (Sadrzadeh a Mohammadi 2009).....	22
Obrázek 7: Schéma elektrodeionizace (Jelínek 2008).	26
Obrázek 8: Schéma šokové-elektrodialyzního modulu se záporně nabitým porézním médiem. Adoptováno z (Schlumpberger et al. 2015) a přeloženo.....	28
Obrázek 9: Schéma experimentálního mikro-nano-mikrokanálového systému (Zangle et al. 2009), přeloženo.....	29
Obrázek 10: Mechanismy vedení nadlimitního proudu v mikrokanálu.	30
Obrázek 11: Dvoudimenzionální grafy zobrazující procento deionizace (vlevo), výtěžek deionizované vody (uprostřed) a hustotu energie (vpravo) v závislosti na bezrozměrném	

proudu pro každý ze tří stupňů čištění (Alkhadra et al. 2019). Přeloženo a otisknuto s povolením.....	33
Obrázek 12: Schéma procesu intenzifikace SED pomocí CDI k recyklaci Li ⁺ ve dvou krocích (Alkhadra et al. 2019). Otisknuto s povolením.	33
Obrázek 13: Analýza desalinačního výkonu, zisku vody (water recovery) a energetických nároků zařízení SED při desalinaci uměle připravené mořské vody ve dvou krocích (první – 1 st pass a druhý – 2 nd pass) (Alkhadra et al. 2020)..	34
Obrázek 14: Schéma dvoukomorové šokově-elektrodialyzní jednotky	36
Obrázek 15: První jednotky postavené na TUL.....	37
Obrázek 16: Srovnání rámu na porézní médium pro jednotku III. generace generace (a), IV. generace (b) a V. generace (c).....	39
Obrázek 17: Model jednotky IV. generace. V. generace se liší rozměry a uchycením rámu na porézní médium.....	40
Obrázek 18: Srovnání jednotek II., III., IV. a V. generace.....	40
Obrázek 19: Frekvenční křivka pórů pěnošamotu, Siltepu 11 použitým v IV. a V. generaci jednotky a původně použité skleněné frity v II. generaci SED jednotky.	42
Obrázek 20: Snímky porézních materiálů.....	42
Obrázek 21: Aparatura pro testování jednotky IV. generace	45
Obrázek 22: Analýza desalinačního výkonu v závislosti na napětí.....	47
Obrázek 23: Analýza zisku vody vzhledem k rostoucímu napětí.	48
Obrázek 24: Spotřeba elektrické energie jednotky v potenciostatickém režimu.....	49
Obrázek 25: Porovnání desalinačního výkonu jednokomorové jednotky IV. generace s různými porézními médii a anexovými membránami s referenční jednotkou osazenou skleněnou fritou a katexovými membránami pomocí modelu.....	51
Obrázek 26: Porovnání desalinační křivky pro materiály Siltep 11 pouze pro odsolování síranu sodného.	52

Obrázek 27: Odsolení jako funkce bezrozměrného proudu pro všechny kombinace elektrolytů a porézních médií	53
Obrázek 28: Vývoj konduktivit pro jednotlivá porézní média a elektrolyty v závislosti na bezrozměrném proudu.	54
Obrázek 29: (a) Desalinace jako funkce bezrozměrného proudu pro dvoukomorovou jednotku M.V. s porézním materiálem SIltep 11 a katexovými membránami. (b) Vývoj konduktivit produktů v závislosti na bezrozměrném proudu.....	56
Obrázek 30: Vývoj odsolení v čase pro jednotlivé experimenty provedené na dvoukomorové jednotce M.V.	57
Obrázek 31: Vývoj konduktivit produktů v čase (od prvních vzorků odebraných po zapnutí DC zdroje) před a po reverzaci elektrod.....	58
Obrázek 32: Spotřeba energie a proudová hustota pro všechny kombinace elektrolytů a porézních médií.....	63
Obrázek 33: Spotřeba energie (a) a proudová hustota (b) pro dvoukomorovou jednotku M.V.	65

Seznam tabulek

Tabulka 1: Shrnutí použitých jednotek a osazení porézními materiály	43
Tabulka 2: Parametry a jejich odchylky pro jednotlivá porézní média a jednotky, ¹ (Schlumpberger et al. 2015)	50
Tabulka 3: Napětí pro jednotlivé experimenty s různým aplikovaným proudem	62

1. Úvod

„Globální spotřeba vody roste více než dvakrát rychleji, než vzrostla populace planety Země v minulém století a počet oblastí, které dosahují limitu, nad nímž již nemůže být voda a služby s ní spojené do těchto oblastí udržitelně distribuována, narůstá.“ (FAO 2020).

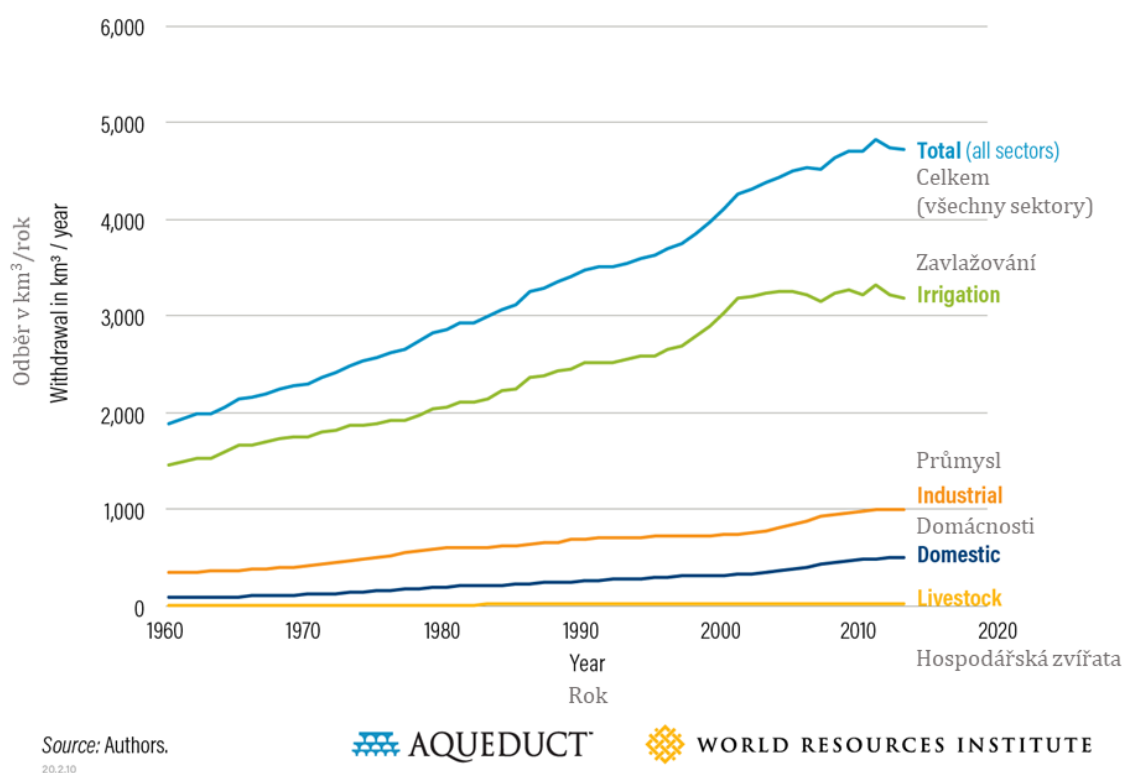
Ačkoliv více než 71 % povrchu planety pokrývá voda, jedním z největších a stále rostoucích globálních problémů je nedostatek dostupné, čisté vody. Podle organizace WHO užívalo v roce 2017 pouze 71 % populace bezpečné zdroje vody, tedy takové, které jsou dostupné lokálně, v případě potřeby a bez kontaminace, a v roce 2025 bude žít polovina světové populace v oblastech s nedostatkem pitné vody (WHO 2019). Obrovský populační boom jdoucí ruku v ruce nejen s rostoucími nároky na produkci potravin, ale i expanzí industriálního sektoru, vytváří nezměrný tlak na řízení zdrojů a distribuci čisté vody. Všechna odvětví průmyslu, od potravinářského až po energetický a obecný technologický pokrok jsou závislé na dostatečném přísunu čisté, v některých případech až ultra čisté vody. Nedostatek vody jako průmyslové suroviny není však jediný problém. Obrovská spotřeba vody dnešního světa postrádá adekvátní a vyváženou recyklaci vod odpadních, které mohou být kontaminovány chemikáliemi, těžkými kovy či mikrobiologickým znečištěním, které znemožňuje člověku jejich další užitek. Tyto odpadní vody konečně kontaminují lokální přírodní zdroje čisté vody, které navíc globálně tvoří pouhé procento veškeré vody na planetě (USGS 2019).

Čištění vody napříč sektory po celém světě je výzvou, jejíž urgentnost narůstá. Již zavedené technologie, mezi kterými dominují membránové procesy, poskytují v řadě případů efektivní řešení, ovšem stále naráží na své limity, kterými jsou spotřeba energie, životnost či specifická využití. Revize těchto technologií od samého základu s využitím nejnovějších poznatků a nanotechnologií je jednou z cest k inovacím, které mohou k řešení globální krize s nedostatkem vody přispět. Tato práce se zabývá šokovou elektrodialýzou, metodou, která aplikuje teoretické poznatky z mikrosvěta na stávající technologie. Ověřuje škálování procesu šokové elektrodialýzy do větších měřítek a zkoumá vlivy designu nové jednotky a přítomných jevů na funkci procesu. V první, teoretické části práce jsou shrnuty principy, využití a praktické aspekty některých zavedených desalinačních a deionizačních technologií a vývoj šokové elektrodialýzy od teoretického popisu a prvních experimentů až dosud. Následuje popis vybavení a metod použitých v experimentální části práce, jejíž výsledky jsou shrnuty v poslední, čtvrté kapitole spolu s diskusí a návrhem postupů pro budoucí výzkum.

2. Teoretická část

2.1. Úprava vody napříč sektory

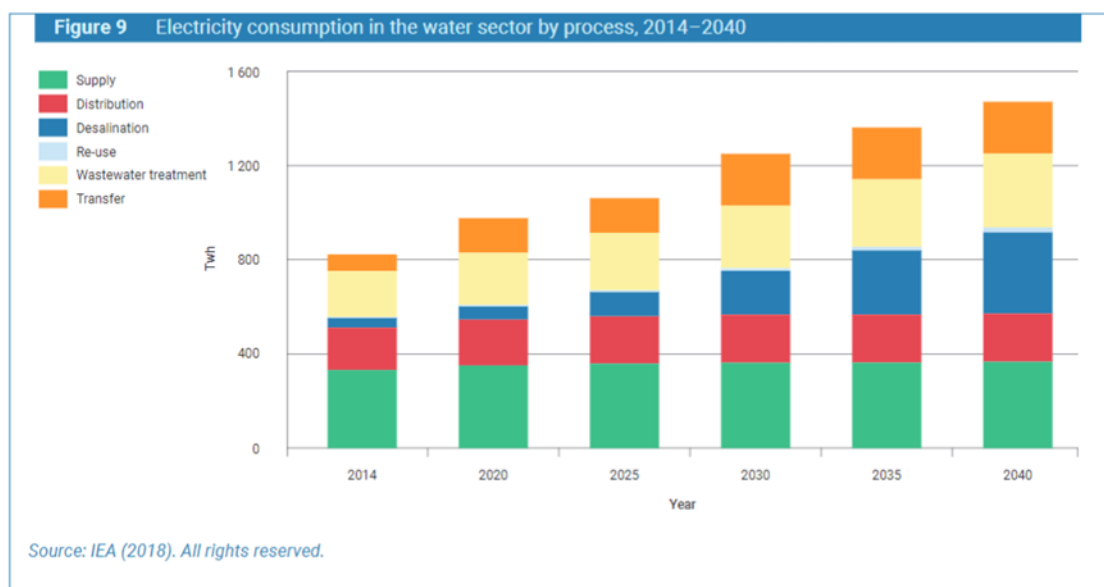
Trend socioekonomického růstu světové populace s sebou ruku v ruce nese přímo úměrně rostoucí spotřebu vody. Jen od roku 1960 do 2014 vzrostla spotřeba vody na dvojnásobek, přičemž zdaleka nejvyšší růst (600 %) zaznamenala spotřeba vody v domácnostech. Napříč sektory spotřebují i nadále nejvíce vody zemědělství (70 %) a průmysl (19 %) (Otto a Schleifer 2020). Nejvíce postižené nedostatkem vody jsou oblasti Středního východu a Afriky (MENA) Jižní Evropy i jihozápadu Severní Ameriky a mimo jiné v souvislosti se změnou klimatu dochází k rozšiřování krize po celém světě. Extrémně strádající země odebírají ročně více než 80 % vody z dostupných zdrojů, což představuje vzhledem k populačnímu růstu velkou hrozbu s možnými katastrofálními následky (Hofste et al. 2019). Řešení spočívá v zavedení vodu šetřících opatření do průmyslu, zemědělství a investici do infrastruktury, ale obrovský nevyužitý potenciál se skrývá v čištění a znovu využití vod odpadních, které je v těchto oblastech využito pouze z 18 %.



Obrázek 1: Růst spotřeby vody pro jednotlivé sektory v letech 1960-2014 (Otto a Schleifer 2020). Do obrázku byl doplněn český překlad.

Za účelem produkce pitné vody je surová voda ošetřována odstraněním solí, chemikálií a biologického znečištění. Pokud jde o povrchové a podzemní vodné zdroje, čištění vody se zpravidla provádí v několika stupních. Nejprve jsou vysráženy a následně filtrací na

pískových filtrech odstraněny rozpuštěné a suspendované látky. Ve druhém stupni jsou zoxidovány a odstraněny látky organické, ve třetím některé další anorganické (železo, mangan, dusičnany, amoniak) i radioaktivní látky a je upravena rovněž tvrdost vody pomocí vápna, sody či ionexů. V posledním stupni je voda zbavena mikroorganismů a je zabráněno jejich růstu při distribuci vody chlorem, ozonem nebo UV-zářením. V přímořských oblastech je ekonomicky výhodným řešením příprava čerstvé vody desalinací mořské či brakické vody, která je v současné době na vzestupu a zejména v bohatých státech středního východu hojně využívána.



■ dodávka ■ distribuce ■ desalinace ■ znovupoužití
■ úprava odpadní vody ■ přemístění

Obrázek 2: Srovnání spotřeby elektrické energie ve vodohospodářských sektorech v letech 2014-2040 (UNESCO a UN-Water 2020). Na vodorovné ose je rok, na svislé energii v TWh.

V případě nedostupnosti lokálních zdrojů povrchové či podzemní vody je řešením nabízejícím lepší ekonomiku než desalinace právě úprava vod odpadních (UNESCO 2012). Čištění odpadních vod probíhá běžně přes skrápěné filtry, pasivní systémy využívající biologického substrátu pro biochemické aerobní ošetření vody a také pomocí takzvaného aktivovaného kalu, tedy mikroorganismů schopných vyvločkování organických i některých anorganických látek (Wikipedia Contributors 2019; 2020a).

Nároky na vodu použitou v průmyslu se napříč průmyslovými sektory značně liší. Nejvyšší nároky na kvalitu vody má průmysl farmaceutický průmysl a špičkový technologický průmysl, které vyžadují speciální úpravy vody z primárních zdrojů, nejčastěji pomocí membránových nebo elektromembránových technologií. Průmysl však není náročný jen na úpravu a množství spotřebované vody, ale také na nakládání s vodou odpadní. Různá

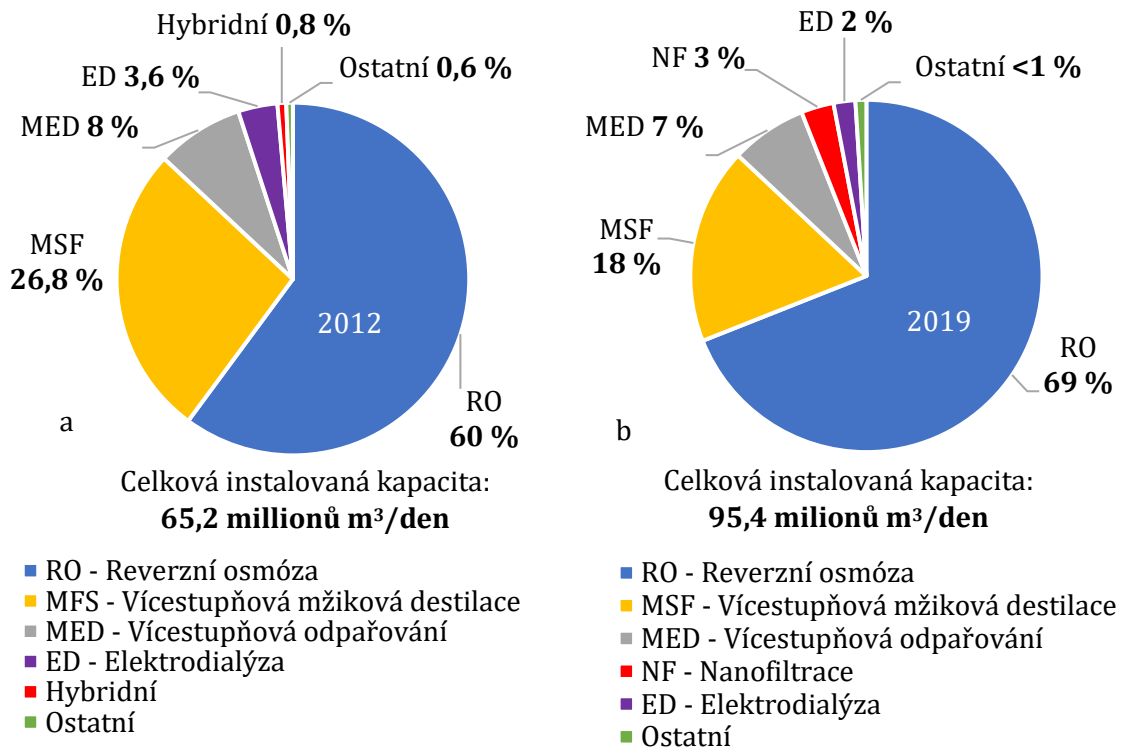
průmyslová odvětví produkují vodu s různým stupněm a druhem znečištění s často drastickým vlivem na životní prostředí na lokální či regionální úrovni. Persistentní toxické chemikálie kontaminují zdroje pitné vody a ohrožují životní prostředí i po dlouhá období. Ošetření odpadních vod a recyklace chemikálií si žádá technologicky vyspělá řešení, jejichž zavedení mnohdy brzdí vysoká cena a ekonomika provozu (UNESCO 2012).

2.2. Vybrané zavedené technologie úpravy vody

Následující část textu je věnována třem zavedeným a v praxi využívaným membránovým technologiím: reverzní osmóze, elektrodialýze a elektrodeionizaci. Popis principů těchto metod byl již proveden v mé bakalářské práci, nicméně pro ucelenost a dobré pochopení této práce bylo nutné ve stručnosti základní principy fungování uvést znovu (Čížek 2018). Více prostoru je pak u jednotlivých procesů věnováno praktickým aspektům a reálnému využití jako úvod a srovnání s šokovou elektrodialýzou, metodou elektrodialýze a elektrodeionizaci příbuznou. Reverzní osmóza je v textu popsána jakožto aktuálně vůdčí membránová technologie pro úpravu vody.

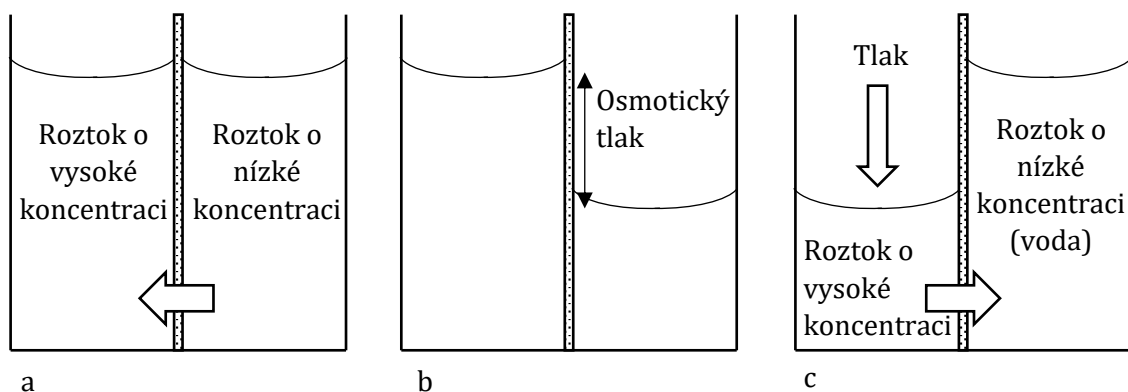
2.2.1. Reverzní osmóza (RO)

Reverzní osmóza je současně považována za nejspolehlivější a nejpokročilejší metodu zejména pro desalinaci mořské a brakické vody s ohledem na efektivitu a minimalizaci nákladů na produkci čisté vody. Jones et al. (2019) uvádí, že RO produkuje celkem 69 % celosvětově odsolené vody s celkovou kapacitou 65,5 milionů m³/den, což vypovídá o jasné dominanci této technologie mezi desalinačními procesy.



Obrázek 3: Rozdělení kapacity desalinačních stanic ve světě podle druhu technologie. (a) Zdroj z roku 2012 (Ghaffour et al. 2013), (b) zdroj dat z roku 2019: (Jones et al. 2019). Hybridní systémy na (a) kombinují MED či MSF s kompresí páry RO či NF pro snížení energetických nároků.

RO patří mezi tlakové membránové procesy – hnací silou pro separaci látek rozpuštěných ve vodě je gradient tlaku na rozhraní dvou prostředí tvořeném membránou. Tlak je aplikován na straně roztoku s vyšší koncentrací, čímž je rozpouštědlo (voda) nuceno přecházet semipermeabilní membránou do prostředí o nižší koncentraci, a tedy proti směru osmotického tlaku (Obrázek 4). Roztok prošlý membránou se nazývá permeát a část roztoku membránou zastavená retentát.



Obrázek 4: (a) osmóza, (b) osmotická rovnováha, (c) reverzní osmóza

Reverzně osmotické membrány jsou polymerní filmy tvořené tenkou vrstvou neporézního nebo mikroporézního polymeru (běžně se užívá acetát celulózy či aromatické polyamidy)

s póry menšími než 1 nm, která je doplněna porézní subvrstvou o tloušťce několika desítek mikrometrů. Takováto materiálově homogenní či heterogenní (kompozitní) asymetrická membrána je často podpořena armovací textilií a její celková tloušťka pak dosahuje 100-200 μm (Jelínek et al. 2008). Membrány jsou následně skládány do membránových modulů s cílem zajistit co největší funkční membránový povrch při zachování co nejmenšího objemu modulu. Důležitými parametry designu modulů jsou i zajištění dobré hydrodynamiky, snadná instalace a výměna membrán, jejich čištění a nízká výrobní cena celého zařízení. Dle uspořádání se moduly dělí na deskové, trubkové, moduly s dutými vlákny a spirálově vinuté moduly. Deskové moduly se v rámci RO kvůli malým měrným plochám membrán vzhledem k objemu zařízení příliš nepoužívají. Nejčastěji se membrány zavádí do spirálově vinutých modulů. V těch jsou ze tří stran spojené dvojice membrán (oddělené spacery pro rozvod roztoku) navinuty na perforované trubce, kterou je odváděn permeát. Nástrík je prováděn z jedné strany modulu, odkud cestuje podél jeho osy, zatímco jsou molekuly vody tlakem nuceny prostoupit membránou směrem ke středu modulu. Míchání roztoku pro omezení koncentrační polarizace je zajištěno sítovými turbulizéry na aktivních stránkách membrán. (Jelínek et al. 2008; Qasim et al. 2019).

Efektivita procesu RO

V současné době je RO nejekonomičtější metodou pro desalinaci. Vysoce intenzivní vývoj a pokrok v optimalizaci membrán, RO modulů a celých desalinačních stanic srazil provozní náklady na produkci 1 m^3 vody z vody mořské jen mezi lety 1998 a 2004 z 2 dolarů na 0,5 dolaru (Wilf a Bartels 2005). I tak však zůstává RO energeticky relativně náročná technologie, u které je 60-70 %, tedy zhruba 2,5 – 4 kWh/m^3 celkové spotřeby energie při provozu spotřebováno na samotný proces desalinace mořské vody (Zarzo a Prats 2018; Hankins a Singh 2016). Teoretické minimum pro desalinaci je při realistickém 50% výtěžku vody a 35 000 mg/l TDS 1,07 kWh/m^3 .

Úhlavním nepřítelem energetiky RO je osmotický tlak, neboť stanovuje minimální tlak, který je nutné ze strany roztoku o vyšší koncentraci aplikovat pro fungování reverzní osmózy. U mořské vody o běžné solnosti kolem 35 g/l je osmotický tlak zhruba 2,3 MPa, a razantně tak zvyšuje spotřebu elektrické energie pro desalinaci (Baker 2012). Pracovní tlaky se pro brakické vody pohybují v rozmezí 1-5 MPa, v případě vody mořské 5-7 MPa a v případě vod povrchových 1,5-1,8 MPa (Baker 2012; Jelínek et al. 2008).

Významnému snížení celkové spotřeby energie přispělo zavedení izobarických systémů pro regeneraci energie ze stlačeného koncentrátu, které jsou schopny obnovit 80 – 95 % energie (Baker 2012).

Aplikace

Jak napovídá předchozí text, největší aplikaci nachází RO v desalinaci mořských a brakických vod. Aby voda splňovala limity pro pitnou vodu na úrovni 500 ppm rozpuštěných pevných látek, membrány musí zajistit rejekci 99,3 % solí (Baker 2012). Z tohoto důvodu se především v minulosti využívalo hlavně dvoustupňového čištění. V současnosti již existuje velké množství jednostupňových RO stanic. Volbu systému přitom ovlivňuje především charakteristika vstupního roztoku - feedu (teplota, chemické složení, koncentrace rozpuštěných látek), požadovaná kvalita a procento vody získané vůči vstupující (water recovery). Největší desalinační stanice na Středním východě založené na RO produkují k milionu vody m³/den.

Díky schopnosti odstranit z vody veškeré nečistoty se používají RO systémy i pro produkci ultra čisté vody pro energetický, elektronický i chemický průmysl. Reverzní osmóza je v konečné fázi čištění kombinována s několikastupňovým systémem předúpravy pomocí změkčovačů, aktivního uhlí a kazetových filtrů nebo využívána jako předúprava pro vstup do elektrodeionizace (Baker 2012; Wenten a Khoiruddin 2016).

