



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI  
Fakulta mechatroniky, informatiky  
a mezioborových studií ■

# Separace diluátu a koncentráту v modulu šokové elektrodialýzy

## Bakalářská práce

*Studijní program:* B3942 – Nanotechnologie  
*Studijní obor:* 3942R002 – Nanomateriály

*Autor práce:* **Jakub Kosina**  
*Vedoucí práce:* Ing. Jaromír Marek, Ph.D.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC  
Faculty of Mechatronics, Informatics  
and Interdisciplinary Studies ■

# Separation of diluate and concentrate stream in shock electro dialysis unit

## Bachelor thesis

*Study programme:* B3942 – Nanotechnology  
*Study branch:* 3942R002 – Nanomaterials

*Author:* **Jakub Kosina**  
*Supervisor:* Ing. Jaromír Marek, Ph.D.



## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jakub Kosina**  
Osobní číslo: **M15000138**  
Studijní program: **B3942 Nanotechnologie**  
Studijní obor: **Nanomateriály**  
Název tématu: **Separace diluátu a koncentrátu v modulu šokové elektrodiálýzy**  
Zadávací katedra: **Ústav nových technologií a aplikované informatiky**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Seznamte se s klasifikací membránových procesů
2. Seznamte se v laboratoři s elektromembránovými procesy a standardní elektrodiálýzou
3. Seznamte se s metodami charakteristiky a teorií šokových (rázových) vln
4. Vypracujte rešerši na téma šoková elektrodiálýza rozšiřování mezní vrstvy
5. Navrhněte způsoby rozšiřování mezní vrstvy na základě zadaných matematických modelů
6. Otestujte laboratorně nejméně 3 způsoby řešení separace mezní vrstvy (tloušťka porézního materiálu, odběrná místa a vhodný průtok)
7. Vyhodnoťte experimenty na základě kvality separovaných produktů

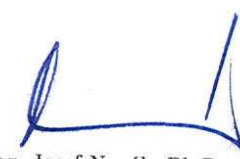
Rozsah grafických prací: **dle potřeby**  
Rozsah pracovní zprávy: **30 - 40 stran**  
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**  
Seznam odborné literatury:

- [1] Jelínek L. a kol.: Desalinační a separační metody v úpravě vody, VŠCHT Praha 2009, ISBN 978-80-7080-705-7.  
[2] Palatý Z.: Membránové procesy, CZEMP 2012, ISBN 978-80-7080-808-5.  
[3] Deng D., Aouad W., Braff W. A., Suss M. E., Bazant M.Z.: Water purification by shock electro dialysis: Deionization, filtration, separation and disinfection. J.Desalination, Vol.357, 2015, p.77 - 83.  
[4] Bazant M.Z., Dydek E.V., Deng D., Mani A.: Method and apparatus for desalination and purification, US 8801910 B2, 12.8.2014, M.I.T.  
[5] Dvořák J., Boháčková V., Koryta J.: Elektrochemie. Vysokošk. učebnice. 2. doplň. vyd. Praha: Academia, 1975. 464, [1] s.  
[6] Sawyer D.T, Sobkowiak A., Roberts J.L.: Electrochemistry for Chemists, Wiley 1995, 9780471594680.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Jaromír Marek, Ph.D.**  
Ústav nových technologií a aplikované informatiky  
Konzultant bakalářské práce: **Ing. Martin Mazač, Ph.D.**  
Datum zadání bakalářské práce: **19. října 2017**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **14. května 2018**

  
prof. Ing. Zdeněk Plíva, Ph.D.  
děkan



  
Ing. Josef Novák, Ph.D.  
vedoucí ústavu

V Liberci dne 19. října 2017

## Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

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

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím bakalářské práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum: 14. 5. 2018

Podpis: 

## Poděkování

Děkuji vedoucímu své bakalářské práce, panu Ing. Jaromíru Markovi Ph.D. za konzultace a poskytnuté cenné rady. Rád bych poděkoval také panu Ing. Martinu Mazačovi Ph.D. za pomoc s návrhem a konstrukcí modulu šokové elektrodialýzy. V neposlední řadě děkuji také svojí rodině za psychickou podporu.