Nízkotlaká reverzní osmóza lze s výhodou nižší energetické náročnosti použít pro povrchové vody, kde pomáhá odstranit pesticidy obsažené ve vodě ze zavlažování, amoniak a další nečistoty pro splnění kritérií pro pitnou či užitkovou vodu. V odlehlých oblastech mohou tyto systémy sloužit k čištění vody z rašeliníšť (Wenten a Khoiruddin 2016).

Významnou roli nalézá RO i při zpracování vod odpadních. Jak voda z průmyslu, tak odpadní voda produkovaná městy může být díky RO recyklována. Zajímavým tématem je recyklace vody z kanalizací, která má více než technologické spíše psychologické překážky. Kanalizační voda je pomocí RO recyklována například v některých státech Středního východu, v Japonsku nebo v Kalifornii (Baker 2012).

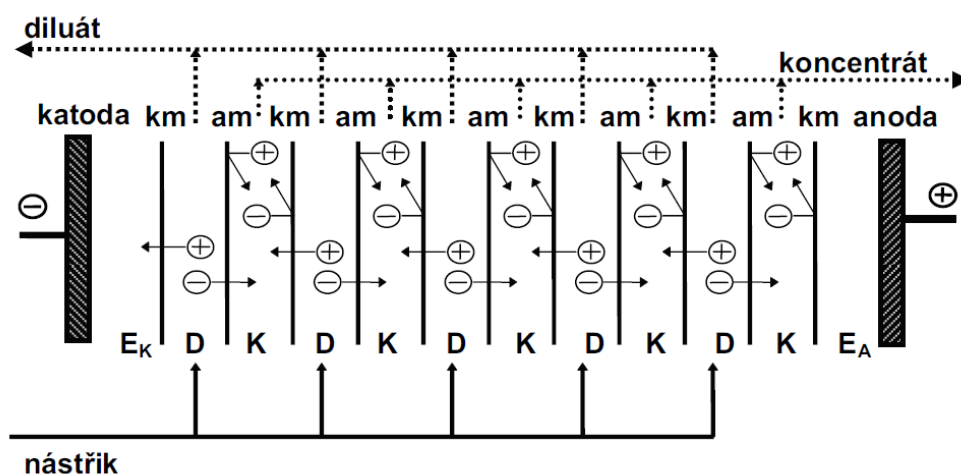
Nevýhody

Vedle zmíněného osmotického tlaku je hlavním problémem RO, tak jako i ostatních tlakových membránových procesů, fouling neboli zanášení membrán, který limituje proces a zvyšuje náklady spojené s údržbou membránových modulů. Dle druhu nánosu jej lze dělit na anorganický fouling (tzv. scaling) způsobený precipitací solí při zvyšující se koncentraci feedu, silt (koloidní fouling) projevující se akumulací suspendovaných částic řas, rzi a dalších, biofouling, tedy bakteriální růst, který vede k degradaci membrány, a organický fouling vytvářený nánosy zejména olejů a mastnoty na povrchu membrán. Minimalizace foulingu představuje zásadní výzvu, které je neustále věnována pozornost v rámci povrchových modifikací i návrhu nových druhů membrán.

2.2.2. Elektrodialýza (ED)

Elektrodialýza je dnes již též dobře pochopený proces. První komerční využití elektrodialýzy se objevilo již téměř před 70 lety, v 50. letech dvacátého století ve Spojených státech. To dělá z elektrodialýzy jeden z vůbec prvních membránových procesů aplikovaných na desalinaci ve velkém měřítku (Van der Bruggen 2018). Díky relativně dlouhé historii a dobré znalosti mechanismů tohoto procesu je možné využít potenciál elektrodialýzy naplno a zužitkovat tyto poznatky i při zkoumání nových, příbuzných procesů, jako je právě šoková elektrodialýza.

Proces elektrodialýzy využívá selektivního transportu iontů v elektrickém poli přes neporézní iontově selektivní membrány. Tyto polymerní membrány nesou funkční skupiny s elektrickým nábojem. Podle polarity iontů, které přes membránu mohou procházet (koiontů) rozlišujeme kationtové (kationtově výměnné) membrány se záporně nabitými skupinami a aniontové (aniontově výměnné) membrány s kladně nabitými skupinami. V jednotce elektrodialýzy jsou mezi katodu a anodu umístěny za sebou páry aniontově a kationtově výměnných membrán (případně membrán bipolárních), které rozdělují jednotku na několik komor. Díky usměrnění pohybu kationtů a aniontů a jejich průchodu, respektive zamezení průchodu iontově selektivními membránami, dochází tak ke vzniku zón střídatě na soli bohatých (koncentrátových) a ochuzených (diluátových). Z těchto komor, které fyzicky oddělují neporézní polymerní membrány, jsou oba druhy roztoku odváděny jako na soli obohacený roztok, tedy koncentrát a roztok odsolený, tedy diluát.



Obrázek 5: Schéma elektrodialyzéru (Jelínek et al. 2008). D diluát, K koncentrát, E_A resp. E_K anodovou, resp. katodovou komoru, am aniontově výměnnou membránu a km kationtově výměnnou membránu.

Elektrodialyzér typicky tvoří několik jednotek až stovek membránových párů tvořících komory o tloušťce 0,5 – 1 mm. Tyto komory jsou vyplněny rozdělovači (tzv. spacers), které zamezují kontaktu membrán a zajišťují míchání a rozvod elektrolytu po celé ploše

membrán. Elektrodialýza je provozována v potenciostatickém režimu, přičemž jedna komora způsobí pokles napětí zhruba o 1-2 V (Jelínek et al. 2008).

Elektrodové děje

Důležitým přítomným elektrochemickým efektem, se kterým je potřeba počítat, jsou reakce probíhající na elektrodách. Elektrody mají většinou podobu desek vyrobených z titanu s platinovou povrchovou úpravou pro zamezení koroze. Jsou umístěny v elektrodových komorách na krajích elektrodialyzéru, kde je mezi povrchem elektrody a první iontovýměnnou membránou vymezen prostor pro cirkulaci elektrolytu (indiferentního od roztoku vstupního), který má za úkol oplachovat elektrodu a odvádět produkty elektrodových reakcí ze zařízení (MemBrain s.r.o. 2020b). V elektrodialyzéru přirozeně dochází k elektrolýze vody a produkci elektrodových plynů. Na katodě je redukován oxidační stav vodíku dle reakcí (2.1.) a (2.1.):



Na anodě je naopak oxidací vyvíjen plynný kyslík:



Reakce (2.1.) a (2.3.) odpovídají elektrolýze v alkalickém prostředí, reakce (2.2.) a (2.4.) elektrolýze v zásaditém prostředí. V přítomnosti chloridových iontů (tedy vždy při desalinaci) dochází rovněž k vývoji plynného chloru. Vystupující elektrodové roztoky s rozdílným pH jsou neutralizovány vzájemným smícháním a vráceny zpět do elektrodialyzéru.

Výhody elektrodialýzy

Protože elektrodialýza nevyužívá úpravy vody přímým průchodem skrz membrány, ale zakoncentrování „nečistot“ v příslušných komorách, fouling a scaling postihuje ED v porovnání s tlakovými membránovými procesy podstatně méně. Přítomný „elektrochemický“ fouling a scaling je minimalizován metodou EDR (Electrodialysis Reversal), která spočívá ve změně polarity elektrod a směru toku. To celkově snižuje nároky na předúpravu vstupního roztoku. Výhoda ED proti RO je i schopnost dosahovat vyšších koncentrací koncentrátu, neboť reverzní osmóza naráží na limitaci osmotickým tlakem. Polymerní iontově selektivní membrány jsou obecně vysoce odolné vůči chloru, vydrží v oxidujícím i jinak agresivním prostředí a jsou provozuschopné až do 50 °C (Singh 2016). V rámci desalinace brakických vod dosahuje výtěžnost vody z elektrodialýzy 80 až 95 %,

což znamená zvýšení koncentrace koncentráту proti feedu o pěti až dvacetinásobek (Strathmann 2010; Bernardes et al. 2014; Baker 2004).

Limity elektrodialýzy

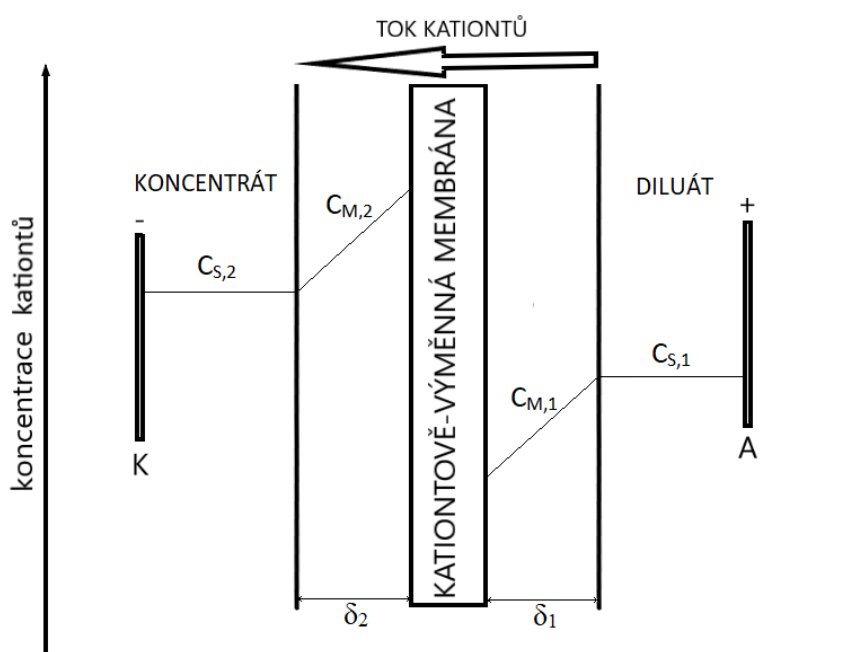
Pokud není elektrodialýza provozována v režimu EDR, elektrody i membrány jsou během provozu významně postiženy organickým i anorganickým zanášením. Organické koloidy přítomné ve vodě, které mají z většiny záporný náboj, zanáší aniontové membrány, čímž zvyšují jejich elektrický odpor, tedy snižují permsektivitu membrány (podíl přeneseného náboje ionty opačného znaménka, protiionty, než má membrána, proti celkově přenesenému náboji) a mohou vést k fyzickému poškození (Strathmann 2004). Míra foulingu je ovlivněna nábojem, hydrofobicitou, molekulární hmotností a rozpustností přítomných látek (Bernardes et al. 2014). K anorganickému scalingu dochází srážením solí, a to většinou na straně zvýšené koncentrace vyvolané koncentrační polarizací, a opět vede k degradaci komponent a funkcí elektrodialyzéru. Foulingu i scalingu musí proto být předcházeno adekvátní předúpravou roztoků a/nebo správným a dostatečně frekventovaným čištěním membrán a elektrod užitím čistících roztoků. Sice v mnohem menší míře, ale i v režimu EDR je předúprava stále nutná, a to zejména pro roztoky s obsahem železa nad 0,3 a manganu nad 0,05 mg/l (Strathmann 2010).

Elektrodialýza není schopna odstranit nenabitě částice, tedy většinou organické látky a mikroorganismy. Příliš vysoká salinita vstupního roztoku rychle zvyšuje energetické nároky a proces tak proti RO ztrácí na efektivitě. Elektrodialýza je typicky používána pro vody o salinitě pod 5000 ppm (Bernardes et al. 2014; Strathmann 2004; Singh 2016). Baker (2012) uvádí tuto hranici níže, okolo 2000 ppm. Obecně se ekonomická konkurenceschopnost desalinace ED proti RO se obecně vytrácí v rozmezí 3500 až 7000 mg/l v závislosti na konkrétním složení vody, požadované kvalitě produktu a designu elektrodialyzéru (Strathmann 2010). Naopak v koncentracích pod 500 ppm se příliš zvyšuje ohmický odpor elektrodialyzéru a elektrodialýzu střídají zejména iontoměniče a elektrodeionizace (Baker 2004).

Koncentrační polarizace a limitní proudová hustota

Příliš nízký obsah solí, v praxi v oblasti stovek, maximálně desítek mg/l vede k omezení v transportu iontů. Protože se převodové číslo koiontů a protiiontů přes membránu liší, zatímco v roztoku v komoře je přibližně stejné, dojde v membráně k ustavení koncentračního gradientu. V bezprostřední blízkosti povrchu membrány, v takzvané mezní vrstvě, klesne, respektive vzroste koncentrace protiiontů, respektive koiontů oproti koncentracím v prostoru komory. Se zvyšováním napětí obecně roste rychlost transportu iontů skrz membránu, a z mezních vrstev tak dochází k rychlejšímu odčerpávání iontů

(protiiontů) a hromadění koiontů na druhé straně membrány. Tento jev se nazývá koncentrační polarizace. V krajním případě, kdy je koncentrace iontů v mezní vrstvě na jedné straně membrány limitně nulová, prochází elektrodialyzérem tzv. limitní proud a jemu odpovídá limitní proudová hustota. Další zvyšování napětí již nevede k zvýšení rychlosti transportu iontů nebo proudu skrz membránu. Energie navíc je spotřebována na vedlejší reakce, jako je disociace (tzv. štěpení) vody či produkci tepla. V praxi je elektrodialýza provozována značně pod limitním proudem (Baker 2012; Strathmann 2010; Jelínek et al. 2008).



Obrázek 6: Koncentrační polarizace na kationtově výměnné membráně. C s indexy M a S značí koncentraci rozpuštěných látek v mezní vrstvě (M) a v roztoku mimo mezní vrstvu (S) na obou stranách membrány a δ_1 , δ_2 jsou tloušťky mezních vrstev membrány.

Provozní a energetické náklady ED

Ani v podlimitním režimu není veškerý proud procházející zařízením využit k transportu iontů. Pro určení efektivity celého procesu je klíčovým faktorem proudová účinnost vyjadřující využití proudu na transport iontů z diluátové do koncentrátové komory a lze vyjádřit vztahem (2.5.).

$$\mu_I = \frac{Q_D F z (C_F - C_D)}{I} \quad (2.5.)$$

kde Q_D je objemový průtok diluátu, F Faradayova konstanta, z valence iontu soli elektrolytu, C_F a C_D molární koncentrace vstupního roztoku (feedu) respektive diluátu a I celkový proud procházející elektrodialyzérem. Celková potřebná energie pro desalinaci odpovídá vztahu:

$$E = IUt = I^2 Rt \quad (2.6.)$$

Kde U je pokles napětí napříč elektrodialyzérem, R odpor elektrodialyzéru při daných provozních podmínkách a t doba provozu zařízení.

Vyjádřením celkového proudu v závislosti na proudové účinnosti ze vztahu (2.5.) a jeho dosazením do (2.6.) dostaneme energii potřebnou k desalinaci elektrodialyzérem o známé proudové účinnosti (Sadrzadeh a Mohammadi 2009):

$$E_{des} = Rt \left[\frac{Q_D F z (C_F - C_D)}{\mu_l} \right]^2 \quad (2.7.)$$

Nebo také

$$E_{des} = IRtQ_D F z (C_F - C_D) \quad (2.8.)$$

Kde I je proud procházející elektrodialyzérem.

Proudovou účinnost elektrodialyzéru ovlivňuje několik faktorů. Některé z nich se podařilo postupným technologickým vývojem minimalizovat, ostatní jsou nedílnou součástí fyziky a chemie procesu, avšak jejich vliv na efektivitu procesu je naštěstí minimální. Jde zejména o (Baker 2012; Bernardes et al. 2014):

- Nedokonalou selektivitu membrán (vedle protiiontů membránami projde i malé množství koiontů)
- Parazitní proudy (průchod proudu konstrukcí elektrodialyzéru)
- Osmotický přechod vody membránou po směru protiiontů (z diluátových do koncentrátových komor) a vodu transportovanou solvatačními obaly iontů
- Štěpení (disociace) vody – generace vodíkových a hydroxylových iontů, které zastupují roli nosiče proudu a snižují převodová čísla iontů solí

Největším nepřítelem efektivit ED zůstává koncentrační polarizace, která významně zvyšuje pokles napětí napříč elektrodialyzérem a celkově zvyšuje spotřebu energie pětkrát až desetkrát proti teoretickému minimu (Baker 2012). V praxi ji lze minimalizovat zvýšením rychlosti proudění elektrolytu, což však na druhou stranu opět zvyšuje energetické nároky na desalinaci. Optimální nastavení rychlosti proudění spolu s designem rozdělovačů (turbulizérů) jsou tak vždy klíčové. V moderních elektrodializačních systémech spotřebují cirkulační pumpy zhruba čtvrtinu až polovinu celkové energie potřebné k provozu zařízení (Baker 2012).

Ze vztahu (2.8.) je vidět, že energetické nároky ED obecně stoupají přímo úměrně s množstvím solí (tj. s rozdílem mezi koncentrací feedu a diluátu), které je třeba odstranit a také s aplikovaným proudem, respektive proudovou hustotou, která vztahuje procházející proud na plochu membrány. Kdybychom proud I nahradili součinem proudové hustoty

s plochou membrán, resp. Elektrod, zjistíme, že s rostoucí proudovou hustotou zároveň klesá povrch membrán potřebný pro daný stupeň odsolení v desalinačním zařízení.

Měrná spotřeba energie na samotný proces desalinace brakických vod (bez provozu čerpadel) se pohybuje dle (Bernardes et al. 2014) okolo 0,7 kWh/m³ produktu na každých 1000 mg rozpuštěných látek (TDS). Čerpadla vyžadují dalších 0,5 až 1,1 kWh/m³ energie (Bernardes et al. 2014). Baker (2012) zmiňuje spotřebu ED desalinační stanice mezi 1 kWh/m³ pro 1000 ppm a 2,5 až 4,0 kWh/m³ pro 5000 ppm koncentrace ve feedu. Pro porovnání Singh (2016) uvádí spotřebu procesu EDR při 75% výtěžku vody a 25 °C mezi 0,49 kWh/m³ pro 1000 mg/l TDS a 1,75 kWh/m³ při 5000 mg/l TDS. Odpovídající měrná spotřeba energie reverzní osmózy byla 0,8 až 1,35 kWh/m³.

Energetická náročnost ED se mění s teplotou. Vyšší teplota snižuje elektrický odpor vlivem vyšší ionizace a mobility iontů a také snižuje viskozitu roztoku. Platí obecné pravidlo, že nárůst teploty o každých 0,5 °C nad 21 °C způsobí snížení energetických nároků o 1 % a stejně tak pokles teploty pod 21 °C způsobí nárůst energetických nároků ve stejné míře. Vysoké teploty však degradují polymery, z nichž jsou tvořeny membrány a rozdělovače (Bernardes et al. 2014).

Využití elektrodialýzy

Základním využitím elektrodialýzy je od samého zavedení této technologie desalinace. Obsahu solí, který je v rozmezí vhodném pro využití elektrodialýzy, odpovídají zejména brakické vody o nižší salinitě či vody říční. V roce 2014 bylo pro desalinaci brakických vod instalováno více než 2000 stanic s kapacitou 100 až 20000 m³/den (Bernardes et al. 2014; Kariduraganavar et al. 2012). Stanice s nižší kapacitou jsou s výhodou využívány v odlehlých oblastech a na menších ostrovech, zatímco stanice s kapacitou nejvyšší se využívají pro zásobování vody obcí či průmyslového sektoru (Strathmann 2004). Dle souhrnné studie z roku 2019 tvořili funkční desalinační stanice založené na ED celkem asi 2 % ze všech desalinačních stanic na světě, což znamená produkci přibližně 1,9 milionu m³/den odsolené vody, kdy 60 % z této vody pochází právě z brakických vod a 20 % z vod říčních (Jones et al. 2019).

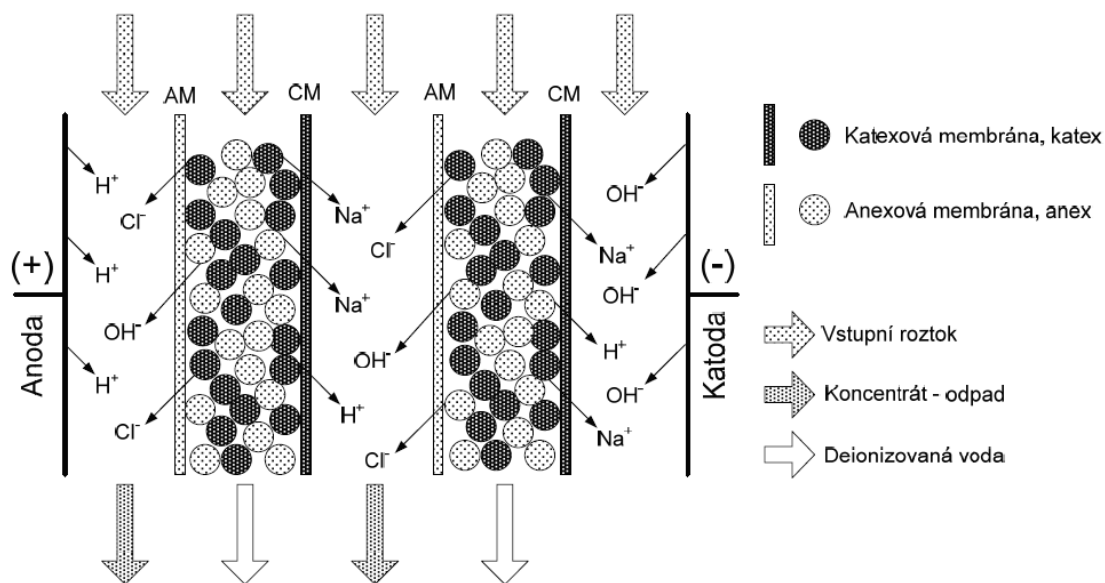
Vedle desalinace je elektrodialýza využívána i k těžbě soli z mořské vody v Japonsku, Koreji a na Taiwanu. Sůl je koncentrována elektrodialýzou do roztoků s koncentrací zhruba 15-20 hmotnostních procent. Tento koncentrát je dále zpracován vypařováním.

Vedle desalinace brakických vod nalézá však elektrodialýza čím dál větší uplatnění v rámci demineralizace industriálních a recyklace odpadních vod, kde umožňuje jednak snížení spotřeby vody i chemikálií, a zároveň omezit negativní dopad odpadních vod na životní

prostředí. Typickým příkladem je například recyklace vod z chladících věží, kde je využita schopnost provozovat elektrodialýzu i při teplotách blízkých 50 °C. Jako alternativní řešení se využití elektrodialýzy nabízí i pro úpravu odpadní vody z galvanizoven a dalších odvětvích průmyslu využívajících chemické procesy spolu s velkým množstvím vody. ED umožňuje například zkoncentrování a recyklaci niklu a dalších těžkých kovů z oplachových lázní při fosfátování, recyklaci anorganických kyselin z mořících lázní nebo výrobu a recyklaci hnojiv. V potravinářském průmyslu slouží ED ke snižování kyselosti ovocných džusů, snižování solnosti odstředěného mléka nebo k výrobě odsolených syrovátkových prášků, čemuž se věnuje i česká společnost MEGA (Kinčl 2013).

2.2.3. Elektrodeionizace (EDI)

Elektrodeionizace vychází svým uspořádáním z elektrodialýzy a řeší její omezení způsobené příliš nízkou konduktivitou odsoleného roztoku. Diluátové komory jsou u elektrodeionizace vyplněny ložem jemných perliček iontoměniče. Při průtoku elektrolytu ionexovým ložem jsou ionty z roztoku koncentrovány v iontoměničích, což způsobuje významné snížení odporu diluátové komory. Díky tomu je možné dosáhnout vyšší proudové hustoty a snížit koncentrace rozpuštěných látek iontového charakteru až na úroveň jednotek nebo dokonce desetin jednotek miligramu na litr roztoku. Velmi nízká koncentrace u dna ionexového lože navíc způsobuje štěpení vody, což vyvolává velké změny pH v iontoměničích, které nakonec přispívají k ionizaci a odstranění hůře ionizovatelných skupin, jako mohou být oxidy siřičitý a uhličitý (Baker 2012). Tento efekt je přítomný především v uspořádání, kdy jsou iontoměničové pryskyřice různé polarity umístěny odděleně v ložích (komorách) separovaných bipolární membránou. Klasické uspořádání většinou zahrnuje tzv. mixbed neboli směs katexu a anexu v jednom loži.



Obrázek 7: Schéma elektrodeionizace (Jelínek et al. 2008).

Díky schopnosti úplné deionizace nalézá elektrodeionizace uplatnění především při produkci takzvané ultra čisté vody, již je třeba zejména ve farmaceutickém, elektronickém (polovodičovém) a chemickém průmyslu a laboratořích (Wikipedia Contributors 2020b). Elektrodeionizace je obvykle řazena jako poslední krok v úpravě vody, kam voda vstupuje předupravena reverzní osmózou, ultrafiltrací, UV-sterilizací a dalšími metodami v sérii procesů, která má celkově za cíl vyčistit surovou vodu až na úroveň konduktivity menší než $0,1 \mu\text{S}/\text{cm}$ ($18 \text{ M}\Omega/\text{cm}$), tedy vodu ultra čistou (Strathmann 2010). V porovnání s konvenčními iontoměničovými kolonami nevyžaduje EDI přerušování provozu z důvodu regenerace ionexů a může být provozována nepřetržitě.

Společnost Condorterm uvádí energetickou náročnost svých elektrodeionizačních zařízení E-Cell™ MK mezi $0,05$ až $0,4 \text{ kWh}/\text{m}^3$ s výslednou kvalitou produktu $>16 \text{ M}\Omega/\text{cm}$ a MemBrain s.r.o. $0,1 - 0,2 \text{ kWh}/\text{m}^3$ produktu (Condorchem Envitech 2019; MemBrain s.r.o. 2020a).

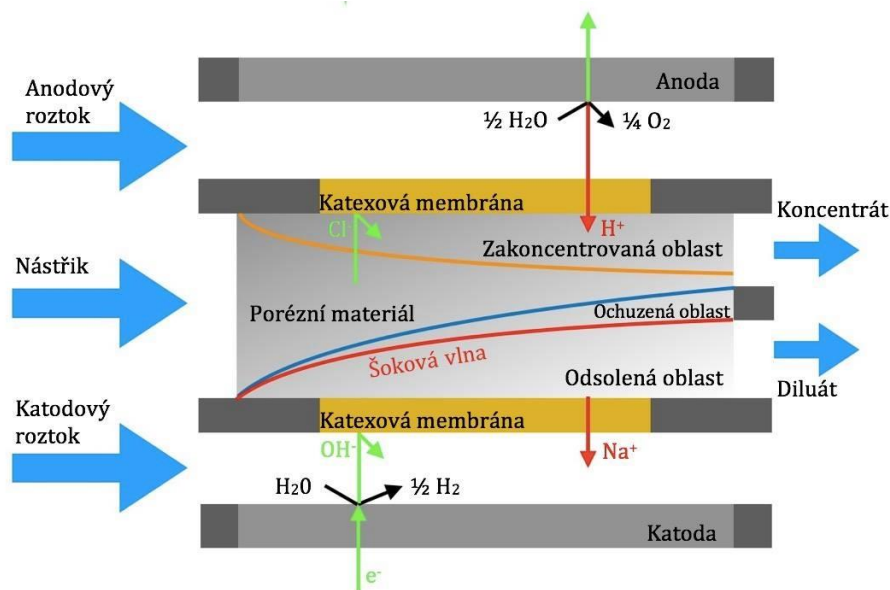
2.3. Šoková elektrodialýza (SED)

2.3.1. Podobnost s elektrodialýzou a elektrodeionizací

Název dostala šoková elektrodialýza vzhledem k blízké příbuznosti ke klasické elektrodialýze popsané výše. SED skutečně s ED sdílí základní principy elektromembránových separačních procesů, tedy využívá stejnosměrného proudu k usměrnění pohybu nabitých částic, které jsou následně separovány dle polaritv iontově výměnnými membránami. Dodržuje uspořádání elektrodialyzéru (Obrázek 5), avšak nekombinuje různou polaritu membrán. V šokově-elektrodialyzní jednotce jsou (v současném stavu)

využívány membrány souhlasné polaroty. Komora mezi membránami není pak prázdná (respektive vyplněna rozdělovači), ale vyplněna materiálem protkaným sítí otevřených kanálů s průměrnou velikostí obecně stovek nanometrů až desítek mikrometrů a přítomným povrchovým nábojem (Čížek 2018). Jak ukázal Deng et al. (2013), velmi důležitá je korelace polaroty povrchového náboje porézní struktury s nábojem iontově výměnných membrán. Tato kombinace vede k propagaci jevů umožňujících vedení nadlimitního proudu, jak bude vysvětleno dále. To je také první zásadní rozdíl proti klasické elektrodialýze, která je z ekonomických důvodů provozována v podlimitním režimu. Druhý rozdíl vyplývá z využití souhlasně nabitých membrán – separace iontů probíhá v jedné komoře, právě v kanálech porézního materiálu. Tedy z jediné desalinační komory je odebírán jak koncentrát, tak diluát.

V režimu nadlimitního proudu je provozována také elektrodeionizace, která je zároveň jediným zavedeným procesem toho schopným v ekonomickém provozu (Nikonenko et al. 2014). Z tohoto důvodu a kvůli použití iontoměníčů pro dosažení tohoto stavu může SED připomínat právoplatně právě spíše EDI. Mechanismus desalinace roztoku je však zcela odlišný. Jak bylo již popsáno výše, iontoměníčové kolony zvyšují vodivost komor výměnnou iontů solí za disociované hydroxylové a vodíkové ionty, separace však stále probíhá na rozhraní iontově výměnných membrán. V případě SED mluvíme o desalinaci prostřednictvím takzvaného deionizačního (koncentračního) šoku, který se projeví v mikroskopických povrchově nabitých kanálech v blízkosti iontově výměnného prvku a přítomné koncentrační polarizace (Deng et al. 2013; Bazant et al. 2014; Mani a Bazant 2011). SED demonstruje teoretické a experimentální poznatky z lab-on-a-chip nano a mikrofluidních systémů a kombinuje je s výzkumem mechanismů vedení nadlimitních proudů, které byly blíže popsány v mé bakalářské práci (Conforti 2019; Nikonenko et al. 2014; Čížek 2018).



Obrázek 8: Schéma šokové-elektrodialyzičního modulu se záporně nabitým porézním médiem. Adoptováno z (Schlumpberger et al. 2015) a přeloženo s povolením.

2.3.2. Vývoj desalinace deionizačním šokem

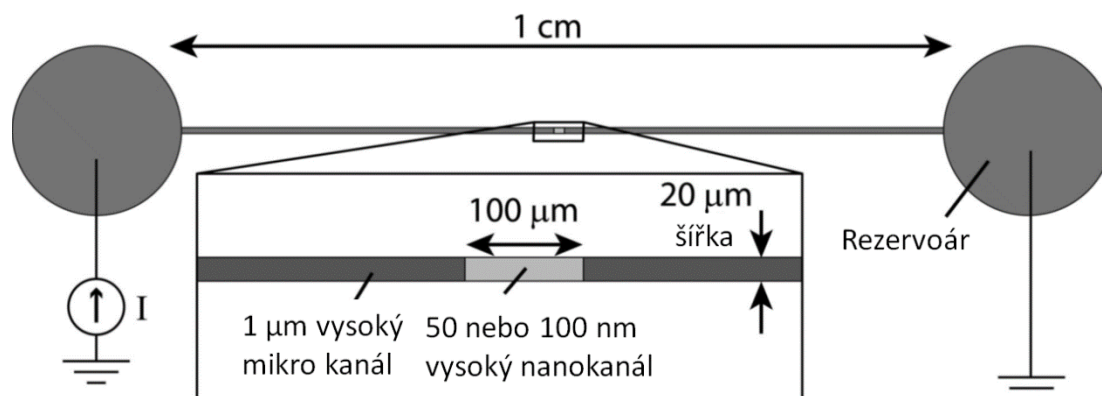
Vysvětlení deionizačního šoku poprvé provedli (Mani et al. 2009a; Zangle et al. 2009) matematickými modely a experimentálním ověřením dynamiky koncentrační polarizace na rozhraní mikro- a nanokanáľů, které kombinují vlastnosti mikro- a nanofluidních systémů. Systém dvou mikro-kanáľů se záporně nabitými stěnami byl naplněn elektrolytem a propojen též záporně nabitým nanokanáľem fungujícím jako iontově výměnný prvek, tedy prvek iniciující koncentrační polarizaci. Vedle statické koncentrační polarizace identifikovali v závislosti na Dukhinově čísle nano-kanáľu a pohyblivosti koiontů (v souvislosti s elektroosmotickou mobilitou) režim, kdy dochází k propagaci koncentrační polarizace směrem vně od iontově výměnného prvku, a to ve formě šokových vln na jedné straně ochuzených, na druhé straně iontově obohacených zón. Model vychází z odvození jednodimenzionální parciální diferenciální rovnice pro transport iontů systémem kanáľů s proměnnou výškou a vychází z následující rovnice:

$$\frac{\partial}{\partial t} c_i + \nabla(\vec{u}c_i + v_i z_i F \vec{E} c_i) = D_i \nabla^2 c_i \quad (2.9.)$$

Kde c_i , v_i , z_i a D_i jsou koncentrace, mobilita, valenční číslo a difuzní koeficient i -tého iontu, \vec{u} a \vec{E} rychlost a intenzita elektrického pole a F Faradayova konstanta.

Model predikuje transport iontů systémem kanáľů s nepřekrývajícími se i překrývajícími se elektrickými dvojrstvami s nábojem na stěně nano-kanáľů jako jediným fitovaným parametrem. Zjednodušeně řečeno, uvažuje vazbu koncentrační polarizace

s elektroosmotickým tokem i s tlakově hnaným tokem elektrolytu (Mani et al. 2009b; Zangle et al. 2009).

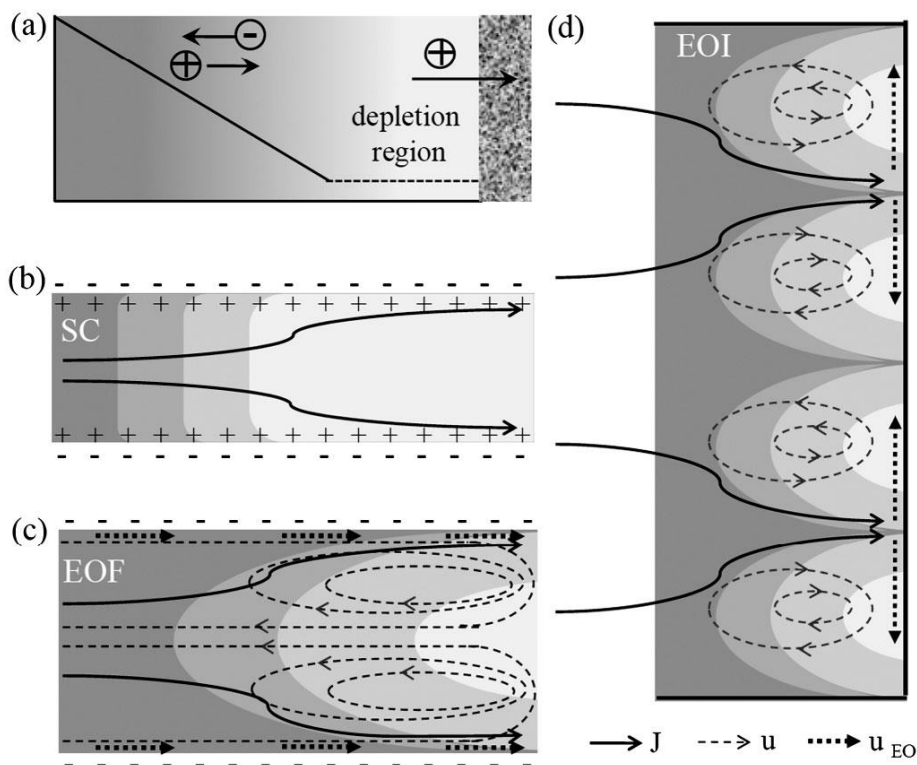


Obrázek 9: Schéma experimentálního mikro-nano-mikrokanálového systému (Zangle et al. 2009), přeloženo a otisknuto s povolením.

Na práci navázal Kim et al. (2010), který sestrojil mikrofluidní zařízení s účelem průběžné desalinace mořské vody na úroveň vody pitné pomocí koncentrační polarizace. Práce uvádí, že koncentrační šok šířící se od nanokanálového spoje odstraňoval jak soli, tak větší částice. Deionizovaný roztok byl poté odebírán z výstupního místa odděleného od zkoncentrovaného roztoku.

Tyto první experimenty demonstrovaly principy a využití deionizačního šoku pouze na jednokanálových mikroskopických systémech, které nebyly dobře škálovatelné do makroskopických měřítek. Mani a Bazant (2011) se ve své práci krátce na to zaměřili na rozšíření původních modelů z prací (Zangle et al. 2009; Mani et al. 2009a) na komplexní mikrostruktury. Povrchová vodivost (SC), která je výsledkem tzv. tangenciálního proudu v elektrických dvojrstvách (princip tzv. elektroosmózy druhého druhu), umožnila dle simulací propagaci deionizačních šoků i v síti povrchově nabitých kanálů porézní struktury (Mani a Bazant 2011; Mishchuk a Takhistov 1995; Čížek 2018). Na tomto základě zároveň navrhli první varianty zařízení, které využívalo deionizačních šoků v mikrostrukturách k desalinaci a purifikaci vody (Bazant et al. 2014; 2015). Vysvětlení k transportním procesům iontů, které jsou v přítomnosti koncentrační polarizace spojeny s průchodem nadlimitního proudu (OLC), vysvětlil ve své práci Dydek et al. (2011). Dle této práce převládá při vedení OLC v mikroskopických kanálech (okolo 1 µm a menších) povrchová vodivost, zatímco ve větších kanálech (v řádech desítek až stovek µm) dominuje elektroosmotický tok (EOF) projevující se dvěma proti sobě rotujícími víry (Obrázek 10c) vracejícími iontově obohacený roztok doprostřed kanálu, zatímco roztok obohacený je veden podél stěn kanálů [proces též zvaný elektrokonvekce (Nikonenko et al. 2010)]. Nam et al.

(2015) experimentálně potvrdil dominanci SC a EOF v závislosti na geometrii kanálů a ukázal přítomnost obou mechanismů současně.



Obrázek 10: Mechanismy vedení nadlimitního proudu v mikrokanálu. Rezervoár je vlevo, iontově výměnný prvek vpravo. (a) zobrazuje difuzní mezní vrstvu (čárkovaně), kde je proud veden (b) povrchovou vodivostí (SC), (c) elektroosmotickým tokem (EOF) a (d) prostřednictvím elektroosmotických nestabilit v kanálech nad $400 \mu\text{m}$ dle teorie (Dydek et al. 2011). Otisknuto s povolením.

Schlumpberger et al. (2015) zachytil v simulacích ještě blíže vlivy elektroosmotického toku na deionizovanou oblast v systému kanálů. Se zvyšující se aplikovaným proudem došlo ke zvyšování efektů elektroosmotického toku, což zároveň vedlo k zvyšování zisku vody (produkce deionizovaného roztoku), což je významné zjištění vzhledem k praktickému využití metody pro desalinaci (Conforti 2019).

První zmínky o samotném zařízení založeném na procesu nazvaném „šoková elektrodialýza“ (SED) se objevují v práci (Deng et al. 2013), kdy byl takzvaný „knoflíkový modul“ použit pro snížení koncentrace síranu měďnatého o čtyři řády. Na tom samém zařízení byla ukázána později schopnost SED purifikovat vodu kompletně, tedy filtrovat větší částice, separovat nabitě organické látky i desinfikovat (Deng et al. 2015) (schopnost mechanické filtrace se však na základě zkušeností zdá nežádoucí kvůli postupnému zanášení materiálu). Zkušenosti s knoflíkovým modulem a nové poznatky ohledně škálování procesu vedly tým profesora Bazanta na M.I.T. k vytvoření nového designu, který ověřil ve své již zmíněné práci Schlumpberger et al. (2015). Desalinační schopnost jednotky

byla pouze funkcí takzvaného „bezrozměrného proudu“ (2.10.), který hraje významnou roli v experimentální části této diplomové práce a bude dále vysvětlen v odstavci 4.2.

$$\tilde{I} = \frac{I}{zceQ} \quad (2.10.)$$

Kde \tilde{I} je bezrozměrný proud, I aplikovaný proud, z nábojové číslo (valence) kationtu, c molární koncentrace elektrolytu, e elementární náboj a Q vstupní průtok. V případě roztoku s jediným druhem kationtu a za předpokladu, že transport aniontů přes katexovou membránu je nulový, představuje jmenovatel v rovnici (2.10.) difuzí limitovaný proud definovaný mírou nucené konvekce kladných nosičů náboje (Alkhadra et al. 2020). Limitní proud pro více kationtů lze zapsat sumou všech přítomných kationtů:

$$I_{lim} = \sum_i z_i c_i F Q \quad (2.11.)$$

Kde index i odpovídá konkrétnímu kationtu v roztoku. V případě kombinace pozitivně nabitého porézního materiálu s anexovými membránami je proud limitován anionty, přičemž transport kationtů napříč aniontově výměnnými membránami je považován za nulový.

Bližší vývoj designu jednotek SED byl již popsána v mé bakalářské práci, kde je výše zmíněný novější design nazýván jednotkou II. generace (Čížek 2018). Design byl inspirací pro výzkum šokové elektrodialýzy i na TUL pod vedením mého vedoucího, doktora Jaromíra Marka, který byl u experimentů na M.I.T. přítomen.

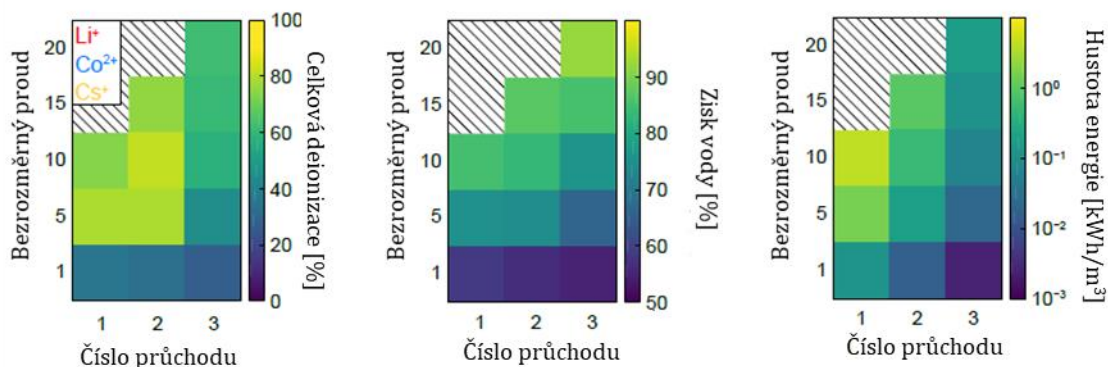
2.3.3. Shrnutí posledních prací na téma SED

Poslední výzkum ze skupiny prof. Bazanta sleduje iontově selektivní separaci zařízením SED (Conforti 2019). Zařízení uvedené v práci vychází z jednotky publikované v (Schlumpberger et al. 2015) a liší se zejména tloušťkou porézního materiálu (skleněné frity), která narostla na 8 mm z původních 2,7 mm. Jednotka prokázala schopnost selektivně odstranit hořčík ze směsi chloridu sodného a chloridu hořečnatého, tedy s nižšími energetickými nároky, než vyžaduje odstranění kationu sodíku. To bylo přisouzeno různé vzájemné iontové mobilitě iontů napříč ochuzenými a obohacenými zónami v režimu nadlimitního proudu. Práce zkoumala též schopnost SED separovat selektivně dvojmocné olovo z roztoku blízkého obsahem olova kontaminované kohoutkové vodě ve Flintu v Michiganu. Výsledky potvrzují vyšší procento odstranění divalentního Pb^{2+} než monovalentního Na^+ , ovšem průběh desalinační křivky při rostoucím bezrozměrném proudu se vlivem dosud nejasných efektů liší.

Conforti (2019) rovněž pozoroval významný a vzhledem k přítomnosti kyselého pufu ve feedu neočekávaný nárůst pH v odsoleném roztoku při aplikaci proudů několikanásobně vyšších, než byl proud limitní. Disociace vody v režimu nadlimitního proudu produkovala v aparátu zřejmě hydroxylové ionty, které zároveň zřejmě mohou za snížení proudové účinnosti zařízení, neboť přejímají roli nosiče náboje. Zároveň označil za zdroj snižování proudové účinnosti i ionty H^+ procházející od anod ke katodě, jejichž efekt může být dle Confortiho potlačen pufrováním anodového roztoku kyselinou citronovou.

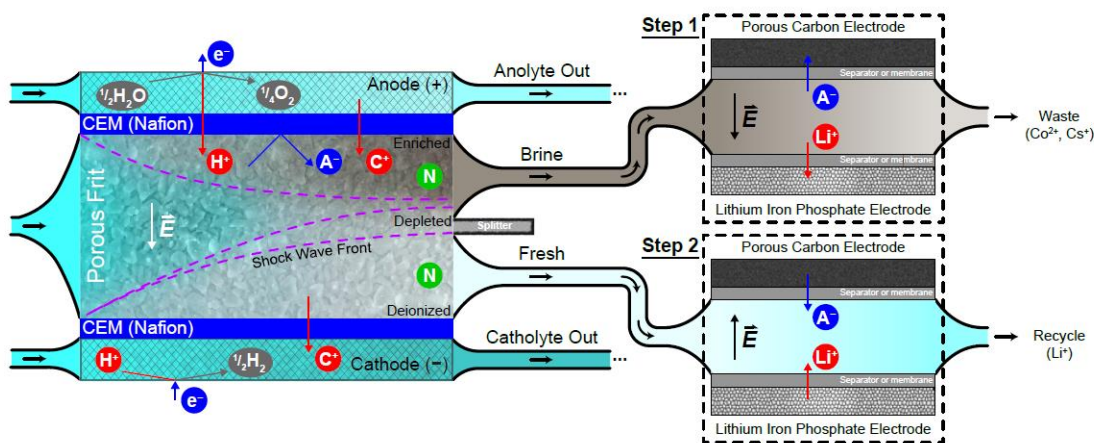
V další publikované práci Alkhadra et al. (2019) studoval schopnosti velmi podobného zařízení (avšak s tloušťkou frity 10 mm) selektivně akumulovat radionuklidy z kontaminované odpadní vody obsahující kyselinu boritou, cesné ionty Cs^+ , kobaltnaté ionty Co^{2+} a lithné ionty Li^+ . Experimenty potvrzují odstranění kobaltnatých, cesných i lithných iontů z roztoku s nízkou energetickou náročností díky zachování kyseliny borité v roztoku, přičemž procento odstranění divalenčních iontů opět převyšuje ionty monovalenční. Projevují se zde i další trendy pozorované i v předchozích pracích. Nárůst deionizace se zvyšujícím se bezrozměrným proudem se zastavuje kolem středních hodnot bezrozměrného proudu (mezi 1 a 20) přičemž procentuální zisk čisté vody vzhledem k feedu s bezrozměrným proudem díky elektroosmotickému toku roste až nad 90 %.

Pro snížení energetické spotřeby, která roste kvadraticky se zvyšujícím se proudem, byl v práci poprvé testován systém vícestupňového čištění pomocí SED. Ve třech stupních byl vyprodukovaný diluát opět jako vstupní roztok vrácen do zařízení pro opětovnou deionizaci s pětinasobným poklesem koncentrace v druhém a pětadvacetinasobným poklesem koncentrace ve třetím kroku. Druhý a třetí krok přitom spotřebovaly mnohem méně energie než krok první, což je významné zjištění poskytující SED výhodu například proti elektrodialýze, kde je příliš snižující se koncentrace vstupního roztoku spjata s nárůstem spotřebované energie Alkhadra et al. (2019). Energetická spotřeba se obecně pohybuje v tomto třífázovém procesu mezi 1,76 a 4,8 kWh/m³.



Obrázek 11: Dvoudimenzionální grafy zobrazující procento deionizace (vlevo), výtěžek deionizované vody (uprostřed) a hustotu energie (vpravo) v závislosti na bezrozměrném proudu pro každý ze tří stupňů čištění (Alkhadra et al. 2019). Přeloženo a otisknuto s povolením.

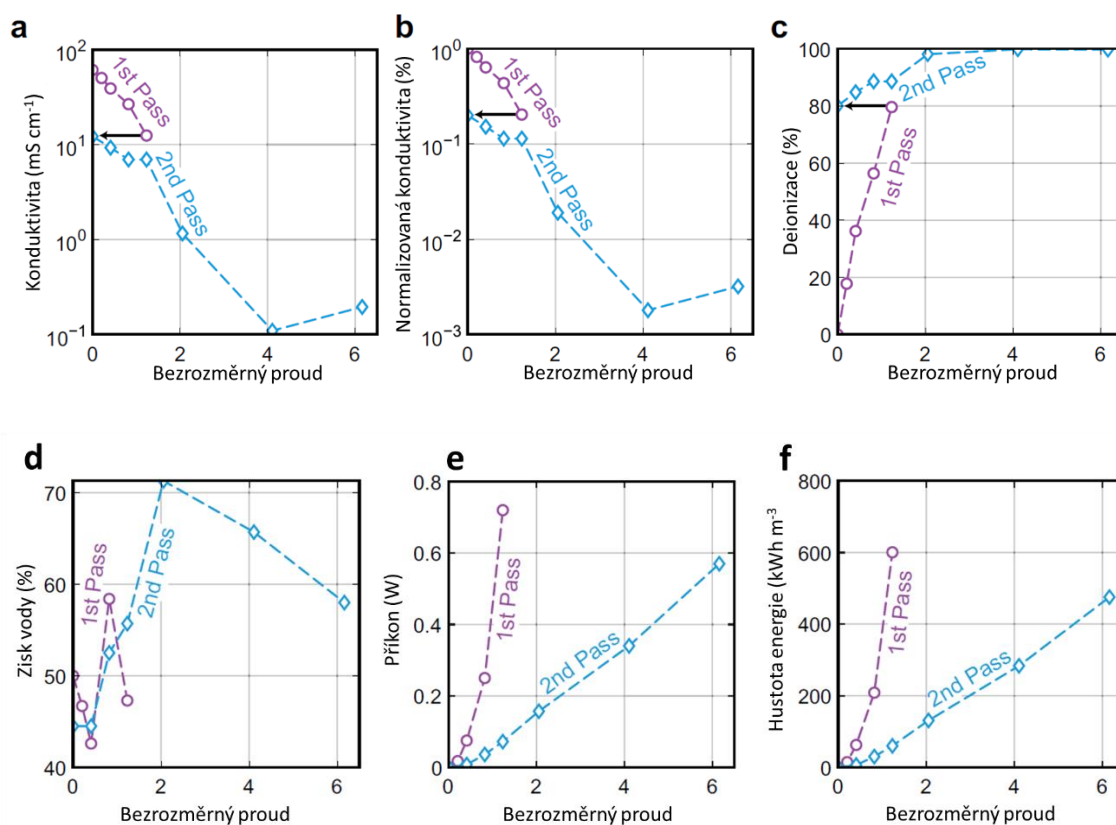
V neposlední řadě Alkhadra et al. (2019) uvažuje využití SED v systému pro recyklaci lithia z odpadní vody z nukleárních reaktorů. Navrhuje spojení SED s kapacitní deionizací (CDI). SED v prvním kroku provede zkoncentrování lithia, které bude ve formě koncentrátu převedeno do CDI se schopností selektivně navázat lithné ionty do vhodně zvolených interkalačních elektrod a zachycovat elektrostaticky anionty do porézních uhlíkových elektrod. V druhém kroku pak budou ionty uvolněny reverzací elektrického pole do deionizovaného roztoku zároveň vyprodukovaného zařízením SED (Obrázek 12).



Obrázek 12: Schéma procesu intenzifikace SED pomocí CDI k recyklaci Li^+ ve dvou krocích (Alkhadra et al. 2019). Otisknuto s povolením.