## Abstract

Theory of shock electro dialysis (SED) promises effective one-step desalination of water. This method could be the breakthrough technology for energy industry, where superclean water is requested. We face many challenges during construction of SED unit. Sealing the whole unit is crucial as many electro dialysis units used in industry still suffers from this problem. Many methods and materials were used during our experiments. We have researched theoretical features of the shock electro dialysis. We try to understand them and use them in development of our unit. Separation of diluate and concentrate stream highly depends on such phenomena as electroosmotic flow (EOF), electroosmotic instability (EOI), ion concentration polarization (ICP) and overlimiting current (OLC). Mathematical apparatus for description of shock waves – method of characteristic is also very important. Porous material is located in the centre of the unit. Phenomena (EOF, EOI, ICP, OLC) present in the material were described in pores smaller than 10nm, and approved by Zaltsman, for porous materials of 1-500 nm diameter. The aim of this study is to unite theory with our observation, develop the scale-up of shock electro dialysis modul and localize sampling spot for diluate. We were able to achieve 26 – 99% of salt rejection in batch mode process depending on experimental conditions.

## Keywords

shock electro dialysis, membrane, desalination, overlimiting current, unit, concentrate, diluate

## Abstrakt

Teorie šokové elektrodialýzy (SED) slibuje efektivní desalinaci vody v jednom kroku. Tato metoda by mohla být průlomovou technologií pro energetický průmysl, kde jsou vysoké nároky na čistotu vody. Konstrukce modulu šokové elektrodialýzy nás staví před mnoho problémů. Jedna z největších výzev je zatěsnění celého zařízení. Tímto problémem trpí i mnoho zařízení klasické elektrodialýzy. Při našem výzkumu jsme použili mnoho různých materiálů a metod. Snažili jsme se vyhledat dostupné informace o teorii šokové elektrodialýzy a příslušných jevech, abychom je mohli použít pro vývoj našeho modulu. Separace diluátu a koncentrátu je závislá na těchto jevech: elektroosmotický tok (EOF), elektroosmotická nestabilita (EOI), iontová koncentrační polarizace (ICP) a nadlimitní proudy (OLC). Pro popis šokové elektrodialýzy jsou také velmi důležitým matematickým nástrojem metody charakteristiky. V zařízení šokové elektrodialýzy hraje důležitou roli porézní médium. Uvedené jevy (EOF, EOI, ICP) byly popsány v pórech menších než 10 nm, ale později dokázány Zaltsmanem pro porézní materiály s póry 1–500 nm. Cílem této práce je spojit teorii s našimi experimenty, vyvinout modul šokové elektrodialýzy, který bude možné nadále zvětšovat pro vyšší průtoky, a především nalézt odběrné místo pro diluát. V dosavadních experimentech jsme dosáhli 26–99 % odsolení v závislosti na podmínkách experimentů.

## Klíčová slova

šoková elektrodialýza, membrána, desalinace, nadlimitní proud, modul, koncentrát, diluát