V posledním článku Bazantovy skupiny z M.I.T. diskutuje Alkhadra et al. (2020) využití SED pro desalinaci mořské vody v malém měřítku (do $25 \text{ m}^3/\text{den}$ v dlouhodobém horizontu), coby decentralizovaný zdroj čerstvé, pitné vody v průmyslových zařízeních, zdravotnictví, akademických institucích či například v odlehlých komunitách nebo regionech postižených přírodní katastrofou, které se ocitnou bez přístupu k pitné vodě. Zatímco předchozí experimenty uvažovaly desalinaci jen v rámci koncentrace vstupních roztoků od cca

1 do 100 mM a jeden druh iontu na polaritu náboje (tedy jeden kation a jeden anion), tato práce studuje desalinaci mořské vody, simulované roztokem iontů Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Cl^- a SO_4^{2-} o celkové koncentraci ~ 37 g/l. Desalinační schopnost byla testována ve dvou krocích: V prvním byla konduktivita vstupní „mořské vody“ zredukována o téměř 80 % při bezrozměrném proudu do 1,2 (tedy v režimu podlimitního a lehce nadlimitního proudu) a v druhém potom nad celkových 99 % při bezrozměrném proudu 4,1, čímž došlo ke snížení celkové koncentrace rozpuštěných látek pod horní limit pro pitnou vodu. Zajímavé je rovněž zhodnocení selektivity iontů. Hořčnaté ionty byly dle předpokladu odstraněny snáze než ionty monovalentní, avšak ionty vápenaté nikoliv. To vysvětluje Alkhadra et al. (2020) pravděpodobnou reakcí Ca^{2+} například s karbonáty za vzniku neutrálních sloučenin, které zůstávají neodstraněny (zatímco hořčnaté ionty nemají v daných podmínkách vzhledem k pH s čím reagovat). Energetická náročnost SED v této studii zůstává vysoká, dosahující stovek kWh/m³. Pokles energetické náročnosti v druhém desalinačním kroku napovídá vhodnost SED pro zředěnější roztoky, než je mořská voda.



Obrázek 13: Analýza desalinačního výkonu, zisku vody (water recovery) a energetických nároků zařízení SED při desalinaci uměle připravené mořské vody ve dvou krocích (první – 1st pass a druhý – 2nd pass) (Alkhadra et al. 2020). Přeloženo a otisknuto s povolením.

2.3.4. Aplikace a perspektiva

Studie zmíněné výše zkoumali některé potenciální možnosti využití šokové elektrodiálýzy v oblastech, kde zatím neexistuje uspokojivé řešení:

- Selektivní odstranění radioaktivních a jiných nežádoucích látek iontového charakteru odpadních vod
- Selektivní zachycení cenných látek pro následnou recyklaci
- Desalinace v malém měřítku pro lokální dodávku čerstvé pitné či deionizované vody

V porovnání se současně používanými technologiemi zejména v oblasti desalinace, jako je RO nebo ED, není zatím SED konkurence schopna. Ačkoliv jsou energetické nároky pro praktické využití zatím příliš vysoké, je nutné podotknout, že zařízení použité ve studiích je víceméně prvním fungujícím konceptem této technologie s obrovským prostorem pro optimalizaci, která povede ke snížení provozních nákladů. Mezi kroky vedoucí k zvýšení efektivity a úspornosti zařízení patří (Alkhadra et al. 2020):

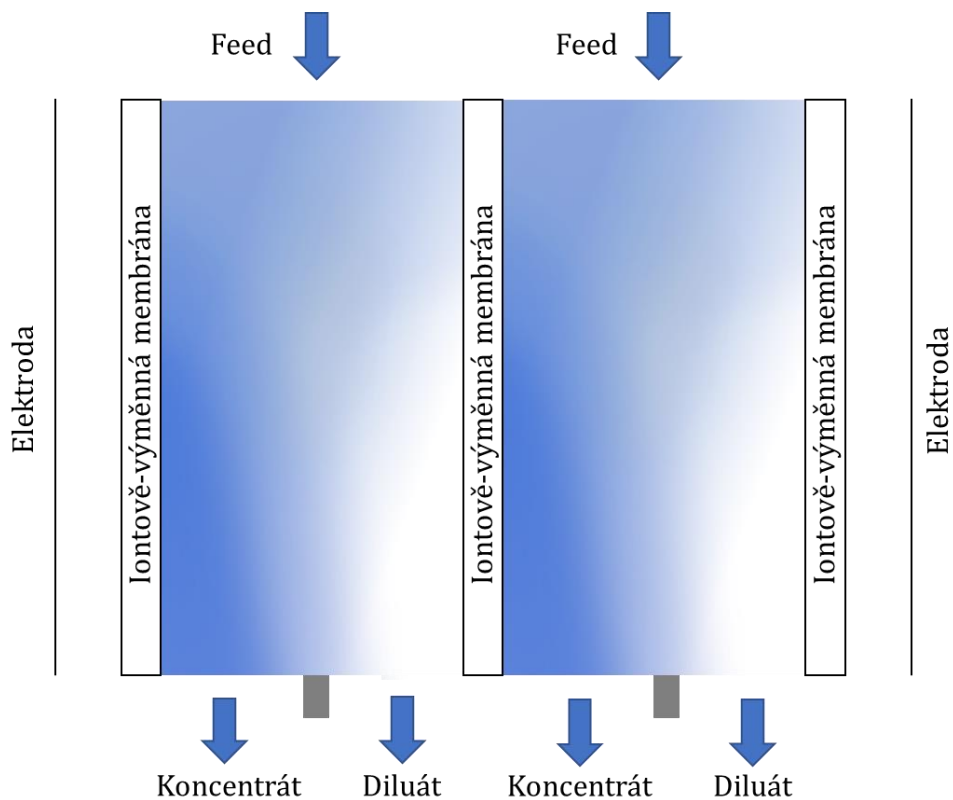
- Zvýšení délky toku roztoku porézním médiem, tedy i vzdálenosti, na které dochází k propagaci deionizačního šoku, což teoreticky sníží bezrozměrný proud potřebný pro stejný stupeň deionizace
- Rozšíření porézního média, tedy zvýšení průřezové plochy, která je v kontaktu s membránami (tedy zvětšení aktivní plochy membrán), což zvýší průtok
- Sériové uspořádání několika totožných jednotek v jednom velkém celku pro několikasupňové čištění ve vsádkovém režimu.

Tato diplomová práce je dalším krokem v optimalizaci této technologie. Věnuje se ověření škálovatelnosti SED do větších rozměrů (včetně postižení některých optimalizačních metod uvedených výše), což je vlastnost nutná pro úspěšné zavedení každé technologie do praxe a dosud, vzhledem k ranému stádiu vývoje, ve kterém se SED nachází, nebyla testována. Zároveň bylo v práci poprvé testováno vícekomorové uspořádání jednotky SED po vzoru klasické elektrodialýzy.

2.3.5. Vícekomorové uspořádání

V rámci zvýšení provozní kapacity jednotky a snížení energetických nároků se v klasické elektrodialýze používá několik desítek až stovek desalinačních a koncentračních komor, které jsou vytvořeny vzhledem k nátoku paralelně řazenými membránovými páry. Podobné uspořádání může být uvažováno i v SED, ovšem s jistými rozdíly. Na rozdíl od ED nebude v SED docházet ke střídání diluátových a koncentrátových komor, protože k separaci dochází vytvořením koncentračních zón v rámci jedné komory (uvnitř porézního média). Porézní média jsou tedy oddělena membránou stejného typu (nebo jiným iontově výměnným prvkem, například fritou s kónickými póry). Díky tomu se mohou ustavit koncentrační zóny ve stejném směru jako v případě jednoho média (Obrázek 14). Protože jsou média umístěná paralelně vůči vtoku vstupního roztoku ale sériově vůči procházejícímu proudu, mělo by s násobným zvyšováním počtu desalinačních komor

docházet přímo úměrně k nárůstu množství upravovaného vstupního roztoku při zachování konstantního proudu, pokud má být zachován konstantní stupeň desalinace. Toto škálování bude samozřejmě probíhat na úkol rostoucího napětí díky dodatečnému elektrickému odporu každé další komory a membrány.



Obrázek 14: Schéma dvoukomorové šokově-elektrodialyzní jednotky

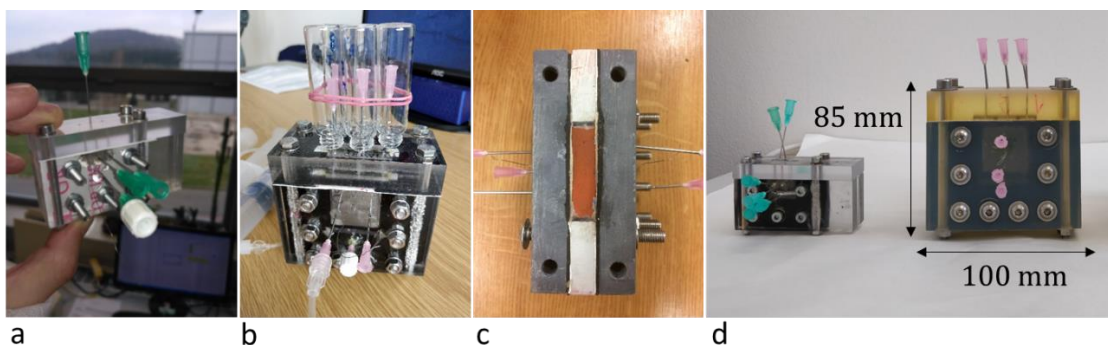
3. Experimentální část

3.1. Úvod

3.1.1. Jednotky předchozích generací

První jednotky SED postavené týmem Jaromíra Marka na TUL vychází z designu zveřejněném v (Schlumpberger et al. 2015). Prvotní práce byly snahou o replikaci modulu a ověření jeho fungování motivované myšlenkou následného škálování do větších měřítek. Toto ověření ovšem nebylo zcela úspěšné. Jednotku bylo velmi obtížné utěsnit a sběr produktů stejně jako celou manipulaci s jednotkou značně komplikovaly velmi malé rozměry jednotlivých komponent, především porézního materiálu s tloušťkou pouhých 2,7 mm. I tak se však podařilo v jednotce vyzkoušet více porézních materiálů včetně běžné žáruvzdorné tvarovky, která svou (i když omezenou) funkčností demonstrovala možnosti využití i jiných porézních materiálů.

Obtížná práce s jednotkou takto malých rozměrů byla motivací k vytvoření většího modulu. Rozměry narostly ve všech dimenzích na dvojnásobek, tloušťka porézního media se zvedla na 10 mm a aktivní plocha membrán, na které jsou membrány v kontaktu s médiem, vzrostla na osminásobek. V rámci své bakalářské práce jsem se s použitím této jednotky zaměřil na optimalizaci porézních materiálů pro SED (Čížek 2018). Bylo zjištěno několik důležitých vlastností materiálů, mezi které patří dostupnost, snadná opracovatelnost do potřebného tvaru a rozměrů, mechanická odolnost i odolnost vůči erozi. Ani toto škálování však nevedlo k uspokojivým výsledkům, přičemž největším problémem zůstal problematický odběr produktů, jak ve své bakalářské práci popsal Jakub Kosina (Kosina 2018).



Obrázek 15: První jednotky postavené na TUL. (a) jednotka II. generace postavena dle (Schlumpberger et al. 2015), (b) jednotka III. generace, (c) jednotka III. generace shora s odhalenou výstupní hranou porézního média, bez rozdělovače, (d) srovnání jednotek II. a III. generace.

Nově nabitě znalosti a zkušenosti se stavbou a provozováním jednotek II. a III. generace byly využity při stavbě nových generací jednotek (pro přehlednost označených jako IV. a V. generací, viz dále) ve spolupráci s firmami MemBrain s.r.o. a MEGA a.s. Design těchto zařízení se značně proměnil a změny budou popsány u jednotlivých komponent.

3.2. Sestavení jednotky IV. a V. generace

Následující popis platí pro jednodukomorové jednotky IV. generace i víceukomorovou jednotku IV. generace, pokud není řečeno jinak. Aby mohla být víceukomorová jednotka sestavena, bylo nutné uskutečnit několik designových změn zejména na rámu porézního média (viz níže). Tyto změny byly implementovány při výrobě nové jednotky (nikoliv provedeny na jednotce původní), a v práci pro přehlednost proto nazývám tuto jednotku jednotkou V. generace, ačkoliv vzhledem k zadání ji lze vnímat jako jednotku IV. generace, neboť změny nejsou zásadní. V rámci práce byly tedy experimenty prováděny na celkem třech jednotkách: dvou totožných jednotkách IV. generace (osazených odlišným porézním materiálem) a třetí, víceukomorové jednotce IV. generace (tedy jednotce V. generace).

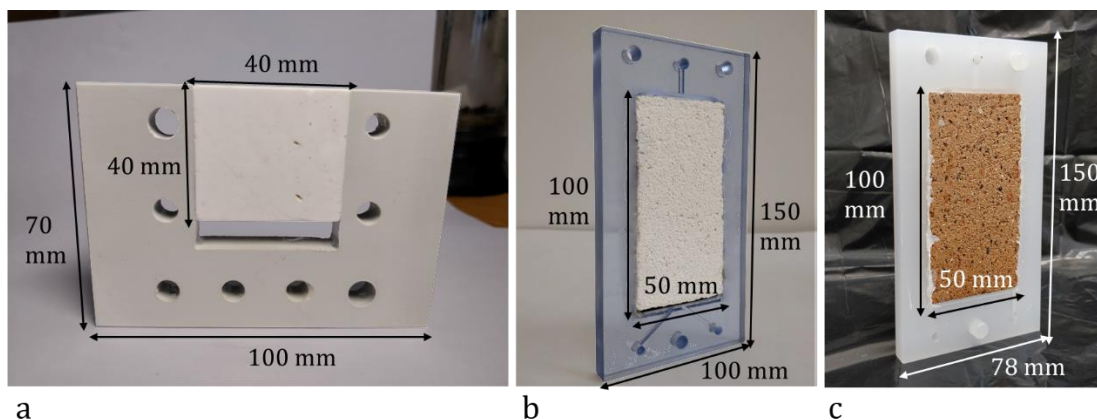
3.2.1. Kostra jednotky

Kostra jednodukomorové jednotky byla složena z 5 komponent – dvou hliníkových vyztužovacích desek o rozměrech 150 x 100 x 10 mm z vnější části modulu, dvou 150 x 100 x 25 mm velkých stahovacích desek s elektrodovými komorami a centrálního rámu pro porézní médium s vnějšími rozměry 150 x 100 x 10 mm (150 x 78 x 10 mm v případě V. generace). Desky elektrodových komor i rám pro porézní médium byly vyrobeny přesně na míru z fotopolymeru (IV. gen.) nebo polypropylenu (V. gen.) společností Membrain s.r.o. Jednotku drží po hromadě jedenáct šroubů o průměru 6 mm.

Desky s elektrodovými komorami poskytují úložný prostor pro elektrody a jejich vedení ven z jednotky. Elektroda byla zapuštěna do desky, tak aby mezi membránou a elektrodou vznikl dostatek prostoru pro oplach membrány a elektrody elektrolytem, který byl do komory přiveden i odveden kanály z boku stahovací desky. Elektrodové komory byly vyplněny plastovou mřížkou pro zajištění kontaktu membrán s porézním médiem. Odchlípení membrány od porézního média vlivem tlaku ze strany roztoku v médiu způsobovalo v minulosti problémy s funkčností (Čížek 2018).

Rám na porézní médium tvořící srdce jednotky šokové elektrodialýzy byl významně přepracován. Zatímco v předchozích jednotkách byl rám ve tvaru písmene U a rozdělovač nasedal na odhalenou hranu porézního média jako samostatná komponenta (Obrázek 16), zde je rozdělovač integrován do rámu na porézní médium. Rám je tedy uzavřen ze všech stran. Roztok je přiváděn shora kanálkem, který prostupuje celou jednotku. V horní části rámu je proto ponecháno místo pro rozvod elektrolytu na celou vstupní plochu média. Rozdělovačem je na spodní straně 3 mm silná přepážka umístěná uprostřed, podél výtokové hrany média (ve směru osy y na Obrázek 17). Na obou stranách rozdělovače tak vzniká prostor pro kolekci produktů, které jsou svedeny oddělenými kanály směrem k výstupům na spodní části jednotky. Rám je v jednotce uchycen pomocí stahovacích šroubů, které jím

prochází (jednotka IV. generace) nebo přes plastové kolíčky, kdy šrouby rám májí (V. generace). Tato změna mezi IV. a V. generací byla zavedena kvůli snazšímu servisu a složení jednotky a také eliminaci parazitních proud (více v části 4.3.1). V jednotce V. generace byly použity dva shodné rámy označené jako rám 1 a rám 2, které jsou v jednotce umístěny přímo vedle sebe, pouze odděleny membránou. Roztok diluátu i koncentrátu je svedený sběrnými kanálky z obou médií do jednoho společného kanálku pro odvod produktů pro každý z produktů.



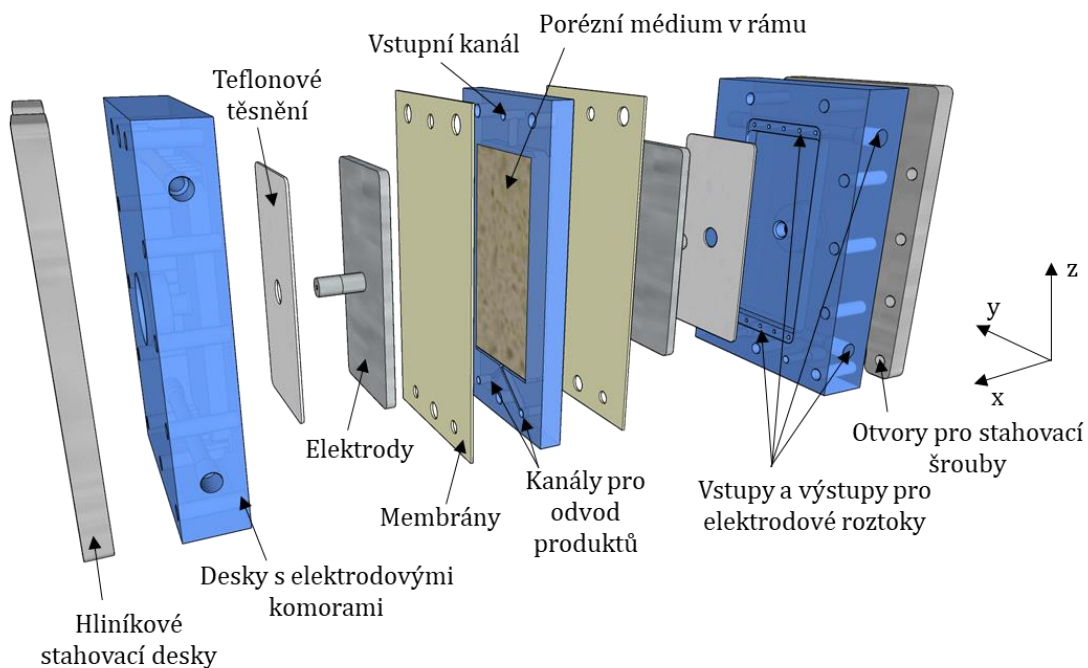
Obrázek 16: Srovnání rámu na porézní médium pro jednotku III. generace (a), IV. generace (b) a V. generace (c).

3.2.2. Elektrody

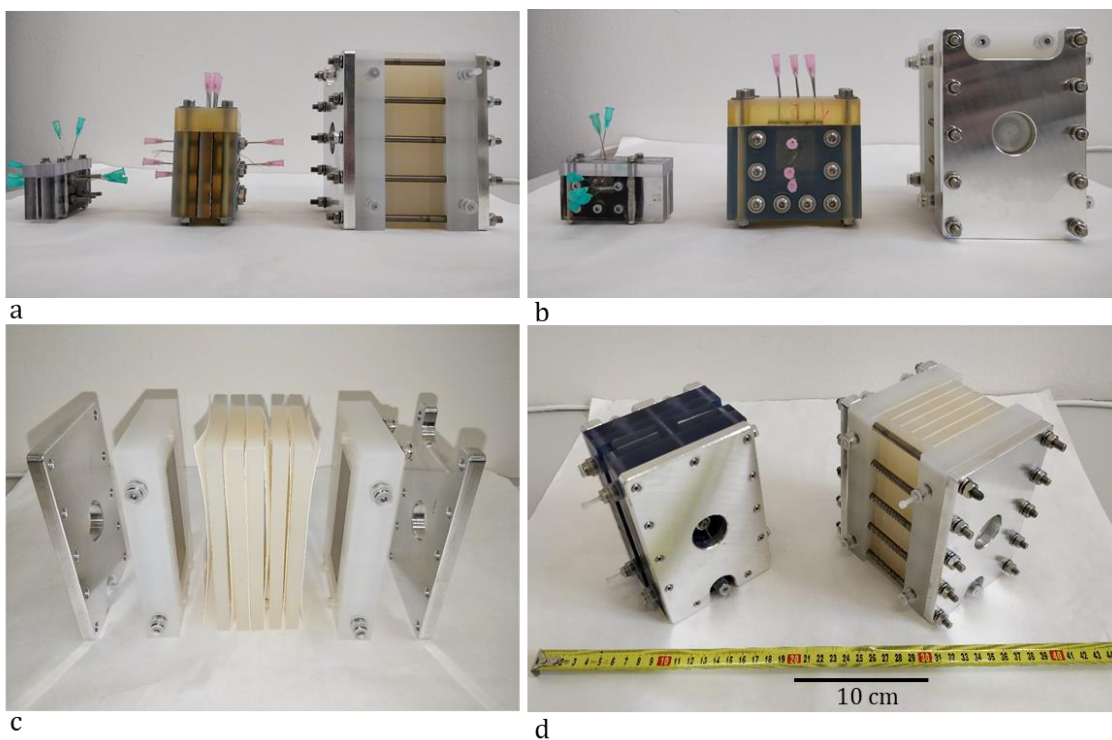
Na rozdíl od platinových mřížek v modulech II. a III. generace, elektrody v současných jednotkách tvoří poplatinované kovové desky o rozměrech 100 x 50 x 5 mm s vývody. Ty byly uloženy na teflonové těsnění do připravených elektrodových komor a vyvedeny skrz otvory v komorách ven z jednotky a prodlouženy titanovými drátky o průměru 0,25 mm pro připojení ke zdroji elektrického napětí.

3.2.3. Membrány

Aniontově a kationtově výměnné membrány Ralex® AMPES a CMPES byly vyrobeny v přesných rozměrech firmou MEGA a.s. Ačkoliv funkční plochou membrán je jen oblast v kontaktu s médiem, membrány svou plochou pokryly z obou stran celou plochu rámu na porézní médium, respektive bočních desek s elektrodovými komorami, pro omezení netěsností mezi elektrodovými komorami a porézním médiem, které musí být fyzicky odděleny. V případě dvoukomorového sestavení byly použity membrány 3 – dvě standardně oddělující elektrodové komory a porézní médium a třetí oddělující od sebe dvě porézní média. Pro měření v potenciostatickém režimu byly použity kationtově výměnné membrány. Měření na jednotkách IV. generace v galvanostatickém režimu bylo provedeno s aniontově výměnnými membránami a na jednotce V. generace s kationtově výměnnými membránami (shrnutí viz Tabulka 1).



Obrázek 17: Model jednotky IV. generace. V. generace se liší rozměry a uchycením rámu na porézní médium, kterým neprochází stahovací šrouby, ale je uchyceno polypropylenovými kolíčky.



Obrázek 18: Srovnání jednotek II., III., IV. a V. generace. Na (a), (b) je jednotka II. generace vlevo, jednotka III. generace uprostřed, jednotka V. generace vpravo. (c) rozložená jednotka V. generace s pěti komorami (rámy na porézní médium). (d) jednotka IV. Generace vlevo a vícekomorová jednotka V. generace vpravo.

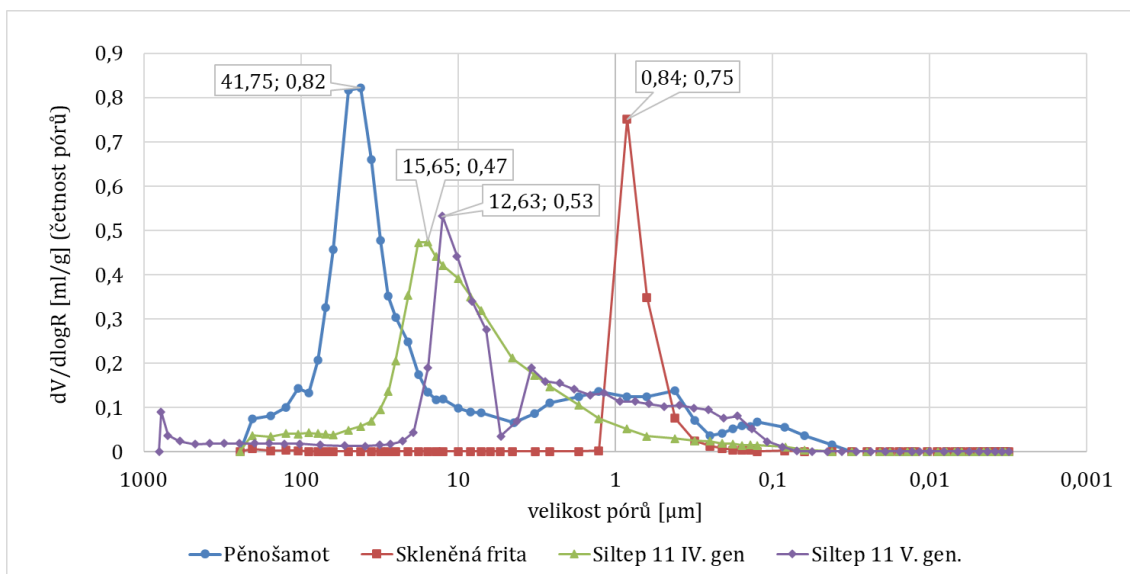
3.2.4. Porézní materiály

Na základě zkušeností z předchozí práce byly pro porézní médium vybrány opět keramické materiály, zejména kvůli mechanické odolnosti a chemickému složení.

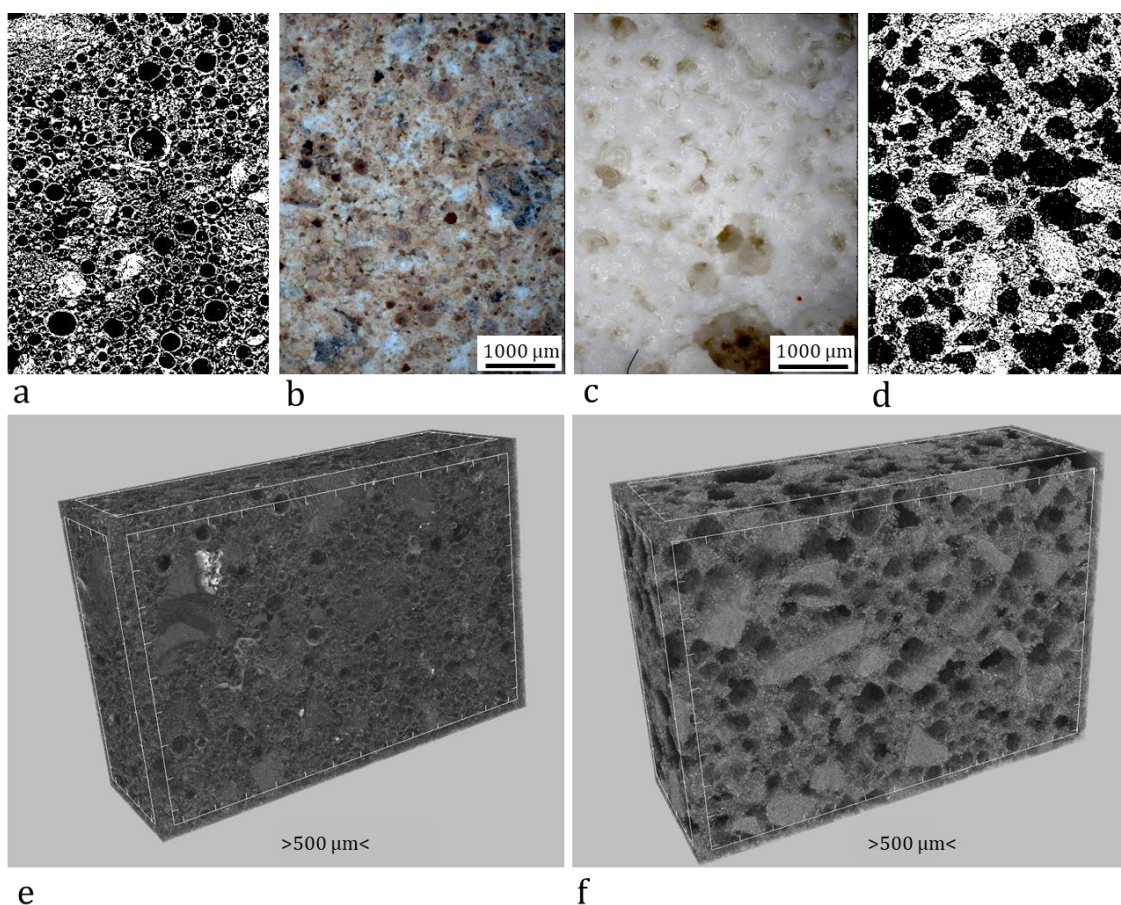
Prvním materiálem je žáruvzdorná keramika Siltep 11 složená z oxidu křemičitého SiO_2 (55 %), oxidu hlinitého Al_2O_3 (35 %), a dalších oxidů (10 %) s otevřenou porozitou 51 % a typickou velikostí pórů kolem 15,6 μm (Obrázek 19). Siltep 11 byl použit v experimentech v galvanostatickém režimu (modul IV. generace) i později v modulu V. generace v potenciostatickém režimu a vícekomorovém uspořádání. Tyto materiály pro IV. a V. gen. se však nepatrně liší. Dle výrobce obsahuje Siltep 11 použitý v modulu IV. generace jinou vylehčovací složku než materiál použitý v (vícekomorové) jednotce V. generace. Ostatní složky ani jejich poměry se neliší a porozita i velikost pórů je velmi podobná, jak je vidět z grafu na Obrázek 19.

Druhým materiálem je Pěnošamot 155 (pěnění šamotová hmota), složen z 68 % z oxidu hlinitého Al_2O_3 , z 28 % z oxidu křemičitého SiO_2 a z dalších oxidů (4 %) s otevřenou porozitou 63 % a typickou velikostí pórů $\sim 42 \mu\text{m}$ (Obrázek 19).

Oba materiály byly dodány společností Silike keramika s.r.o, opracovány řeznými a brusnými nástroji do požadovaného tvaru. Jiné úpravy na materiálu nebyly provedeny. Každé připravené médium bylo důkladně propláchnuto destilovanou vodou, následně zasazeno do svého rámu a boční styčné plochy utěsněny použitím silikonového tmelu. Před osazením jednotky byly porézní materiály v rámech uchovávány v destilované vodě. Měření porozity a velikosti pórů bylo provedeno rtuťovou porozimetrií (porozimetr Micromeritics AutoPore IV 9500 na VŠCHT Praha a Micromeritics IV 9510 společnosti Unicre výzkumně vzdělávací centrum a.s., Ústí nad Labem.).



Obrázek 19: Frekvenční křivka pórů pěnošamotu, Siltepu 11 použitým v IV. a V. generaci jednotky a původně použité skleněné frity v II. generaci SED jednotky.



Obrázek 20: Snímky porézních materiálů. (a), (b), (e) je Siltep 11 použitý v jednotce V. generace, (c), (d), (f) pěnošamot. Snímky (b),(c) byly pořízeny optickým mikroskopem Axio Imager.M2 při 25x zvětšen na KMT TULÍ. Černobílé snímky byly pořízeny rentgenovým mikrotomografem SkyScan 1272 na CXI TUL. Snímky (e), (f) jsou digitální rekonstrukcí struktury Siltepu 11 a pěnošamotu, kdy čelní, největší plocha odpovídá velikosti plochy na obrázcích (a), (d).

Jednotka	Značení jednotky	Porézní materiál	Použité membrány
IV. generace	M.IV.1	Siltep 11	Katexové (potenciostat.) Anexové (galvanostat.)
IV. generace	M.IV.2	Pěnošamot	Anexové
V. generace	M.V	Siltep 11	Katexové

Tabulka 1: Shrnutí použitých jednotek a osazení porézními materiály

3.3. Provoz zařízení

3.3.1. Průběh měření

Na začátku každého experimentu byla nejprve spuštěna oběhová čerpadla a skrz jednotku byl 5-10 minut čerpán elektrolyt pro zaplnění porézního média a vypláchnutí zbytků destilované vody, která se do modulu napustila ve skladovací lázni. Toto uspíšilo počáteční stabilizaci napětí. Po připojení zdroje napětí a nastavení požadovaného konstantního bylo započato odebírání vzorků produktů do dvou samostatných kádinek. Elektrolyt vytékající z elektrodových komor byl sbírán do jedné společné kádinky či dvou samostatných a nebyl recyklován. Po dobu zhruba dvou až pěti hodin bylo odebráno několik vzorků v co nejkratších časových intervalech pro zaznamenání změn v odsolení v průběhu času. Po ukončení experimentu byla jednotka opět uložena do lázně s obměněnou destilovanou vodou.

V případě jednotky V. generace byly nejprve testovány oba rámy s porézním materiálem (rám 1 a rám 2) zvlášť (v jednodukomorovém uspořádání) a až poté současně (ve dvouukomorovém uspořádání).

3.3.2. Elektrické zdroje a režimy provozu

Jednotka byla připojena ke stabilizovanému zdroji stejnosměrného napětí ZHAOXIN KXN-12010D nebo KXN-2005D. Pouze jednotka IV. generace s původním porézním materiálem Siltep 11 byla provozována potenciostatickým režimu. Jednotka IV. generace osazena Siltepem 11 i pěnošamotem a jednotka V. generace byla provozována v režimu galvanostatickým, kdy byl nastaven na zdroji konstantní proud pro dosažení požadovaného bezrozměrného proudu při daném průtoku a koncentraci elektrolytu dle vztahu (2.10.).

3.3.3. Elektrolyty, pohon a odběr roztoků

Roztoky byly připraven rozpuštěním (1,42 ± 0,01) g a (14,2 ± 0,1) g Na₂SO₄ a (0,59 ± 0,01) g NaCl na každý litr deionizované vody pro získání 10 mM a 100 mM elektrolytů. Zásobní roztok byl čerpán ze zásobní nádrže pomocí peristaltických čerpadel Watson Marlow 205S, Kouřil PCD 61.4 či PCD 82S pro vstup do porézního média a Watson Marlow 205S pro elektrodové roztoky polyuretanovým vedením, které bylo do jednotky zapojeno nástrčnými

spojkami do třech oddělených vstupů (jeden pro porézní medium, dva pro elektrodové roztoky). Aby bylo zajištěno kompletní zaplnění elektrodových komor, byl roztok do komor pumpován zespodu a vyveden hadičkami připojenými k horním výstupům. Vstupní upravovaný roztok byl do porézního média pumpován shora a produkty odebírány ve spodní části.

Při testování jednotek IV. generace byly vzorky produktů byly odebírány samovolným výtokem z výstupů prodloužených hadičkami nebo pomocí dvou injektomatů SyringePump NE-1000 nastavených na zpětný chod a specifický poměr rychlosti odběru diluátu a koncentrátu. Po zaplnění injekční stříkačky byly injektomaty odpojeny, stříkačky vyměněny za prázdné. Tento proces zabral asi 10 sekund, přičemž se zdroje napětí ani čerpadlem pro vstupní roztok nebylo manipulováno. Produkty z jednotky V. generace byly odebírány v poměru rychlostí odběru 1:1 pomocí dvoukanálového peristaltického čerpadla Kouřil PCD 61.4. Objemový průtok na vstupním čerpadle byl při odběru injektomaty i peristaltickými čerpadly nastaven na minimálně dvojnásobek celkové rychlosti odběru v ml/min, aby bylo zajištěno stálé zaplnění celé komory.

Průtok při provozu jednotky IV. generace v potenciostatickém režimu a při samovolném výtoku produktů byl nastaven na 30 RPM, což odpovídá zhruba 6 ml/min. Při odběru produktů injektomaty byl nastaven vstupní průtok dle rychlosti odběru. V galvanostatickém režimu jednotky IV. generace byl vstupní průtok nastaven na 2,4 či 4,8 ml/min a 7,4, 9,6 nebo 17,2 ml/min pro každý z elektrodových roztoků. Pro jednotku V. generace (rám 1 i rám 2) byl vstupní průtok nastaven na 1,45 ml/min (7 promile na PCD 82S), odběr produktů na 0,64 ml/min každý (4 promile na PCD 61.4) a pro každou z elektrodových komor 5,1 ml/min (27 RPM na Watson Marlow 205S). Ve dvoukomorové jednotce V. generace byl vstupní průtok nastaven na 2,3, 2,9, 3,1 či 4,3 ml/min (12, 14, 15 či 21 promile na PCD 82S), odběr každého z produktů úměrně na 1, 1,3 (pro vstup 2,9 i 3,1) a 2 ml/min (6, 8, 12 promile) a pro každou z elektrodových komor 10,2, 10,4 či 17,2 ml/min (54, 55 či 90 RPM na Watson Marlow 205S).

3.3.4. Měřicí technika a software

Produkty a elektrodové roztoky byly charakterizovány měřením objemu, konduktivity pomocí konduktometru WTW Cond 3310 se sondou WTW TetraCon 25 a pH pomocí pH metru WTW pH 3310 se sondou SenTix®41.

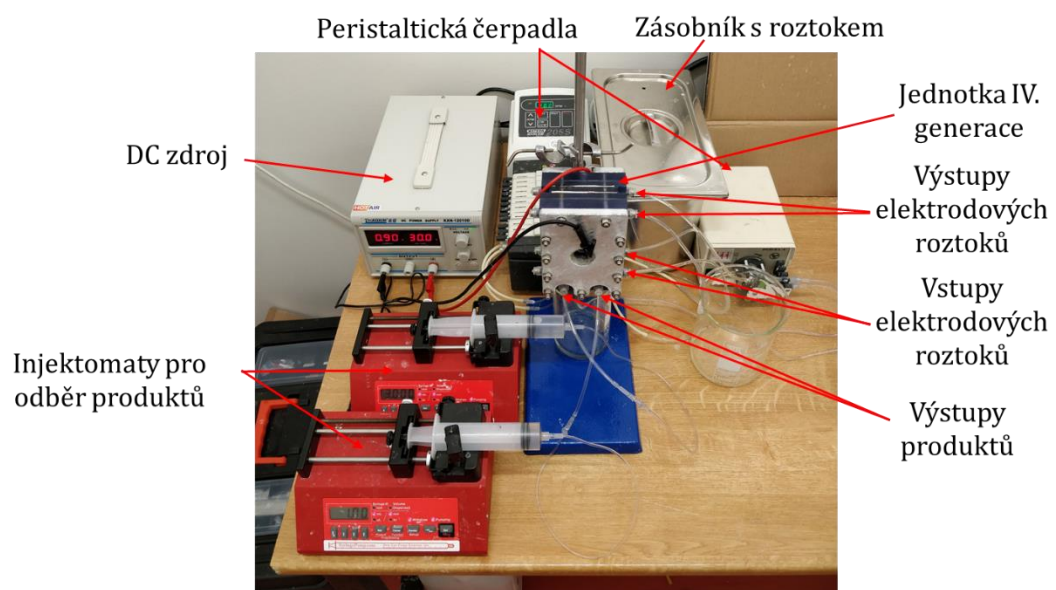
Schopnost desalinace (deionizační faktor) v % byla vypočtena z poklesu konduktivity diluátu vůči vstupnímu roztoku jako:

$$D = \frac{1-\kappa}{\kappa_0} \times 100 \% \quad (3.1.)$$

Kde κ je konduktivita diluátu a κ_0 konduktivita feedu.

Zisk vody v % (v angličtině water recovery) byl počítán jako poměr objemového výtoku diluátu Q_D vůči objemovému vtoku vstupního roztoku Q :

$$WR = \frac{Q_D}{Q} \times 100 \% \quad (3.2.)$$



Obrázek 21: Aparatura pro testování jednotky IV. generace

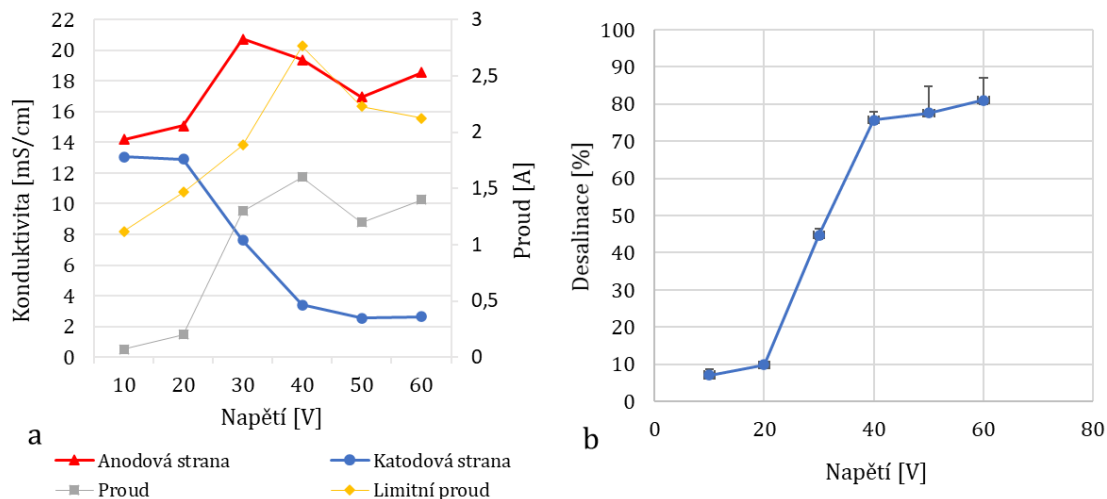
4. Výsledky a diskuse

Pro přehlednost je následující kapitola rozdělena do 3 podkapitol. První podkapitola se věnuje provozu jednokomorové jednotky IV. generace osazené porézním materiálem Siltep 11 (M.IV.1) v potenciostatickém režimu, tedy režimu konstantního napětí. Druhá podkapitola se věnuje jednokomorové jednotce IV. generace i V. generace osazené Siltepem 11 a pěnošamotem (viz Tabulka 1) a dvoukomorovému uspořádání jednotky V. generace (2x Siltep 11) a porovnává jejich funkce v galvanostatickém režimu. Třetí podkapitola shrnuje výsledky a diskutuje volbu porézních materiálů, design jednotky a vyhlídky do budoucna.

4.1. Potenciostatický režim

4.1.1. Desalinace

Pro úvodní charakterizaci byla jednotka IV. generace provozována v potenciostatickém režimu v podmínkách podlimitního proudu pro zjištění funkcí a chování při aplikovaném konstantním napětí v rozmezí od 10 do 60 V (vyšší napětí nebylo aplikováno z důvodu limitace zdroje). Průtok na multikanálové peristaltické pumpě Watson & Marlow byl nastaven na 30 RPM, což odpovídá zhruba 6 ml/min, jak pro elektrodové roztoky, tak pro roztok vstupní, kterým byl 0,1M síran sodný. Jak je vidět z Obrázek 22b, desalinační výkon jednotky roste s napětím. Růst se poté zastavuje okolo 80% odsolení, což znamená pokles konduktivity z původních 14 mS/cm na téměř 2 mS/cm (Obrázek 22a). Další zvyšování napětí by vedlo k významnějšímu růstu desalinace pravděpodobně až po překročení limitního proudu a vstoupení do nadlimitního režimu. Limitní proud je pro jednotlivá napětí vyznačen v Obrázek 22a žlutou křivkou. Desalinace v podlimitním režimu dosahuje velmi zajímavých výsledků srovnatelných s posledními výsledky publikovanými na menší jednotce týmem prof. Bazanta na MIT (Alkhadra et al. 2020).



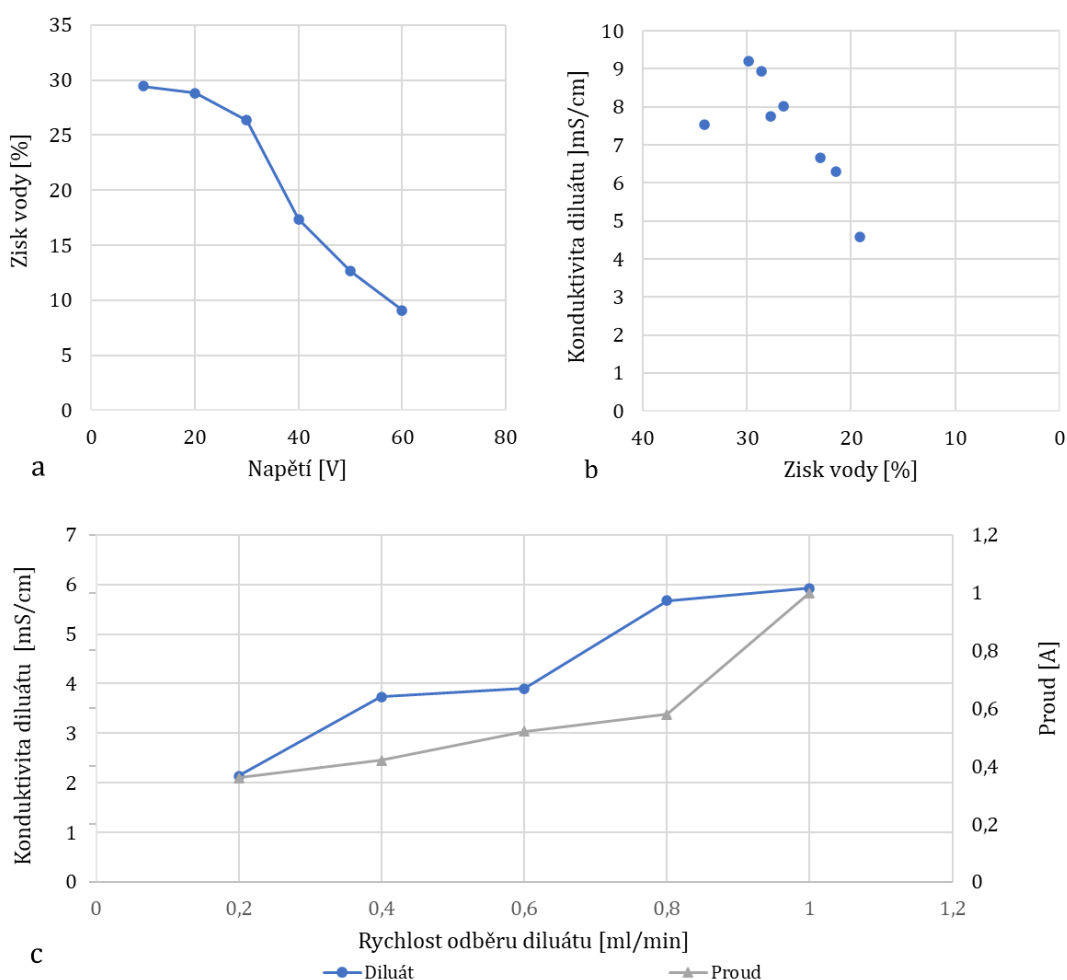
Obrázek 22: Analýza desalinačního výkonu v závislosti na napětí. (a) ukazuje změny konduktivity katodové a anodové strany spolu s proudem a limitním proudem pro jednotlivá napětí, (b) zobrazuje desalinační křivku v závislosti na napětí

4.1.2. Průtoky a zisk vody

K změnám v limitním proudu na Obrázek 22a dochází z důvodu měnícího se průtoku. Ačkoliv byl vstupní průtok fixován, opravdový průtok jednotkou, měřený jako objem roztoku vyteklého z modulu ve formě produktů za jednotku času, se napříč experimenty poměrně významně měnil ($\pm 30\%$). Průtok Q použitý v rovnici (2.11.) pro výpočet limitního proudu odpovídá tomuto opravdovému, měřenému průtoku. Tato nepravidelnost mohla ovlivnit výsledky a jejich interpretaci. Důvod tohoto chování není zcela jasný. Vysvětlením může být změna hydrodynamického odporu materiálu způsobená nečistotami ve vstupním roztoku nebo ještě spíše částicemi porézního materiálu, které se uvolnily erozí a zablokovaly částečně výstupní kanály.

Další zajímavá zjištění se vztahují k zisku vody neboli poměru výtoku diluátu vůči celkovému vtoku (rovnice 3.2.). Obecně zisk vody klesal s rostoucím aplikovaným napětím od $\sim 29\%$ při 10 V do $\sim 9\%$ při 60 V. Bazantova skupina na MIT zjistila, že zisk vody roste s rostoucím proudem, což je nejspíše způsobeno elektro-osmotickým pumpováním roztoku vstříc katodě (při použití záporně nabitého media a katexových membrán), tedy do deionizované oblasti (Alkhadra et al. 2019; 2020; Conforti a Bazant 2019; Schlumpberger et al. 2015). Vzhledem ke změnám proudu procházejícím jednotkou IV. Generace při zvyšování napětí jde toto zjištění prakticky proti pozorování popsanému v této práci. Ačkoliv nejsem schopen takové chování jistě zdůvodnit, může být klesající zisk vody spojen s nábojem porézní struktury. Záporně nabitě porézní médium spolu se záporně nabitými iontově výměnnými membránami podněcuje elektro-osmotický tok ve směru povrchové vodivosti, tedy vstříc katodě. Pokud by však náboj na stěnách kanálů v médiu byl celkově

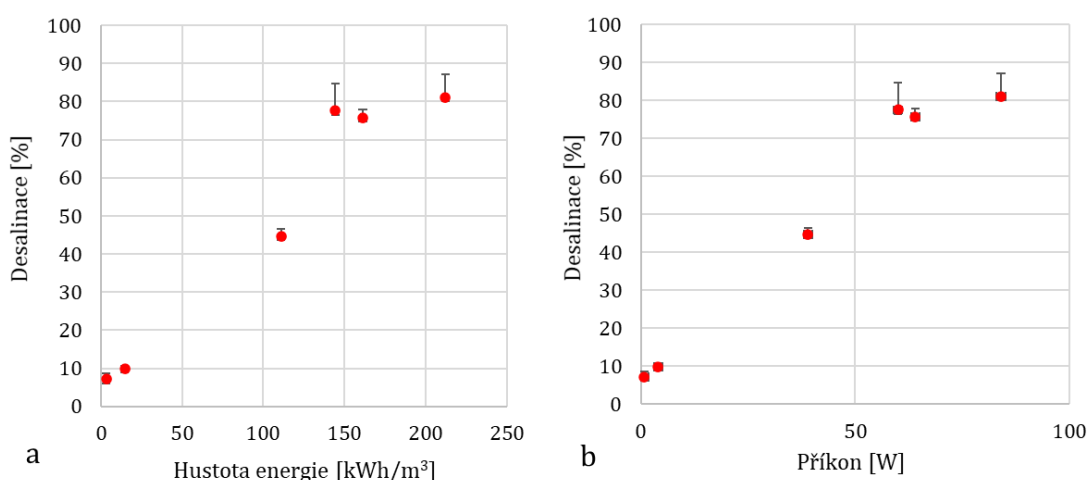
kladný, povrchová vodivost by fungovala v opačném směru, tedy táhla s sebou molekuly vody směrem k iontově obohacené oblasti. Siltep 11 použitý v těchto experimentech je složen z většiny z SiO_2 , který v pH pod cca 4 vykazuje po disociaci kladný náboj a v pH vyšším náboj záporný. Protože se pH koncentráту pohybovalo mezi 1 a 3 a diluátu mezi 7 a 9 a zároveň druhou významnou složkou Siltepu 11 je Al_2O_3 , který má v těchto pH po disociaci kladný náboj, mohl být celkový povrchový náboj média kladný nebo pouze velmi slabě záporný (Liu et al. 2018). Jinými slovy klesající zisk vody korelující s rostoucím napětím může značit nesprávně fungující propagaci deionizačního šoku médiem. Korelace poklesu konduktivity s klesajícím ziskem vody je patrná také z Obrázek 23b, který zobrazuje data z experimentu při fixním průtoku médiem i elektrodovými roztoky (30 RPM) a napětí 30 V.



Obrázek 23: Analýza zisku vody vzhledem k rostoucímu napětí. (a) zobrazuje pokles zisku vody s rostoucím napětím v rozmezí 10-60 V. (b) korelace poklesu zisku vody se snižující se konduktivitou diluátu. (c) konduktivita diluátu jako funkce rychlosti odběru diluátu injektorem v reverzním režimu. Diluát a koncentrát byly odebírány v poměru 1:3.

4.1.3. Energetické nároky

Jednotka spotřebuje v potenciostatickém režimu pro desalinaci na úrovni 80 % odstranění solí velké množství energie přesahující 150 kWh/m³ vstupního roztoku, což je v porovnání se zavedenými technologiemi při provozu ve velkém měřítku, jako je RO a ED, téměř o dva řády více. Jak ukázal už Schlumpberger et al. (2015), potenciostatický mód není k provozu šokové elektrodialýzy vhodný, neboť oscilující proud může vést k destabilizaci šokové vlny a náhodných přesmyčích mezi podlimitním a nadlimitním režimem. To může vést i ke zvýšené spotřebě energie.



Obrázek 24: Spotřeba elektrické energie jednotky v potenciostatickém režimu

4.2. Galvanostatický režim

K vyhodnocení výsledků v galvanostatickém módu byl využit bezrozměrný proud popsáný vztahem (2.10.). Tento bezrozměrný parametr škáluje procházející proud proudem limitním. Jak ukázal Schlumpberger et al. (2015), při použití tohoto parametru jako nezávislé proměnné kolabují všechna naměřená data na jedinou tzv. master curve neboli desalinační křivku. Díky tomu je možné odhadnout výkon zařízení pouze ze vstupního průtoku, koncentrace a složení elektrolytu a aplikovaného proudu, veličin, které rovnice 2.10. provazuje.