# Obsah

<b>Úvod</b> .....	<b>11</b>
<b>1 Teoretická část</b> .....	<b>12</b>
<b>1.1 Solnost vody</b> .....	<b>12</b>
<b>1.2 Membránové procesy</b> .....	<b>13</b>
<b>1.3 Membrány</b> .....	<b>13</b>
1.3.1 Transport látek membránou.....	14
<b>1.4 Membránové moduly</b> .....	<b>14</b>
<b>1.5 Tlakové membránové procesy</b> .....	<b>15</b>
<b>1.6 Elektromembránové separační procesy</b> .....	<b>15</b>
1.6.1 Transport hmoty a náboje.....	16
1.6.2 Elektrodialýza.....	16
1.6.3 Elektrodeionizace .....	18
<b>1.7 Šoková elektrodialýza</b> .....	<b>19</b>
1.7.1 Zkoumané jevy .....	19
1.7.2 Koncentrační polarizace.....	19
1.7.3 Nadlimitní proud.....	21
1.7.4 Konvekce vyvolaná elektrickým proudem.....	23
1.7.5 Elektroosmóza.....	24
1.7.6 Metody charakteristiky.....	25
1.7.7 Využití pro šokovou elektrodialýzu .....	25
<b>1.8 Modul šokové elektrodialýzy</b> .....	<b>25</b>
1.8.1 Modul šokové elektrodialýzy I. generace .....	26
1.8.2 Modul šokové elektrodialýzy II. generace.....	28
<b>2 Experimentální část</b> .....	<b>30</b>
<b>2.1 Měření nadlimitních proudů na modulu klasické elektrodialýzy</b> .....	<b>30</b>
<b>2.2 Konstrukce modulu šokové elektrodialýzy</b> .....	<b>30</b>
2.2.1 Kostra.....	30
2.2.2 Porézní materiál.....	31
2.2.3 Membrány.....	31
2.2.4 Šrouby.....	32
2.2.5 Těsnění.....	32
2.2.6 Jehly a hadičky.....	32
2.2.7 Lepidlo.....	32

2.2.8	Elektrody.....	33
2.2.9	Roztok.....	33
2.2.10	Nářadí a nástroje.....	33
<b>2.3</b>	<b>Aparatura pro měření.....</b>	<b>33</b>
2.3.1	Potenciostat.....	34
2.3.2	Čerpadla.....	34
2.3.3	Konduktometr.....	34
2.3.4	Laboratorní sklo.....	34
<b>2.4</b>	<b>Měření modulu šokové elektrodiálýzy.....</b>	<b>34</b>
<b>3</b>	<b>Diskuze a výsledky.....</b>	<b>36</b>
3.1	Režim nadlimitních proudů v klasické elektrodiálýze.....	36
3.2	Výsledky experimentů s modulem II. generace.....	36
3.3	Výsledky měření s modulem III. generace.....	38
3.3.1	Stavba modulu.....	38
3.3.2	Rozdělovač.....	38
3.3.3	Chronoamperometrie modulu II. generace.....	41
3.3.4	Chronoamperometrie modulu III. generace.....	42
3.3.5	Výsledky odsolování.....	44
<b>4</b>	<b>Závěr.....</b>	<b>51</b>
	<b>Seznam literatury.....</b>	<b>53</b>
	<b>Příloha CD.....</b>	<b>59</b>

## Seznam obrázků

Obrázek 1: Schéma membránového procesu .....	13
Obrázek 2: Tangenciální nátok – crossflow uspořádání.....	14
Obrázek 3: Schéma elektrodialyzéru .....	17
Obrázek 4: Schéma elektrodeionizace .....	18
Obrázek 5: Koncentrační polarizace .....	19
Obrázek 6: Schéma voltampérové charakteristiky ionexové membrány .....	21
Obrázek 7: Schéma jevů souvisejících s nadlimitními proudy .....	23
Obrázek 8: Schéma modulu I. generace.....	27
Obrázek 9: Modul I. generace .....	27
Obrázek 10: Schéma vnitřního uspořádání modulu II. generace.....	29
Obrázek 11: Modul II. generace.....	29
Obrázek 12: Modul III. generace, pohled shora bez čelního dílu.....	39
Obrázek 13: Rozdělovač s vyfrézovanou komorou.....	40
Obrázek 14: Rozdělovač s přímým kontaktem jehel s porézním materiálem .....	40