4.2.1. Desalinace

Jednokomorová jednotka

S rostoucím bezrozměrným proudem rostla i desalinace, jak je vidět z Obrázek 27. Pro NaCl i Na₂SO₄ při použití porézního materiálu Siltep 11 dosahuje desalinace 99 % při bezrozměrném proudu okolo hodnoty 3 (pokles konduktivity z 2000 μS/cm na méně než

10 $\mu\text{S}/\text{cm}$, viz Obrázek 28). V případě pěnošamotu desalinace nedosáhla při bezrozměrném proudu 3 (a více pro Na_2SO_4) ani 90 %. Tato naměřená data byla fitována modelem publikovaným v (Schlumpberger et al. 2015), kde naměřená data kolabovala na křivku popsanou rovnicí:

$$\log \frac{c}{c_0} = \alpha \tilde{I} \quad (4.1.)$$

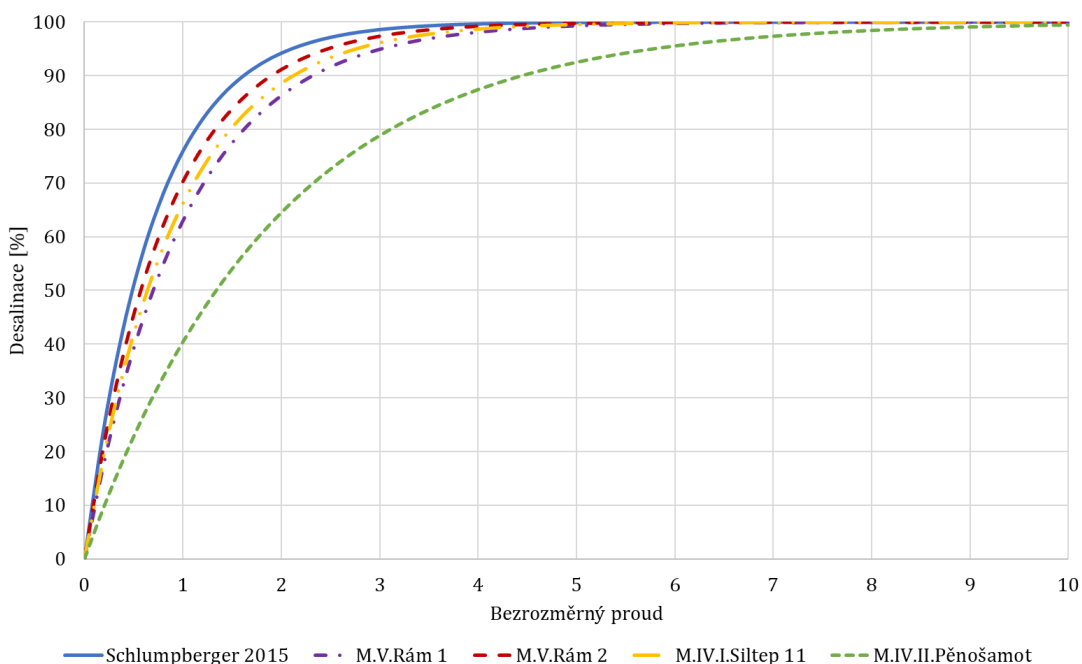
s parametrem $\alpha = -0,619$. Parametry pro jednotky IV. generace s pěnošamotem a Siltepem 11 a jednotlivé rámy se Siltepem 11 testované v jednodukomorovém uspořádání jednotce V. generace jsou shrnuty v Tabulka 2. Vykreslením desalinačních křivek pro všechny čtyři varianty a Schlumpbergerova data získáme dobré porovnání desalinačního výkonu vzhledem k bezrozměrnému proudu (Obrázek 25). Je zřejmé, že jak Siltep 11, tak pěnošamot zaostávají za menší jednotkou se skleněnou fritou, přičemž pěnošamot dosahuje cílené deionizace až při hodnotě bezrozměrného proudu nad 10. V praxi by dosažení takto vysokého bezrozměrného proudu vyžadovalo při průtoku 1,5 ml/min a koncentraci vstupu 10mM proud 0,48 A pro Na_2SO_4 a 0,24 A pro NaCl, což by vedlo k nárůstu napětí nad 200 V.

Jednotka	Porézní materiál	Hodnota parametru α	Chyba parametru α
Ref. ¹	Skleněná fritá	-0,619	-
M.IV.1	Siltep 11	-0,472	0,031
M.IV.2	Pěnošamot	-0,225	0,020
M.V.Rám 1	Siltep 11	-0,527	0,091
M.V.Rám 2	Siltep 11	-0,432	0,055

Tabulka 2: Parametry a jejich odchylky pro jednotlivá porézní média a jednotky, ¹(Schlumpberger et al. 2015)

Pro zdatelně horší desalinační výkon pěnošamotu je zde několik možných vysvětlení. Prvním je velikost pórů, která může být v případě pěnošamotu příliš vysoká pro zachování stabilního deionizačního šoku. Teoretické a experimentální práce publikované v minulosti ukazují, že pro optimální propagaci šokové vlny je vhodné použití materiálů s póry okolo 1 μm . Příliš velké póry (desítky až stovky μm) mohou vést ke konvektivnímu míchání roztoku, které může narušit formaci deionizačního šoku (Bazant et al. 2015; Deng et al. 2015; 2013; Dydek et al. 2011; Schlumpberger et al. 2015). Druhým důvodem může být povrchový náboj vnitřní struktury. Jak bylo popsáno v kapitole 3.2.4, pěnošamot je složený z většiny z oxidu hlinitého a oxidu křemičitého, přičemž oxid hlinitý převažuje v poměru 2,4:1. Průměrné pH odsoleného produktu (na anodové straně) bylo pro roztok síranu sodného $9,9 \pm 0,4$, což naznačuje záporný náboj jak pro disociovaný SiO_2 , tak pro Al_2O_3 , a $6,8 \pm 2,4$ pro NaCl, naznačující spíše kladný náboj pro oxid hlinitý a záporný pro oxid křemičitý, a tedy formující celkově spíše kladný náboj, jehož hodnota je však do jisté míry snížena

záporně nabitým oxidem křemičitým (Liu et al. 2018). V případě síranu sodného a použitých anexových membrán by přítomný záporný náboj neumožnil propagaci deionizačního šoku v požadovaném směru, protože by anionty nebyly vedeny podél nabitých stěn kanálů ve správném směru. Tato hypotéza by však měla být ověřena změřením zeta potenciálů materiálu jako funkce pH. Výsledky indikují přítomnou, avšak omezenou schopnost desalinace.

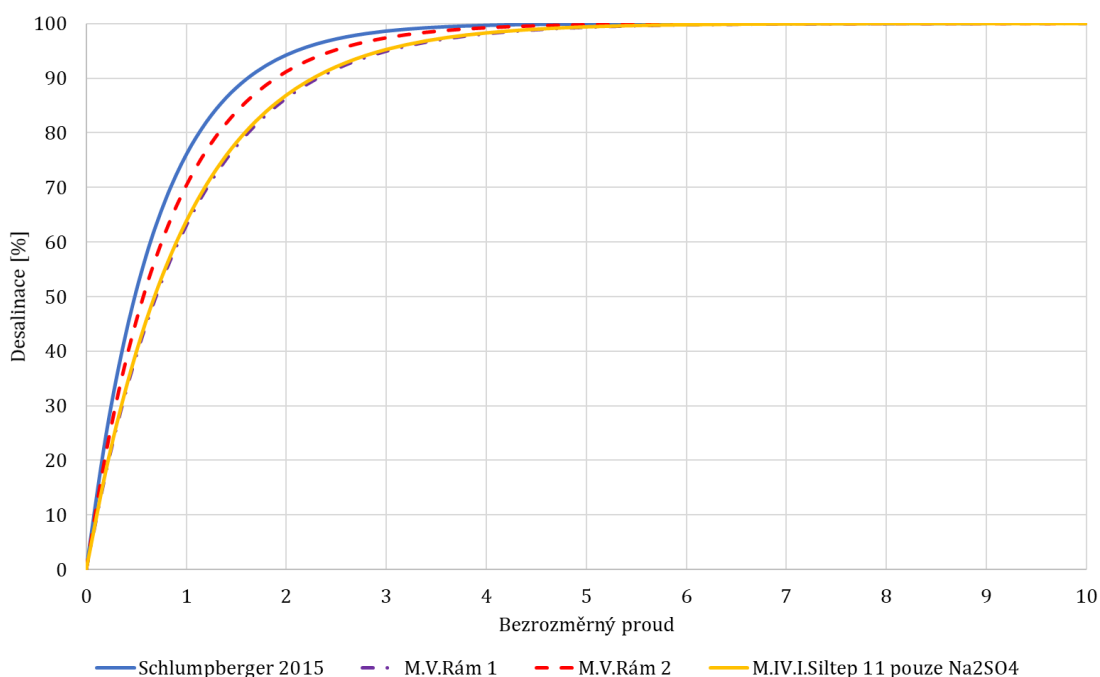


Obrázek 25: Porovnání desalinačního výkonu jednotky IV. generace s různými porézními médii a anexovými membránami s referenční jednotkou osazenou skleněnou fritou a katexovými membránami pomocí modelu (4.1.). V případě jednotek M.IV.1 a M.IV.2 byla použita data z desalinace NaCl i Na₂SO₄, v případě M.V pouze z desalinace Na₂SO₄.

Při porovnávání výsledků je nutné brát v zřetel, že v případě jednotek M.IV.1 a M.IV.2 byla data naměřena na jednotkách využívající aniontově výměnné membrány, zatímco referenční jednotka, se kterou jsou data porovnávána (a stejně tak jednotka M.V pro rám 1 i 2) využívala membrány kationtově výměnné. Kombinací pozitivně nabitého média a anexových membrán by mělo být dosaženo propagace deionizačních šoků pro efektivní odstranění aniontů z roztoku. Toto vysvětluje nižší desalinaci pozorovanou v případě Na₂SO₄ v porovnání s NaCl, neboť difuzní koeficient síranového anionu je zhruba dvakrát menší než difuzní koeficient anionu chloridového [$\sim 1,07 \times 10^{-9}$ m²/s pro SO₄²⁻ ve srovnání s $2,03 \times 10^{-9}$ m²/s pro Cl⁻, (Aqion 2015)], což vede k nižší iontové mobilitě síranového aniontu navzdory vyšší hodnotě záporného náboje.

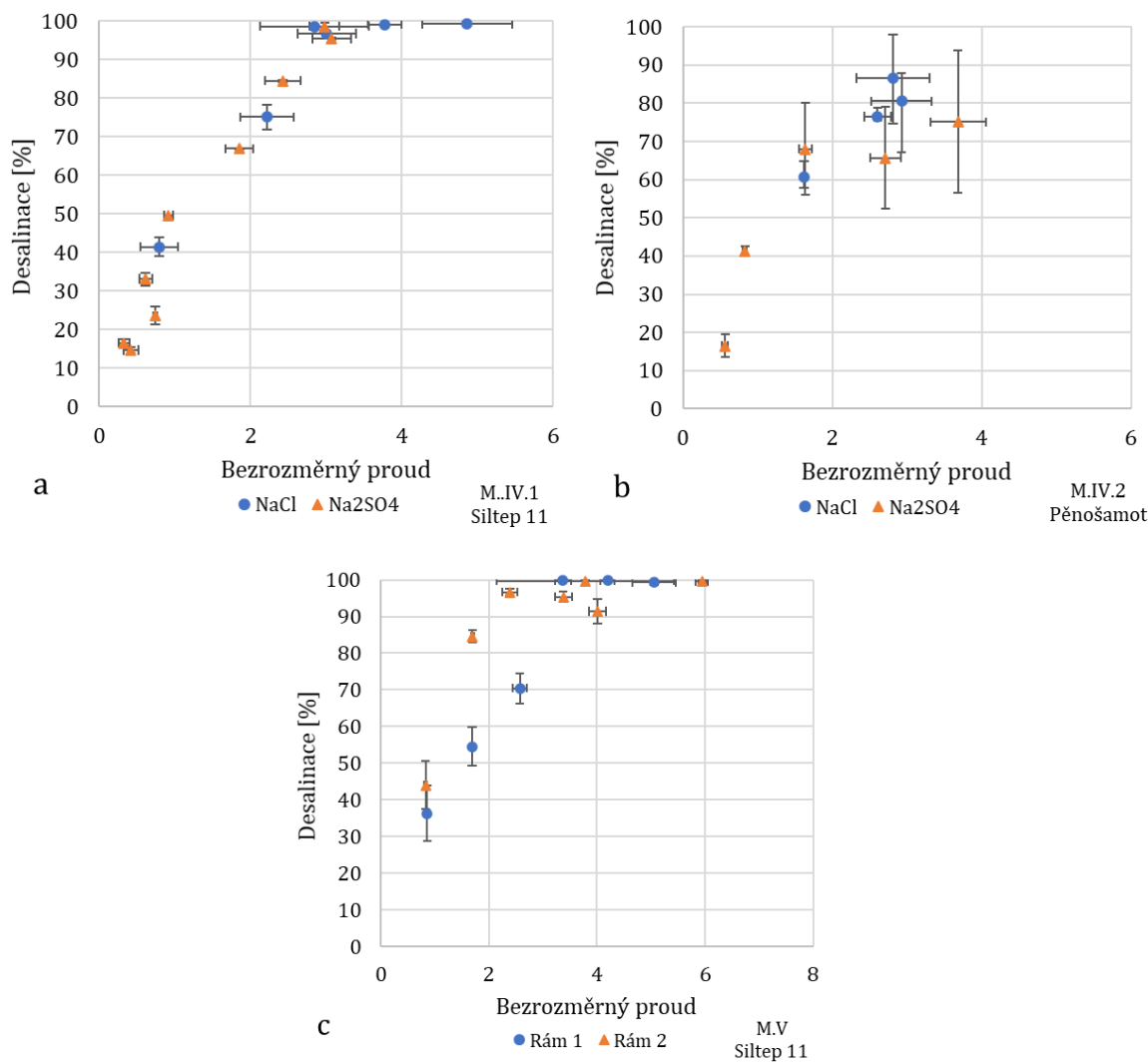
Zároveň je však velmi zajímavé porovnání zejména jednotky M.IV.1 se Siltepem 11 a rámu 1 i rámu 2 v jednotce M.V, osazených také Siltepem 11 (ačkoliv lehce odlišným, viz výše). Srovnáme-li jen desalinaci Na₂SO₄, jednotky dosahují velmi podobných výsledků navzdory

opačnému náboji membrán. pH produktu na straně diluátu (anody) případě M.IV.1 s anexovými membránami se pro síran sodný pohybovalo mezi 3 a 11 (6,5-9 pro NaCl), v drtivé většině nad izoelektrickým bodem dominantní složky materiálu SiO₂ [IEP=3,8 (Liu et al. 2018)] a tento trend sledovalo i pH koncentrátu bez zjevné korelace s bezrozměrným proudem nebo odsolením. V případě M.V se pH diluátu pohybovalo v hodnotách od 3 (pro nejnižší bezrozměrný proud ~1) až k 7 (pro nejvyšší bezrozměrný proud ~6), tedy ve většině opět nad izoelektrickým bodem SiO₂ (kde silica nabývá záporného znaménka) a pH koncentrátu se téměř ve všech případech pohybovalo mezi 2 a 2,5. Tyto hodnoty ve spojení s vysokým přítomným odsolením jdou proti očekávání a vzbuzují otázky ohledně skutečných rozdílů mezi oběma materiály, zejména takovými, které mohou ovlivnit povrchový náboj. S vysvětlením by mělo opět výrazně pomoci měření zeta potenciálů, které v rámci této práce nebylo provedeno kvůli nedostatku vybavení.



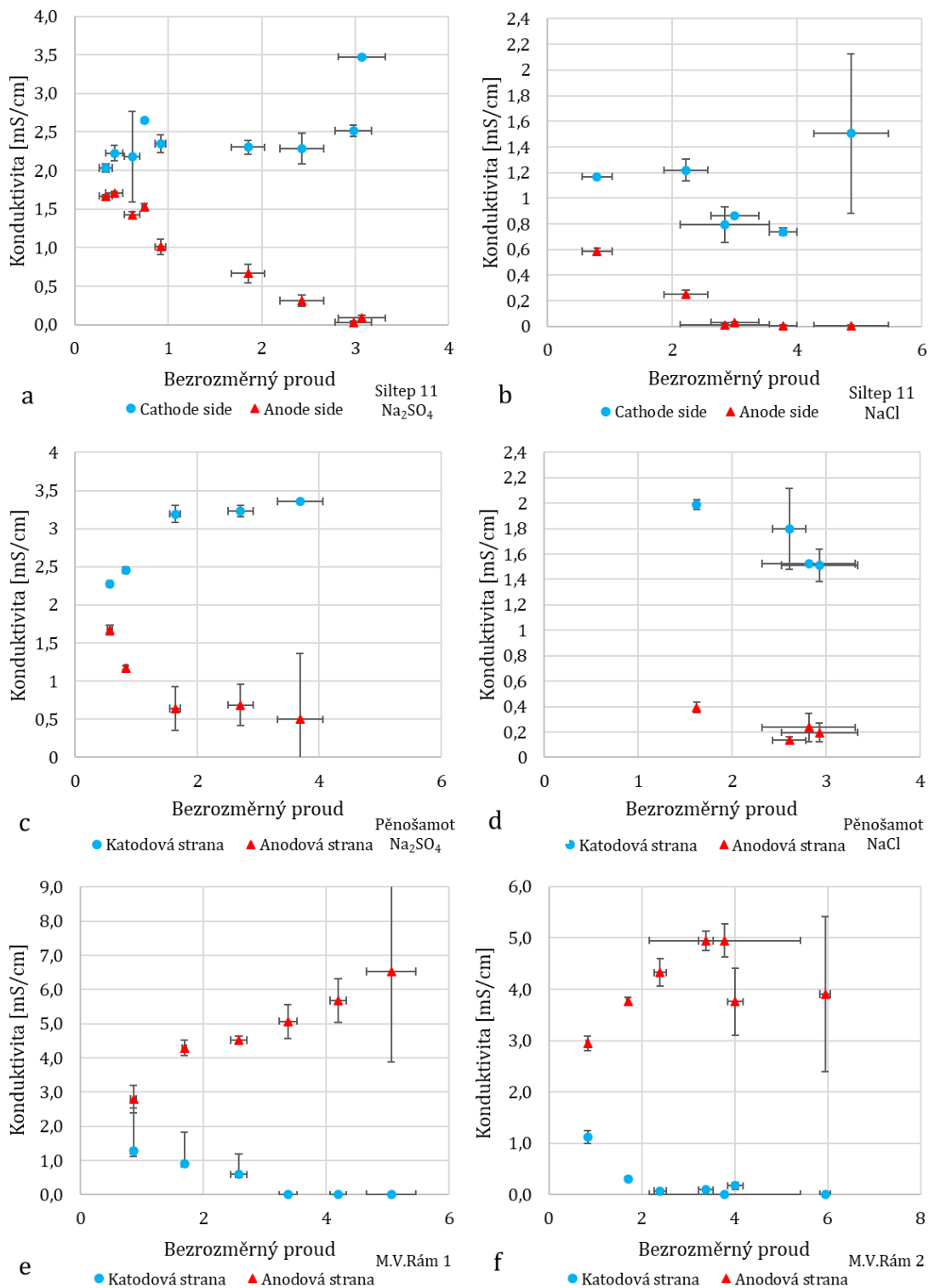
Obrázek 26: Porovnání desalinačních křivek pro materiály Siltep 11 pouze pro odsolování síranu sodného. Referenční křivka zůstává stejná jako na předchozím obrázku.

Zajímavé jsou také velké odchylky v naměřených datech patrné z Obrázek 28. Ty značí kolísání odsolení (konduktivit produktů) v čase během experimentu i mezi jednotlivými experimenty se stejným bezrozměrným proudem. Takto nestabilní výkon může být způsoben nestabilními průtoky, jak je popsáno v odstavci níže. Měnící se průtok ovlivní působení kapilárních sil v pórech a může vést k promíchávání roztoku a krátké destabilizaci procesu, která se projeví změnou v konduktivitách produktů.



Obrázek 27: Odsolení jako funkce bezrozměrného proudu pro všechny kombinace elektrolytů a porézních médií. V případě jednotky V. generace (c) hodnoty platí pro Na₂SO₄

V řeči absolutních hodnot lze odečíst konduktivitu produktů na Obrázek 28, který ukazuje grafy závislosti konduktivity na bezrozměrném proudu pro experimenty odpovídající experimentům na Obrázek 27. Koncentraci 10 mmol/l, která byla v rámci experimentů použita pro NaCl i Na₂SO₄, odpovídá konduktivita NaCl cca 1 mS/cm a konduktivita Na₂SO₄ cca 2mS/cm. Z hodnot konduktivity vstupního roztoku došlo při použití Siltepu 11 k poklesu konduktivity pod 10 μS/cm, nežádka až na hodnoty konduktivity destilované vody (<3 μS/cm), což odpovídá poklesu koncentrace o dva až tři řády. Zajímavé je pozorování konduktivity koncentrátu, která vzrostla v některých případech na dvou až tří násobek, ovšem hodnoty nejsou zcela konzistentní a jsou patrné nepravidelné změny, včetně poklesu s rostoucím bezrozměrným proudem (Obrázek 28b,f). Na Obrázek 28b je vidět pokles současně konduktivity jak koncentrátu, tak diluátu, pod konduktivitu vstupního roztoku. Tento fenomén byl pozorován i v dalších experimentech a zřejmě souvisí s promícháváním roztoku uvnitř media a je dočasný.



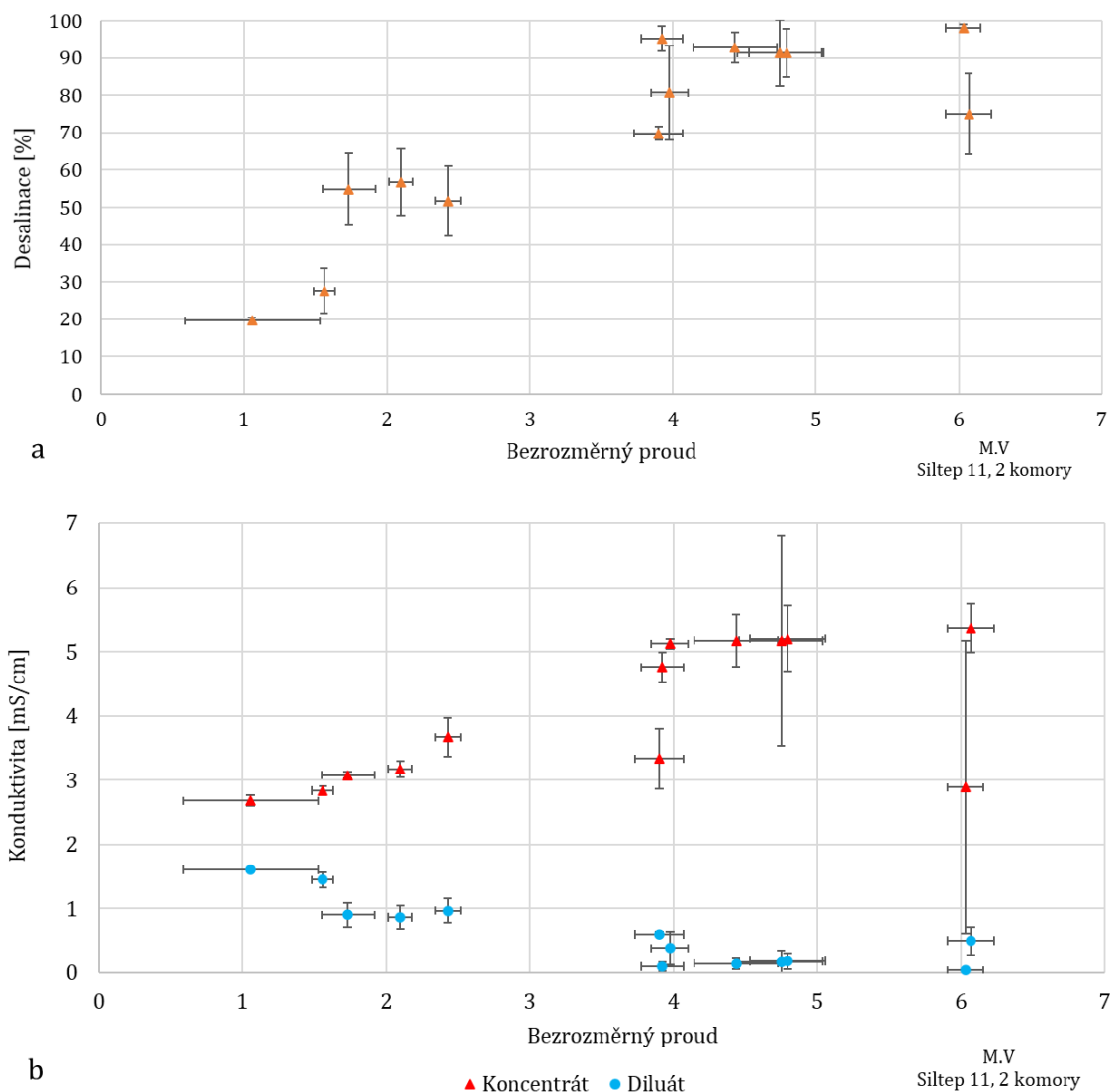
Obrázek 28: Vývoj konduktivit pro jednotlivá porézní média a elektrolyty v závislosti na bezrozměrném proudu, přepočteno z naměřených hodnot pro feed na vstupní konduktivitu 2 mS/cm (Na₂SO₄) a 1 mS/cm (NaCl).

Dvoukomorová jednotka

Jak bylo popsáno v odstavci 2.3.5., na základě triviálního uvažování škálování by měly dvě komory při stejném procházejícím proudu a dvojnásobném celkovém vstupním průtoku (který se dělí do dvou porézních médií) produkovat stejné odsolení jako jednotka

jednokomorová. Vynesením závislosti odsolení na bezrozměrném proudu tedy přímo porovnááme výkon jednokomorové a dvoukomorové jednotky.

Jak je vidět z Obrázek 29a, dvoukomorové sestavení dosahuje odsolení nad 90 % až při bezrozměrném proudu 4 a výše. Z několika měření při velmi blízkém bezrozměrném proudu (např. právě kolem hodnoty 4) lze navíc pozorovat odlišné průměrné hodnoty odsolení pro každý z experimentů. Dva z experimentů pro bezrozměrný proud 4 s průměrným odsolením $(95 \pm 3) \%$ a $(81 \pm 13) \%$ jsou zcela shodné v nastavení proudu a průtoku (0,2 A, 3,1 ml/min vstup a 2 x 1,32 ml/min odběr), přičemž u třetího experimentu s hodnotou odsolení $(70 \pm 2) \%$ byl nastaven proud 0,16 A, vstupní průtok 2,3 ml/min a odběr 2 x 1 ml/min. Každý z experimentů byl měřen v samostatný den a mezi experimenty byla jednotka uložena v destilované vodě. Toto je patrné i ze dvou experimentů při bezrozměrném proudu cca 6.

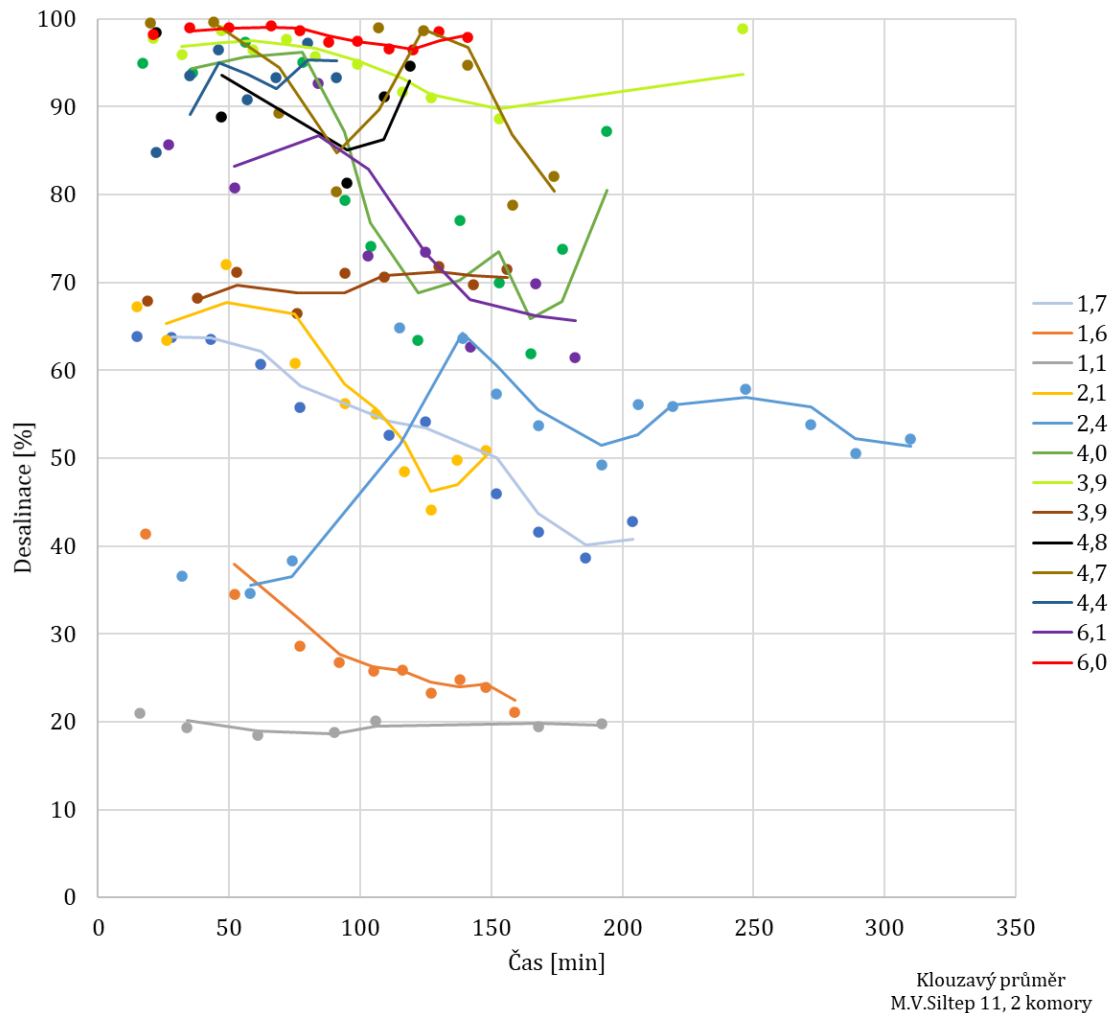


Obrázek 29: (a) Desalinace jako funkce bezrozměrného proudu pro dvoukomorovou jednotku M.V. s porézním materiálem Siltep 11 a katexovými membránami. (b) Vývoj konduktivit produktů v závislosti na bezrozměrném proudu

Nestabilita výkonu byla přítomna nejen napříč experimenty, ale i v čase během konkrétního prováděného experimentu. Vývoj odsolení v čase pro všechny provedené experimenty je vidět na Obrázek 30. V některých experimentech dochází v čase k poklesu odsolení bez až do konce, což značí, že proces nebyl během celého měření ustálen a byl ukončen předčasně. Jiné experimenty ukazují pokles či nárůst a později návrat k vyšším či nižším hodnotám. Většina experimentů vykazuje velké kolísání hodnot v době, kdy jednodokomorová jednotka produkovala velmi stabilní odsolení.

Nestabilita systému pramení pravděpodobně od třetí, prostřední membrány oddělující dvě porézní média. Kationty procházející z média blíže ke katodě musí projít touto membránou na své cestě k anodě, přičemž musí projít koncentrátovou vrstvou vytvořenou na druhé

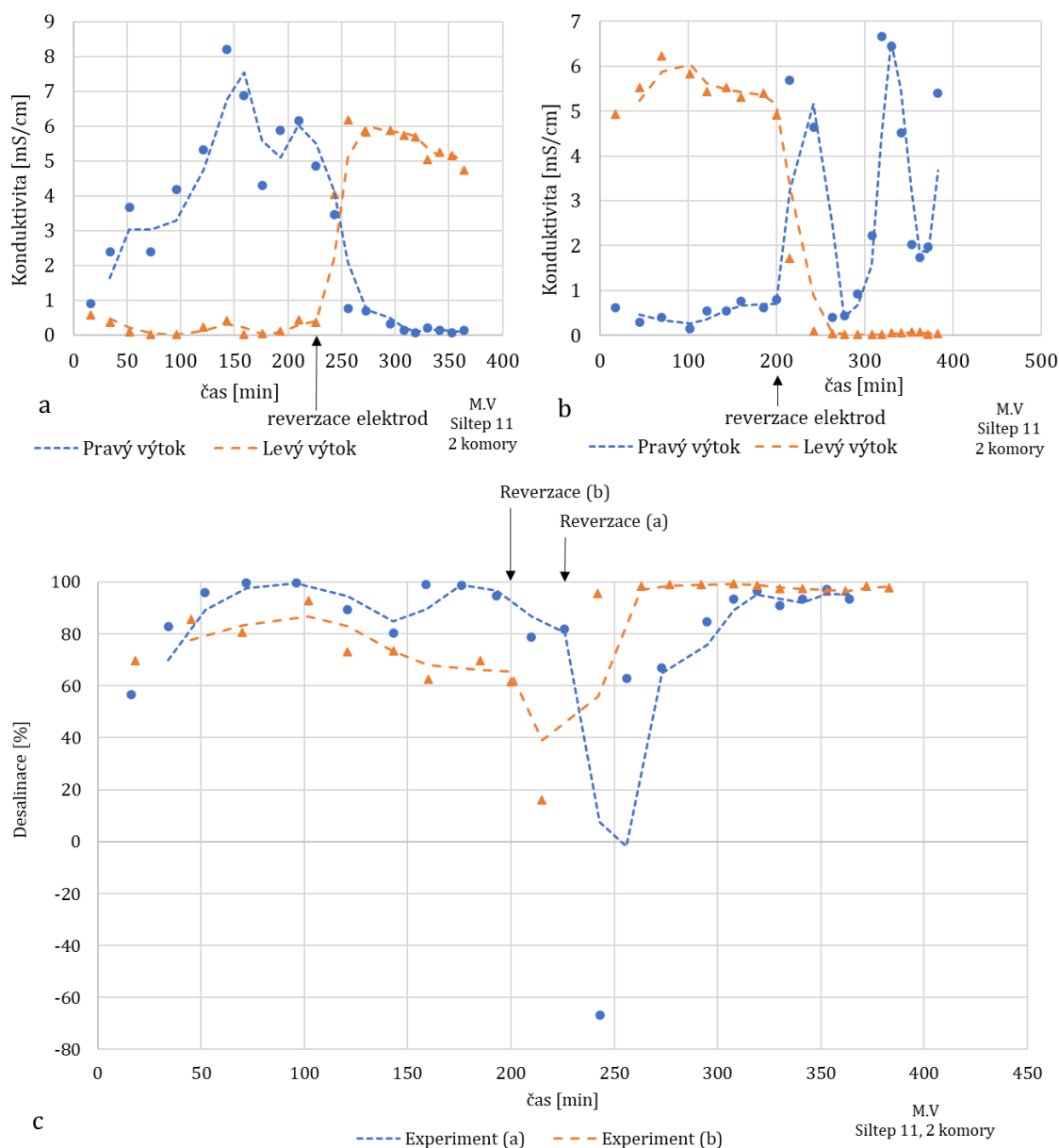
straně membrány a poté znovu diluátovou vrstvou směrem k membráně a anodě. To může destabilizovat tvorbu deionizačního šoku právě v médiu blíže anodě. Protože jsou výtokové kanálky pro jednotlivé produkty spojeny, destabilizace v jednom médiu ovlivní výsledný produkt. Pro ověření této hypotézy a celkově bližší charakterizaci zařízení a studium procesu by bylo vhodné oddělit výstupy z jednotlivých médií a charakterizovat je zvlášť.



Obrázek 30: Vývoj odsolení v čase pro jednotlivé experimenty provedené na dvoukomorové jednotce M.V

V rámci experimentů byla dvakrát provedena reverzace elektrod během provozu zařízení. Obrázek 31 ukazuje změny konduktivit produktů (výtoků) v čase a také změnu po reverzaci, které poukazují na několik zajímavých zjištění. Jedním je doba, kterou proces po reverzaci potřebuje k destrukci původních a ustavení nových koncentračních zón. V obou případech je tato doba mezi 30 a 60 minutami od reverzace, což zhruba odpovídá době potřebné pro ustavení koncentračních zón při počátku experimentu na odstavené jednotce zaplněné rovnoměrně elektrolytem. Další se vztahuje ke stabilitě procesu v čase. V experimentu na Obrázek 31a bylo před reverzací (po zdánlivém ustálení procesu) naměřeno průměrné odsolení $(91 \pm 9) \%$ a po reverzaci obdobných $(93 \pm 4) \%$. V experimentu na Obrázek 31b

byl však výkon před reverzací (i přes vyšší bezrozměrný proud) nižší a nestabilní, s průměrným odsolením (75 ± 11) %. Po reverzaci však došlo po cca 45 minutách k ustálení a byla naměřena stabilní desalinace (98 ± 1 %). Taková stabilizace by mohla být přisouzena právě reverzaci která vedla jakési „opravě“ a ustavení nových, stabilních koncentračních zón. Reprodukovatelnost tohoto jevu však nebyla potvrzena z důvodu nízkého počtu provedených experimentů.



Obrázek 31: Vývoj konduktivit produktů v čase (od prvních vzorků odebraných po zapnutí DC zdroje) před a po reverzaci elektrod. (a) odpovídá experimentu s nastavením pro dosažení bezrozměrného proudu 5, (b) pro 6. (c) zobrazuje vývoj desalinace v čase pro experimenty na obrázcích (a) a (b).

4.2.2. Průtoky a zisk vody

Stejně tak jako v potenciostatickém, i v galvanostatickém režimu jsou naměřená data zisku vody (respektive poměru objemů diluátu a koncentráту) na jednotce IV. generace, kde byly

produkty odebírány samovolným výtokem z jednotky, odlišné od dat naměřených Bazantovou skupinou, jak bylo zmíněno výše. Na rozdíl od galvanostatického módu, zde však není znatelný pokles v zisku vody s rostoucím deionizačním faktorem. Zisk vody se pohybuje v rozsahu 45 až 55 %, někdy i pod 40 či nad 60 % bez zjevného důvodu. Navzdory rozporu je nutné podotknout, že rozdělovač rozděluje výtakovou hranu porézního média přesně napůl, a tedy 50% zisk vody by odpovídal představám o zisku vody bez efektů elektroosmotického toku. Kolísání naměřených hodnot je pravděpodobně spojeno s nestabilním objemovým průtokem skrz porézní médium, což je trend popsán již pro měření v potenciostatickém režimu výše. Pro minimalizaci vlivu samotné struktury porézního média na průtok by mělo být v budoucnu zváženo využití porézních materiálů s pravidelnějším uspořádáním kanálů. Strukturální nepravidelnosti přítomné v ne zcela dobře definovaných materiálech, jakým zejména Siltep 11 je, může narušovat tok roztoku médiem, a tedy i poměr získaného ochuzeného a obohaceného roztoku. Mimo to, peristaltická čerpadla se nejeví jako ideální řešení pro čerpání roztoku do porézního média kvůli pulzujícímu toku, který je způsoben principem fungování těchto čerpadel. Pro minimalizaci těchto efektů vytvořila Bazantova skupina tlumicí kapacitory ve formě uzavřených nádob umístěných ve vedení mezi čerpadlem a jednotkou, které pomáhají odstranit pulzy, a tedy stabilizovat průtok (Conforti a Bazant 2019).

V experimentech prováděných na vícekomorové jednotce (M.V) byla použita peristaltická čerpadla také pro odběr roztoku, a to jak pro test jednotlivých komor, tak pro dvoukomorové uspořádání. Protože se poměr objemových výtoků produktů v předchozích experimentech v potenciostatickém režimu na jednotkách M.IV.1 a M.IV.2 rostoucím proudem prakticky neměnil, byl poměr rychlostí čerpání diluátu a koncentrátu nastaven na 1:1 a neměněn. Vzhledem k nestabilním průtokům bylo toto nastavení testováno pro hypotetickou stabilizaci procesu. Odběr produktů probíhal relativně bez problému se stabilním poměrem odebraných odběrů produktů 1:1. Došlo také ke stabilizaci celkového skutečného průtoku, ovšem pouze do jisté míry. Průtok vypočtený z odebraných objemů produktů po určitý měřený časový interval stále kolísal s odchylkou zhruba $\pm 10\%$ a odpovídal spíše vyššímu průtoku nastavenému na vstupu než průtoku nastavenému na výstupu. Na vině je zřejmě opět pulzující charakter peristaltických pump a do jisté míry k této odchylce přispívá lidský faktor v podobně chyby měření času a měření objemů 100 ml odměrným válcem. Z naměřených dat odsolení není patrné, že by regulovaný odběr produktů destabilizoval proces, ba naopak, výsledky napovídají spíše potvrzení hypotézy o stabilizaci procesu, alespoň v případě jednodukomorové jednotky M.V.

V případě jednokomorové i dvoukomorové jednotky však mohlo s odběrem produktů souviset oscilující napětí, které v případě samovolného výtoku nebylo pozorováno. To může být způsobeno právě pulzujícím dávkováním i odběrem roztoků peristaltikou, jak již bylo diskutováno výše, a také vzájemným nastavením objemového vtoku a odběrů. Ačkoliv byl průtok feedu nastaven na vyšší hodnoty než odběr, může docházet k narušení toku porézním médiem nestabilním poměrem feedu a odběru. V případě dvou a vícekomorové jednotky je navíc feed rozveden do porézních médií z jednoho vstupu na straně jednotky, odkud roztok nejprve narazí na vstupní kanál do prvního média a až za ním na vstupní kanál do druhého média. Pokud je tedy vtok nedostatečný, respektive vznikne v jednotce podtlak vytvořený odběrovými čerpadly, veškerý vstupní roztok anebo jeho převážná část vteče pouze do prvního z médií. Nedostatek či měnící se objem roztoku v druhém médiu pak způsobí nárůst napětí, případně jeho kolísání. Pro ověření této hypotézy by bylo třeba charakterizovat objem a kvalitu produktů z každého média zvlášť, jak bylo již řečeno v kapitole 4.2.1 o výsledcích desalinace dvoukomorové jednotky. Toho by mohlo být dosaženo vyvrtáním odběrových kanálů zespodu každého z dámu na porézní médium. Stejně tak by mohl být řešen i feed (do každého média zvlášť). Toto řešení by sice vyžadovalo dvojnásobné množství hadiček a případně i čerpadel pro rozvoj a pohon roztoků, nicméně studiu procesu by významně přispělo.

4.2.3. Energetické nároky

Jednokomorová jednotka

Spotřeba energie zařízení pro desalinaci je zdatelně nižší, než byla v případě experimentů v potenciostatického režimu. To může být způsobeno především stabilnějším udržením koncentračních zón pomocí konstantního proudu. Vliv náboje použitých membrán vzhledem k médiu (rozdíl v M.IV.1 a M.V.) nelze dobře určit vzhledem k nedostatku dat a jejím odchylkám. Očekávaný rozdíl ve spotřebě při použití totožného média a odlišných membrán by byl při dobrém fungování procesu v obou případech vyplýval z rozdílu mezi druhem iontů odstraněných povrchovou vodivostí (deionizačním šokem) a jejich mobilitou. Nicméně se shodným médiem by hypoteticky proces neměl pro oba dva případy neměl fungovat správně.

Grafy na Obrázek 32 ukazují spotřebu energie na metr krychlový vstupního roztoku a proudovou hustotu pro konkrétní stupně odsolení. Energie potřebná k odstranění iontů z metru krychlového roztoku z 90 % (nebo téměř 90 % v případě pěnošamotu) je v případě jednotky IV. generace zdatelně nižší v případě chloridu sodného jak pro Siltep 11, tak pro pěnošamot, což bylo vzhledem k velikosti a náboji iontu SO_4^{2-} očekáváno. Po dosažení 99% desalinace nároky na další odstranění iontů prudce rostou. Energetická náročnost produkce

vysoce deionizované vody (>99 %) by mohla být snížena rozdělením procesu do několika stupňů, tak jako je tomu v praxi u zavedených desalinačních technologií a jak bylo nedávno testováno na M.I.T. (viz teoretická část práce, odstavec 2.3.3).

Výše popsané se vztahuje k jednotkám čtvrté generace M.IV.1 a M.IV.2, kde byly roztoky odebírány samovolným výtokem. V případě jednodílné jednotky M.V, kdy byly produkty odebírány peristaltickými čerpadly je spotřeba energie jen odhadem. Nad bezrozměrným proudem 3 v případě rámu 1 a 4 v případě rámu 2 totiž docházelo k výraznému kolísání, prakticky až oscilaci napětí. Napětí opakovaně v okamžiku několika sekund prudce vystoupalo v některých případech až o 100% hodnoty (například z 80 V na 160 V), kde se na cca 2 vteřiny zastavilo, a poté opět prudce kleslo na původní hodnotu. Toto se dělo pravidelně, ne však v konstantním rozmezí. Během měření docházelo v čase k nepravidelnému rozšiřování i zužování tohoto intervalu změny napětí po celou dobu měření, tedy oscilace neustala ani po 4 hodinách experimentu (déle zpravidla experimenty nebyly prováděny). Zdá se, že tento efekt je přítomný až při vysokých proudových hustotách (bezrozměrném proudu). Intuitivní vysvětlení tohoto jevu směřuje k tvorbě a opětovné destrukci koncentračních zón. Vznik a rozšíření koncentrační polarizace efektivně zvyšuje napětí potřebné k transportu iontů, dokud nedojde k destabilizaci, zborcení koncentračních zón a promíchání roztoku, což opět vede ke snížení napětí. Takové vysvětlení však nepřipadá v úvahu, protože v praxi tyto jevy nenarušují funkci jednotky. Ba naopak, výkon z hlediska odsolení byl mimořádně stabilní, jak je vidět z minimálních svislých chybových úseček na Obrázek 32, dokonce stabilnější než při nižších hodnotách bezrozměrného proudu (odchylka odsolení v čase menší než 1 %). Dalším vysvětlením může být hromadění koncentrovaného roztoku v některých kanálech porézního média. Roztok může být v některých oblastech média akumulován (tomu by odpovídal pokles napětí), dokud nenaroste tlak nad mezní hodnotu potřebnou k prostoupení těchto kanálů, čímž dojde opět k lokálnímu snížení koncentrace, která vyvolá nárůst napětí.

Pro výpočet energetické spotřeby rámu 1 i 2 při odsolení odpovídajícímu uvedeným hodnotám bezrozměrného proudu bylo tedy uvažováno průměrné napětí během experimentu (tedy střední hodnota v rámci oscilace). Při nižších hodnotách bezrozměrného proudu (<3) bylo napětí zpravidla stabilní, respektive v čase došlo k jeho ustálení na konstantní hodnotě. Během stabilizace napětí se hodnoty odsolení příliš neměnily. Napětí potřebná pro udržení konstantní hodnoty proudu jsou uvedena pro rám 1 v tabulce 3. Nižší napětí i při vyšším bezrozměrném proudu je další neočekávaný jev, ke kterému napříč experimenty docházelo (i po několikahodinovém provozu, kdy bylo napětí stabilní).

Bezrozměrný proud	Proud [A]	Napětí [V]
0,86	0,04	7,5
1,69	0,08	18
2,58	0,12	14
3,37	0,16	50-110 až 70-150
4,20	0,20	50-100 až 100-170
5,06	0,24	80-130 až 150-209

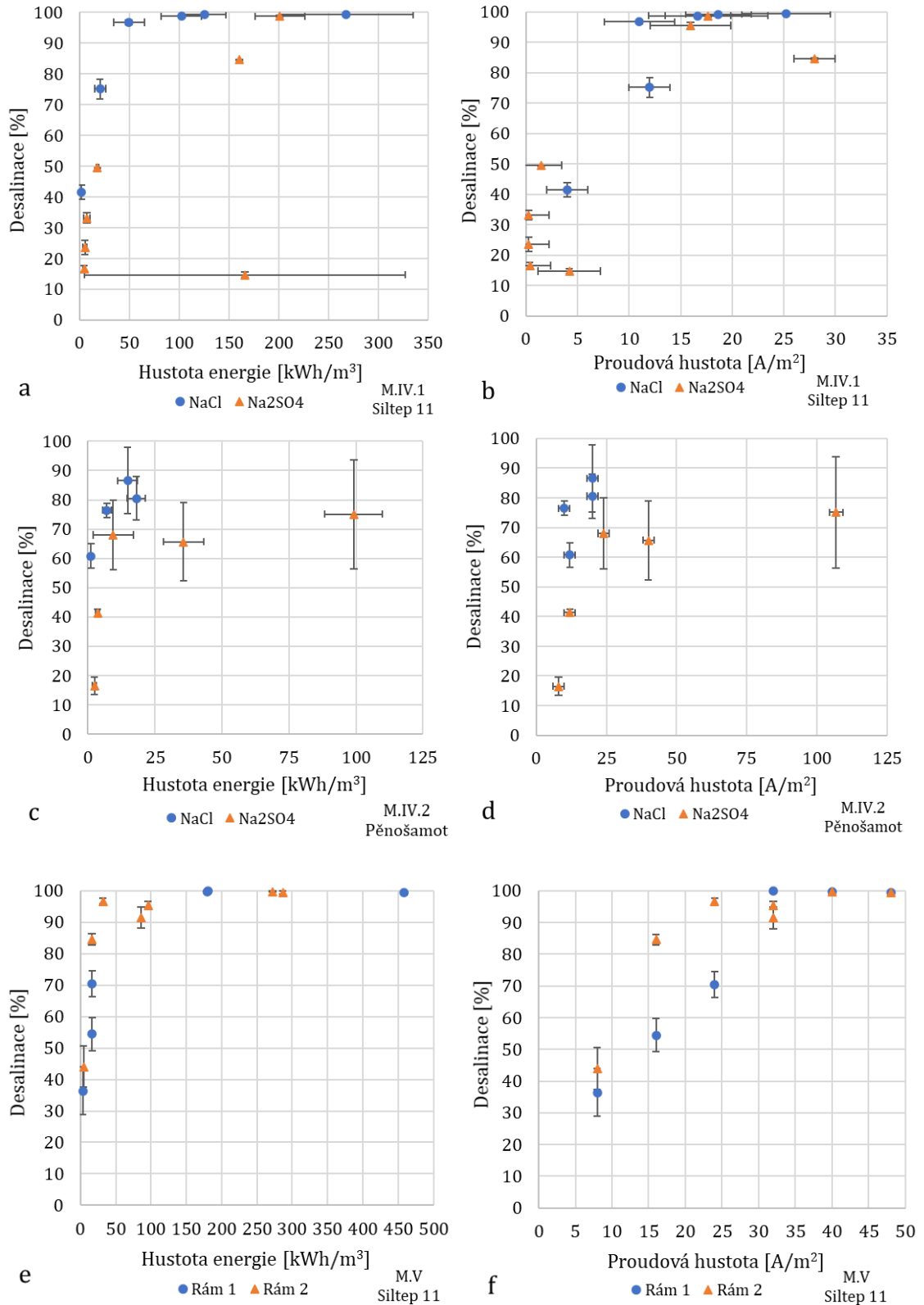
Tabulka 3: Napětí pro jednotlivé experimenty s různým aplikovaným proudem

I přes ne zcela optimální volbu porézního materiálu (zejména z hlediska porézního náboje a také následné použití membrán) je spotřeba energie srovnatelná s experimenty provedenými na referenční jednotce osazené skleněnou fritou a v mnohem nižších množstvích roztoku (Schlumpberger et al. 2015). Toto zjištění je zajímavé z hlediska škálování procesu. Větší průřezová plocha porézního materiálu použitého v jednotkách IV. a V. generací snižuje spotřebu energie, protože výkon je dle Ohmova zákona ploše průřezu materiálu nepřímo úměrný dle

$$P = I^2 R \quad (4.2.)$$

Kde odpor $R \sim L/A$, kde L je délka rezistoru a A plocha průřezu rezistoru, přičemž plocha průřezu je v případě porézního média v jednotce SED plocha v rovině yz (Obrázek 17), tedy plocha v kontaktu s membránou. Srovnání poměru L/A porézního média v jednotkách IV. a V. generace ($L/A = 10/5000 \text{ mm}^{-1} = 0,002 \text{ mm}^{-1}$) a skleněné frity v původní jednotce SED prezentované v (Schlumpberger et al. 2015), ($L/A = 2,7/200 \text{ mm}^{-1} = 0,0135 \text{ mm}^{-1}$), zdůvodňuje srovnatelnou spotřebu energie i při průtocích o dva řády vyšších. S rostoucím průtokem narůstá proud k dosažení stejného stupně odsolení, jak ukazuje rovnice 2.10., a proto (Alkhadra et al. 2020):

$$E = \frac{P}{Q} \sim Q \frac{L}{A} \quad (4.3.)$$



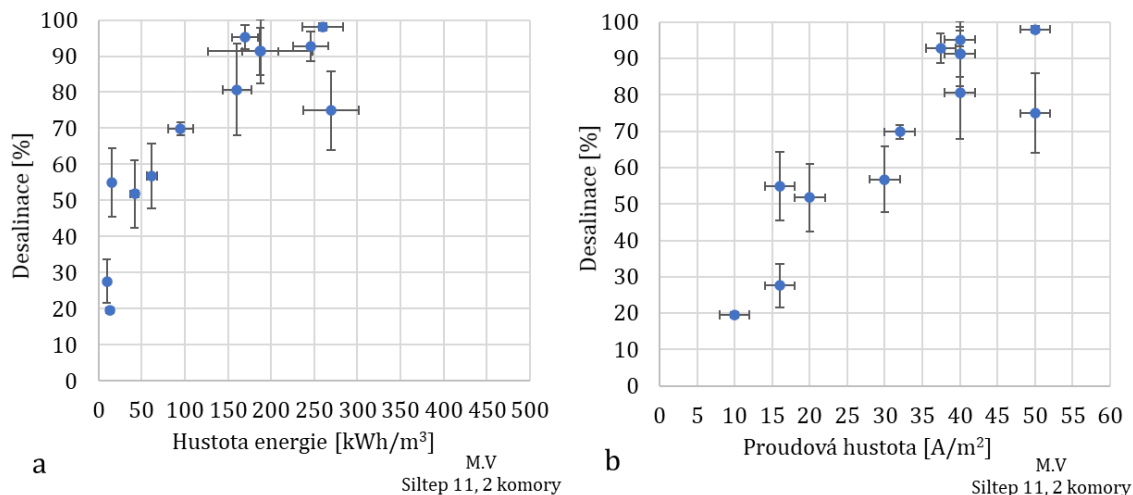
Obrázek 32: Spotřeba energie a proudová hustota pro všechny kombinace elektrolytů a porézniých médií. V případě obrázků (e) a (f) se jedná o odhad z důvodu oscilace napětí ve vyšších hodnotách bezrozměrného proudu. Hodnoty hustoty energie nezahrnují provoz čerpadel, pouze energii spotřebovanou zdrojem na desalinaci,

Dvoukomorová jednotka

Situace s kolísajícím napětím se přenesla i do dvoukomorového uspořádání, kde byla pozorována u hodnoty bezrozměrného proudu 4 a vyšší. Napětí oscillovalo s nižší frekvencí a v menším rozsahu (cca do $\pm 30\%$ od střední hodnoty), přičemž rozmezí změny se nepravidelně měnilo jako u jedné komory. Z toho důvodu bylo opět obtížné stanovit množství energie spotřebované procesem. Nicméně po dosažení středních hodnot napětí pro odhad je vidět výrazně vyšší spotřeba energie v porovnání s jednokomorovým uspořádáním. Pro dosažení desalinace nad 90 % bylo třeba zhruba 4x více energie a ani pro nízké hodnoty odsolení, kdy bylo napětí relativně stabilní (avšak nikdy ne zcela), není spotřeba energie srovnatelná. Přispívá k ní nárůst napětí potřebného k udržení stejného proudu vůči jednokomorové jednotce, avšak i proud potřebný k dosažení srovnatelné desalinace, jak je vidět z Obrázek 33b, vzrostl. Z grafu závislosti desalinace na proudové hustotě je zároveň dobře patrná nestabilita výkonu zařízení.