## Seznam grafů

Graf 1: Voltamperová charakteristika elektrodialyzního modulu.....	36
Graf 2: Příklad nestabilního průběhu .....	41
Graf 3: Příklad stabilního průběhu .....	42
Graf 4: Stabilní měření modulu III. generace dlouhé 24h.....	42
Graf 5: Ukázka ustálení z původního vysokého proudu .....	43
Graf 6: Ukázka nepravidelného zvýšení proudu na původní hodnotu.....	44
Graf 7: Měření odsolování modulu III.generace, zásobní roztok 13 $\mu\text{S}/\text{cm}$ .....	45
Graf 8: Měření odsolování modulu III.generace, zásobní roztok 25 $\mu\text{S}/\text{cm}$ .....	46
Graf 9: Měření odsolování modulu III.generace, zásobní roztok 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ .....	46
Graf 10: Měření odsolování modulu III.generace, zásobní roztok 76,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ .....	47
Graf 11: Měření odsolování modulu III.generace, zásobní roztok 90 $\mu\text{S}/\text{cm}$ .....	47
Graf 12: Měření odsolování modulu III.generace, zásobní roztok 249,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ .....	48
Graf 13: Měření odsolování modulu III.generace, zásobní roztok 503 $\mu\text{S}/\text{cm}$ .....	48
Graf 14: Měření odsolování modulu III.generace, zásobní roztok 1030 $\mu\text{S}/\text{cm}$ .....	49

## Seznam tabulek

Tabulka 1: Solnost vody .....	12
Tabulka 2: Výsledky odsolení pro různé komponenty modulu II. generace .....	37

## Seznam zkratek

BPA	Bisfenol A
BL	mezní vrstva (boundary layer)
EC	elektrokonvekce (electroconvection)
ICP	koncentrační polarizace (ion concentration polarization)
EOF	elektroosmotický tok (electroosmotic flow)
GC	gravitační konvekce (gravitational convection)
MIT	Massachusettský technologický institut
OLC	nadlimitní proud (overlimiting current)
PC	polykarbonát
PTFE	polytetrafluoretylen
PVC	polyvinylchlorid
SCR	prostor nabitých oblastí (space charge region)
SED	šoková elektrodialýza (shock electro dialysis)
TUL	Technická univerzita Liberec

## Úvod

Voda je pro lidstvo důležitá nejen ve formě vody pitné, ale také jako průmyslová surovina. Spotřeba vody v průmyslu a zavlažování je několikanásobně vyšší než spotřeba vody pitné. V energetickém průmyslu představuje voda pracovní medium. V turbínách se s vodou pracuje při vysokých tlacích a teplotách, proto je velice důležitá její čistota, tedy nepřítomnost pevných i rozpuštěných látek. Při nedokonalé úpravě vody velmi snadno vznikají usazeniny a koroze. Kvůli tomu je požadována voda o vysoké čistotě. V současné době existují pouze dvě technologie umožňující výrobu dostatečně čisté vody pro tyto účely. Jednou z nich je ionexová technologie a druhou jedno až vícestupňová reverzní osmóza doplněná elektrodeionizací. Jedná se tedy o několikastupňový proces odsolování. Šoková elektrodialýza na rozdíl od uvedených membránových technologií teoreticky umožňuje jednokrokové odsolení až na ultračistou vodu. Ve své práci se zabývám separací diluátu a koncentrátu v modulu šokové elektrodialýzy. Navrhuji několik řešení separace a popisuji návrh a konstrukci modulů šokové elektrodialýzy II. a III. generace. Popisuji, vyhodnocuji a diskutuji výsledky experimentů a navrhuji možné směřování dalšího výzkumu.