Destabilizaci napětí a rostoucí energetické nároky může v tomto případě způsobovat odběr produktů pomocí injektomatů, respektive nastavení poměru vtoku a výtoku. Pokud jedna z komor zůstane při nedostatečném vtoku nezaplněna, jak bylo diskutováno v odstavci 4.2.2. o průtocích, dojde k nárůstu ohmického odporu, tedy zvýšení napětí, případně k jeho kolísání díky nekonzistentnímu toku tímto médiem (které může způsobovat pulzující peristaltické čerpadlo). Proto by měla být testována funkce jednotky při změně poměru vtoku/výtoku, a především pak v režimu odběru roztoků samovolným výtokem z jednotky současně s využitím zmíněných kapacitorů pro stabilizaci peristaltických pulzů či injektomatu.

Tyto výsledky nehrají ve prospěch škálování šokové elektrodialýzy ve smyslu více (vůči vtoku feedu) paralelně poskládaných desalinačních komor neboli porézních médií s rozdělovači. Testovaný design je však zcela první realizací této myšlenky a skýtá stále velký prostor pro optimalizaci.



Obrázek 33: Spotřeba energie (a) a proudová hustota (b) pro dvoukomorovou jednotku M.V.

4.3. Další diskuse

4.3.1. Praktičnost designu a škálovatelnost

Nový design a škálování komponent do větších rozměrů v jednotce IV. (respektive V.) generace významně zjednodušily také práci s jednotkou. Problémy s náročným sestavením, zatěsněním a servisem jednotek předchozích generací, které byly způsobeny z velké části velmi malými rozměry jednotlivých komponent, byly do značné míry eliminovány. Vyšší průtoky, které škálovaná jednotka umožňuje, jsou samozřejmě mimo vyššího výkonu co do množství upraveného roztoku výhodné také z hlediska testování jednotky, neboť dovolují odběr vzorků v mnohem kratších intervalech, a tedy rychlejší a snazší charakterizaci zařízení.

Detaily změn v rozdělovači oproti předchozí generaci byly popsány v experimentální části v odstavci 3.2.1. Experimenty provedené v rámci této práce potvrzují funkčnost rozdělovače jak z hlediska separace produktů, tak z hlediska praktičnosti integrace do zařízení. Protože je rozdělovač součástí rámu na porézní médium, které je z obou stran po celých plochách obklopeno neporézními membránami, odpadá značná obtíž s utěsněním jednotky právě v oblasti, kde rozdělovač jako samostatný díl nasedal na výstupní hranu porézního média. Toto uspořádání navíc redukuje počet potřebných dílů. Důležitým benefitem integrace rozdělovače do rámu porézního média je i možnost snadného škálování do více komor, jako je tomu v jednotce V. generace. Protože jsou rámy na porézní médium ve vícekomorové jednotce uchyceny kolíčky, a nikoliv závitovými tyčemi jako v případě původní jednotky IV. generace (jednotky M.IV), lze vícekomorová jednotka během několika minut a bez obtíží rozložit, servisovat a opět složit, což bylo v případě jednotek M.IV obtížné.

Závitové tyče procházející membránami a rámem na porézní médium v jednotkách M.IV způsobovaly rovněž problémy s funkčností, protože při stažení jednotky mohlo dojít ke kontaktu závitových tyčí s membránami, a tedy průchodu parazitních proudů.

Nevýhodou integrace rozdělovače je nemožnost nastavit jeho pozici vzhledem k poréznímu materiálu pro regulaci poměru mezi objemovým výtokem diluátu a koncentrátu, který by tímto způsobem měl jít ve prospěch zisku vody ovlivnit. Za tímto účelem musí být tedy jednotka rozložena a rám vyměněn za rám s rozdělovačem vyrobeným dle potřeby v jiné pozici. Přepážka tvořící rozdělovač je navíc v jednotkách IV. generace silná (3 mm), což může způsobovat dodatečné míchání roztoků v porézním médiu těsně před rozdělovačem a ovlivnit také poměr objemů odebraných produktů. Změny v designu by v budoucnu měly zohlednit rovněž oddělený vstup a výstup roztoku z jednotlivých médií, jak bylo vysvětleno v odstavci 4.2.2

4.3.2. Výběr a optimalizace materiálů

Funkčnost použitých porézních materiálů opět napovídá širokým možnostem výběru porézního materiálu pro šokovou elektrodialýzu. Tato práce ukazuje fungování principů SED také na materiálech s výrazně většími rozměry pórů, než bylo testováno a uvažováno dříve. Větší póry znamenají nižší hydrodynamický odpor materiálu, a tedy větší průchodnost bez nutnosti vysokých tlaků. Materiály použité v této práci byly schopny s použitím peristaltických čerpadel propustit až několik desítek mililitrů roztoku za minutu (bez přiloženého napětí) a několik jednotek mililitrů za minutu za současné funkce procesu. V práci bylo dosaženo uspokojivých výsledků odsolení (>99 %) s použitím materiálu s vysokým zastoupením pórů o rozměrech mezi 10 a 20 mikrony. Materiál s póry o velikosti okolo 40 μm poskytl výsledky znatelně horší. Nicméně z naměřených dat nelze vyvodit přesné závěry ve vztahu k velikosti pórů, neboť se liší chemické složení materiálů, a pravděpodobně tedy i povrchový náboj, který hraje při tvorbě šokové vlny zásadní roli. Povrchový náboj, tedy zeta potenciál, je pro charakterizaci důležitá veličina. K měření zeta potenciálů v porézních materiálech jsou zapotřebí metody vyžadující neobvyklé a obtížně dostupné cely a vzorky přesných tvarů i rozměrů. Těmito metodami se zabývají například zahraniční společnosti Dispersion Technology Inc. (princip seismo-elektrického a elektro-seismického efektu) či rakouský Anton Paar (měření elektrostatických potenciálů na rozhraní pevné látky/tekutiny).

Porézní materiál je zcela klíčovým prvkem, který ovlivní energetické nároky celého zařízení. Optimalizace velikosti pórů a současně povrchového náboje porézního média může být cestou k razantnímu snížení energetických nároků procesu. Další cestou ke snížení spotřeby energie je i změna tvaru a rozměrů porézního materiálu, jak bylo popsáno v 2.3.4. Zvětšením průřezové plochy média se využije nejen zákonů škálování tohoto procesu, ale také dojde ke zvýšení propustnosti jednotky rozšířením nátokové hrany.

5. Závěr

Škálovatelnost je zásadním kritériem pro zavedení každé nové technologie do praxe. Šoková elektrodialýza byla dosud provozována pouze na velmi malých laboratorních jednotkách. V této práci byla otestována funkčnost několikanásobně většího zařízení s 10 - 100x větší kapacitou a použitím porézních materiálů s o řád většími póry [proti referenčnímu zařízení testovaném v (Schlumpberger et al. 2015)]. Výsledky ukazují schopnost odstranit více než 99 % iontů z roztoku jednoho druhu elektrolytu v jediném desalinačním kroku, a to bez nárůstu energetických nároků v porovnání s provozem zařízení testovaných v předchozích publikovaných pracích. Vedle tvaru a velikosti média je velikost pórů důležitým parametrem ovlivňujícím desalinační výkon zařízení, přičemž příliš velké póry o velikosti několika desítek mikronů ztlačují schopnost desalinace, zatímco póry s maximální velikostí do zhruba 20 μm pravděpodobně nabízí dobrý poměr mezi propustností roztoku a schopností propagovat deionizační šok. Pro zcela jasnou interpretaci musí být tyto výsledky znovu vyhodnoceny po charakterizaci a srovnání povrchového náboje materiálů.

Desalinační funkce zařízení byly do jisté míry pozorovány také v režimu podlimitního proudu. Bezrozměrný proud, který škáluje proud aplikovaný proudem limitním, byl vyhodnocen jako vhodný jediný proměnný parametr pro odhad a srovnání výkonu zařízení v režimu nadlimitního proudu, tedy za předpokladu dobře známých elektrochemických i morfologických charakteristik porézního média. Po vzoru zavedených elektromembránových technologií byla prověřena škálovatelnost jednotky do vícekomorového uspořádání. Navzdory očekávání nedošlo k poklesu, nýbrž k nárůstu spotřeby elektrické energie pro dosažení výkonu zařízení srovnatelného s jednodemrovým uspořádáním. Ačkoliv toto zjištění nehraje ve prospěch konkurenceschopnosti šokové elektrodialýzy vůči zavedeným desalinačním technologiím, škálování procesu i proces samotný jsou stále v raném stádiu a současný stav zařízení SED skýtá obrovský prostor pro optimalizaci. Modifikovaný design rozdělovače, oddělený vstup a odběr roztoků a vhodný výběr porézního média mohou významně přispět k dalšímu studiu procesu, snížení energetické náročnosti a zvýšení výkonu zařízení. Vzhledem k relativně nízkým nákladům na použité materiály a výrobu komponent a atraktivní funkce zahrnující selektivní separaci i schopnost téměř kompletní deionizace může šoková elektrodialýza v případě úspěšné optimalizace nabídnout zajímavé řešení pro lokální produkci čisté až ultra-čisté vody či selektivní úpravu roztoků všeho druhu.

Reference

- ALKHADRA, Mohammad A., Kameron M. CONFORTI, Tao GAO, Huanhuan TIAN a Martin Z. BAZANT, 2019. Continuous Separation of Radionuclides from Contaminated Water by Shock Electrodialysis. *Environmental Science & Technology*. ISSN 0013-936X, 1520-5851. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.9b05380
- ALKHADRA, Mohammad A., Tao GAO, Kameron M. CONFORTI, Huanhuan TIAN a Martin Z. BAZANT, 2020. Small-scale desalination of seawater by shock electrodialysis. *Desalination*. **476**, 114219. ISSN 0011-9164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2019.114219
- AQION, 2015. *Table of Diffusion Coefficients* [vid. 2020-04-29]. Dostupné z: <https://www.aqion.de/site/194>
- BAKER, Richard W., 2004. *Membrane technology and applications*. 2nd ed. Chichester ; New York: J. Wiley. ISBN 978-0-470-85445-7.
- BAKER, Richard W., 2012. *Membrane technology and applications*. 3rd ed. Chichester, West Sussex ; Hoboken: John Wiley & Sons. ISBN 978-1-118-35971-6.
- BAZANT, Martin Zdenek, EthelMae Victoria DYDEK, Daosheng DENG a Ali MANI, 2014. Method and apparatus for desalination and purification. US8801910B2. Dostupné z: <https://patents.google.com/patent/US8801910B2/en>
- BAZANT, Martin Zdenek, EthelMae Victoria DYDEK, Daosheng DENG a Ali MANI, 2015. Desalination and purification system. US8999132B2. Dostupné z: <https://patents.google.com/patent/US8999132B2/en>
- BERNARDES, Andrea, Marco Antônio Siqueira RODRIGUES a Jane Zoppas FERREIRA, ed., 2014. *Electrodialysis and Water Reuse: Novel Approaches*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag. Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering. ISBN 978-3-642-40248-7. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-642-40249-4
- CONDORCHEM ENVITECH, 2019. Ultrapure water by electrodeionization. *Industrial wastewater & air treatment*. Dostupné z: <https://blog-en.condorchem.com/ultrapure-water-electrodeionization/>
- CONFORTI, Kameron M. a Martin Z. BAZANT, 2019. Continuous ion-selective separations by shock electrodialysis. *AIChE Journal*. **66**(1), e16751. ISSN 1547-5905. Dostupné z: doi:10.1002/aic.16751
- CONFORTI, Kameron Michael, 2019. *Continuous Ion-selective Separation by Shock Electrodialysis*. Boston. Disertační práce. Massachusetts Institute of Technology.
- ČÍŽEK, Jan, 2018. *Optimalizace porézního materiálu v modulu šokové elektrodialýzy*. Liberec, Czech Republic. Bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci.
- DENG, Daosheng, Wassim AOUAD, William A. BRAFF, Sven SCHLUMPBERGER, Matthew E. SUSS a Martin Z. BAZANT, 2015. Water purification by shock electrodialysis: Deionization, filtration, separation, and disinfection. *Desalination*. **357**, 77–83. ISSN 0011-9164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2014.11.011
- DENG, Daosheng, E. Victoria DYDEK, Ji-Hyung HAN, Sven SCHLUMPBERGER, Ali MANI, Boris ZALTZMAN a Martin Z. BAZANT, 2013. Overlimiting Current and Shock

- Electrodialysis in Porous Media. *Langmuir*. American Chemical Society, **29**(52), 16167–16177. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/la4040547
- DYDEK, E. Victoria, Boris ZALTZMAN, Isaak RUBINSTEIN, D. S. DENG, Ali MANI a Martin Z. BAZANT, 2011. Overlimiting Current in a Microchannel. *Physical Review Letters*. American Physical Society, **107**(11), 118301. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.107.118301
- FAO, 2020. *Water Scarcity*. [vid. 2020-03-12]. Dostupné z: <http://www.fao.org/land-water/water/water-scarcity/en/>
- GHAFFOUR, Noredine, Thomas M. MISSIMER a Gary L. AMY, 2013. Technical review and evaluation of the economics of water desalination: Current and future challenges for better water supply sustainability. *Desalination*. **309**, 197–207. ISSN 0011-9164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2012.10.015
- HANKINS, Nicholas P. a Rajindar SINGH, ed., 2016. *Emerging membrane technology for sustainable water treatment*. Amsterdam: Elsevier. ISBN 978-0-444-63312-5.
- HOFSTE, Rotger Willem, Paul REIG a Leah SCHLEIFER, 2019. 17 Countries, Home to One-Quarter of the World's Population, Face Extremely High Water Stress. *World Resources Institute* [vid. 2020-05-20]. Dostupné z: <https://www.wri.org/blog/2019/08/17-countries-home-one-quarter-world-population-face-extremely-high-water-stress>
- JELÍNEK, Luděk, Helena PARŠCHOVÁ, Martin PAIDAR a Eva MIŠTOVÁ, 2008. *Desalinační a separační metody v úpravě vody*. 1. vyd. Praha: VŠCHT Praha. ISBN 978-80-7080-705-7.
- JONES, Edward, Manzoor QADIR, Michelle T. H. VAN VLIET, Vladimir SMAKHTIN a Seongmu KANG, 2019. The state of desalination and brine production: A global outlook. *Science of The Total Environment*. **657**, 1343–1356. ISSN 0048-9697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2018.12.076
- KARIDURAGANAVAR, Mahadevappa Y., Arjumand A. KITTUR a Srikant S. KULKARNI, 2012. Ion Exchange Membranes: Preparation, Properties, and Applications. In: Inamuddin DR. a Mohammad LUQMAN, ed. *Ion Exchange Technology I: Theory and Materials*. Dordrecht: Springer Netherlands, s. 233–276. ISBN 978-94-007-1700-8. Dostupné z: doi:10.1007/978-94-007-1700-8_7
- KIM, Sung Jae, Sung Hee KO, Kwan Hyung KANG a Jongyoon HAN, 2010. Direct seawater desalination by ion concentration polarization. *Nature Nanotechnology*. **5**(4), 297–301. ISSN 1748-3395. Dostupné z: doi:10.1038/nnano.2010.34
- KINČL, Jan, 2013. Odsolování syrovátky elektrodialýzou. In: *Workshop Membránové procesy v mlékárenství*. Univerzita Pardubice. Dostupné z: <http://www.czemp.cz/cs/aktuality/v-pardubicich-se-konal-workshop-membranove-procesy-v-mlekarenstvi>
- KOSINA, Jakub, 2018. *Separace diluátu a koncentráту v modulu šokové elektrodialýzy*. Liberec, Czech Republic. Bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci.
- LIU, Xuan, Päivi MÄKI-ARVELA, Atte AHO, Zuzana VAJGLOVA, Vladimir M. GUN'KO, Ivo HEINMAA, Narendra KUMAR, Kari ERÄNEN, Tapio SALMI a Dmitry Yu. MURZIN, 2018. Zeta Potential of Beta Zeolites: Influence of Structure, Acidity, pH, Temperature and Concentration. *Molecules : A Journal of Synthetic Chemistry and Natural Product Chemistry*. **23**(4). ISSN 1420-3049. Dostupné z: doi:10.3390/molecules23040946

- MANI, Ali a Martin Z. BAZANT, 2011. Deionization shocks in microstructures. *Physical Review. E, Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*. **84**(6 Pt 1), 061504. ISSN 1550-2376. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevE.84.061504
- MANI, Ali, Thomas A. ZANGLE a Juan G. SANTIAGO, 2009a. On the Propagation of Concentration Polarization from Microchannel–Nanochannel Interfaces Part I: Analytical Model and Characteristic Analysis. *Langmuir*. American Chemical Society, **25**(6), 3898–3908. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/la803317p
- MEMBRRAIN S.R.O., 2020a. *Elektrodeionizace* [vid. 2020-04-02]. Dostupné z: <https://www.membrain.cz/elektrodeionizace.html>
- MEMBRRAIN S.R.O., 2020b. *Elektrodialýza* [vid. 2020-04-06]. Dostupné z: <https://www.membrain.cz/elektrodialyza.html>
- MISHCHUK, N. A. a P. V. TAKHISTOV, 1995. Electroosmosis of the second kind. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **95**(2), 119–131. ISSN 0927-7757. Dostupné z: doi:10.1016/0927-7757(94)02988-5
- NAM, Sungmin, Inhee CHO, Joonseong HEO, Geunbae LIM, Martin Z. BAZANT, Dustin Jaesuk MOON, Gun Yong SUNG a Sung Jae KIM, 2015. Experimental verification of overlimiting current by surface conduction and electro-osmotic flow in microchannels. *Physical Review Letters*. **114**(11), 114501. ISSN 1079-7114. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.114.114501
- NIKONENKO, Victor V., Anna V. KOVALENKO, Mahamet K. URTENOV, Natalia D. PISMENSKAYA, Jongyoon HAN, Philippe SISTAT a Gérald POURCELLEY, 2014. Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives. *Desalination*. **342**, Special Issue: Electromembrane Processes for Desalination, 85–106. ISSN 0011-9164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2014.01.008
- NIKONENKO, Victor V., Natalia D. PISMENSKAYA, Elena I. BELOVA, Philippe SISTAT, Patrice HUGUET, Gérald POURCELLEY a Christian LARCHET, 2010. Intensive current transfer in membrane systems: Modelling, mechanisms and application in electro dialysis. *Advances in Colloid and Interface Science*. **160**(1), 101–123. ISSN 0001-8686. Dostupné z: doi:10.1016/j.cis.2010.08.001
- OTTO, Betsy a Leah SCHLEIFER, 2020. Domestic Water Use Grew 600% Over the Past 50 Years. *World Resources Institute* [vid. 2020-05-20]. Dostupné z: <https://www.wri.org/blog/2020/02/growth-domestic-water-use>
- QASIM, Muhammad, Mohamed BADRELZAMAN, Noora N. DARWISH, Naif A. DARWISH a Nidal HILAL, 2019. Reverse osmosis desalination: A state-of-the-art review. *Desalination*. **459**, 59–104. ISSN 0011-9164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2019.02.008
- SADRZADEH, Mohtada a Toraj MOHAMMADI, 2009. Treatment of sea water using electro dialysis: Current efficiency evaluation. *Desalination*. **249**(1), 279–285. ISSN 0011-9164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2008.10.029
- SCHLUMPBERGER, Sven, Nancy B. LU, Matthew E. SUSS a Martin Z. BAZANT, 2015. Scalable and Continuous Water Deionization by Shock Electro dialysis. *Environmental Science & Technology Letters*. American Chemical Society, **2**(12), 367–372. Dostupné z: doi:10.1021/acs.estlett.5b00303

- SINGH, Rajindar, 2016. Chapter 6 - Desalination and On-site Energy for Groundwater Treatment in Developing Countries Using Fuel Cells. In: Nicholas P. HANKINS a Rajindar SINGH, ed. *Emerging Membrane Technology for Sustainable Water Treatment*. Boston: Elsevier, s. 135–162 [vid. 2020-03-30]. ISBN 978-0-444-63312-5. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-444-63312-5.00006-1
- STRATHMANN, H., 2004. *Ion-exchange membrane separation processes*. 1st ed. Amsterdam ; Boston: Elsevier. Membrane science and technology series, 9. ISBN 978-0-444-50236-0.
- STRATHMANN, H., 2010. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. *Desalination*. **264**(3), Special Issue to honour the previous editor Miriam Balaban, 268–288. ISSN 0011-9164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2010.04.069
- UNESCO, 2012. Managing Water under Uncertainty and Risk. In: *The United Nations World Water Development Report 4*. Paris: UNESCO. ISBN 978-92-3-104235-5. Dostupné z: <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000215644>
- UNESCO a UN-WATER, 2020. *United Nations World Water Development Report 2020: Water and Climate Change, Paris*. Paris: UNESCO. ISBN 978-92-3-100371-4. Dostupné z: <https://www.unwater.org/publications/world-water-development-report-2020/>
- USGS, 2019. *How Much Water is There on Earth?* [vid. 2020-05-28]. Dostupné z: https://www.usgs.gov/special-topic/water-science-school/science/how-much-water-there-earth?qt-science_center_objects=0#qt-science_center_objects
- VAN DER BRUGGEN, Bart, 2018. Chapter 7 - Ion-exchange membrane systems—Electrodialysis and other electromembrane processes. In: Patricia LUIS, ed. *Fundamental Modelling of Membrane Systems*. Elsevier, s. 251–300. ISBN 978-0-12-813483-2. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-813483-2.00007-1
- WENTEN, I. G. a KHOIRUDDIN, 2016. Reverse osmosis applications: Prospect and challenges. *Desalination*. **391**, Advances in Membrane Des: Keynotes from MEMDES 2-Singapore, 112–125. ISSN 0011-9164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2015.12.011
- WHO, 2019. *Drinking-water* [vid. 2020-03-12]. Dostupné z: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water>
- WIKIPEDIA CONTRIBUTORS, 2019. *Úpravna vod.* [vid. 2020-05-20]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=%C3%9Apravna_vod&oldid=17822280
- WIKIPEDIA CONTRIBUTORS, 2020a. *Čistírna odpadních vod.* [vid. 2020-05-20]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=%C4%8Cist%C3%ADrna_odpadn%C3%ADch_vod&oldid=18528173
- WIKIPEDIA CONTRIBUTORS, 2020b. *Ultrapure water.* [vid. 2020-03-31]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Ultrapure_water&oldid=942411731
- WILF, Mark a Craig BARTELS, 2005. Optimization of seawater RO systems design. *Desalination*. **173**(1), 1–12. ISSN 0011-9164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2004.06.206
- ZANGLE, Thomas A., Ali MANI a Juan G. SANTIAGO, 2009. On the Propagation of Concentration Polarization from Microchannel–Nanochannel Interfaces Part II: Numerical

and Experimental Study. *Langmuir*. American Chemical Society, **25**(6), 3909–3916. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/la803318e

ZARZO, Domingo a Daniel PRATS, 2018. Desalination and energy consumption. What can we expect in the near future? *Desalination*. **427**, 1–9. ISSN 0011-9164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2017.10.046