# 1 Teoretická část

## 1.1 Solnost vody

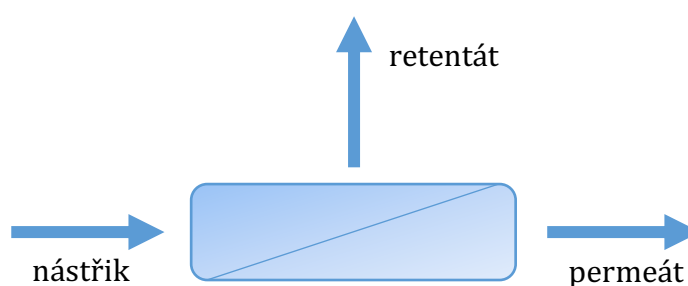
Kvalita technické vody se posuzuje podle koncentrace rozpuštěných solí udávané v jednotkách gram na liter (g/l). Měrná vodivost neboli konduktivita je veličina, udávající schopnost látky vést elektrický proud a má jednotku Siemens na metr (S/m). Schopnost vody vést elektrický proud souvisí právě s koncentrací rozpuštěných solí. V praxi se pro měrnou vodivost vody používají jednotky mikroSiemens na centimetr ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). V koncentracích pohybujících se v řádu stovek gramů na liter se hodnoty koncentrace rozpuštěných solí v mg/l číselně přibližně rovnají měrné konduktivitě v  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Měrná konduktivita ideálně čisté vody, tedy molekuly  $\text{H}_2\text{O}$  je  $0,055 \mu\text{S}/\text{cm}$  při teplotě  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  (Light et al. 2005). Koncentrace solí a měrné konduktivity různých druhů vody jsou udány v tabulce 1.

Tabulka 1: Solnost vody

Druh vody	Koncentrace solí [mg/l]	Měrná konduktivita [ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]
<b>Teoretická voda (H<sub>2</sub>O)</b>	0	0,056
<b>Voda pro energetiku</b>	0,1 – 0,2	0,1 – 0,2 Dle norem (ČSN 07 7401 pro nízkotlaké a středotlaké okruhy, ČSN 07 7403 pro vysokotlaké okruhy)
<b>Destilovaná voda</b>	4 – 5	4 – 5
<b>Pitná voda</b>	100 – 300	100 – 800 (mezní limit 1250) Dříve dle normy ČSN 757111 Dnes dle vyhlášky Ministerstva zdravotnictví č.376/2000 Sb. a č.252/2004 Sb.
<b>Užitková voda</b>	300 – 600	300 – 600
<b>Mořská voda</b>	35 000 – 40 000	30 000 – 60 000

## 1.2 Membránové procesy

Membránové procesy jsou filtrační a desalinační procesy pro úpravu vody, které využívají selektivního transportu některé ze složek vstupního roztoku upravované vody přes membránu. Vstupující proud se nazývá nástřik. Proud prošlý membránou se nazývá permeát a proud, který membránou neprošel retentát. Výstupní proudy se také mohou dělit na koncentrát a diluát. Koncentrátem rozumíme část výstupního proudu s vysokou koncentrací dělených látek. Naopak diluát je proud ochuzený. Schéma membránového procesu ukazuje obrázek 1 (Jelínek 2008).



Obrázek 1: Schéma membránového procesu

## 1.3 Membrány

Membrána je klíčovým prvkem všech membránových procesů. Separální membrána je tenká polopropustná fólie. Pro některé látky je tedy propustná a pro jiné nepropustná. Tato selektivní vlastnost se také nazývá semipermeabilita. Selektivita membrány závisí na různých vlastnostech dělených látek. Mezi tyto vlastnosti patří velikost a elektrický náboj molekuly, afinita k membráně nebo různá rychlost difuze membránou. Propustnost membrány závisí na takzvané hnací síle. Hnací silou může být rozdíl koncentrací látky před a za membránou, rozdíl tlaků, elektrické pole nebo teplotní gradient. Membrány můžeme dělit podle složení na homogenní a heterogenní. Homogenní membrány mají na rozdíl od heterogenních jednotné chemické složení. Homogenní membrány jsou většinou vyrobeny z polymerního materiálu. Heterogenní membrány bývají také polymerní. Polymer u nich plní funkci nosiče, který nese tenkou separální vrstvu z jiného materiálu. Porézní membrány lze také rozdělit podle vnitřní struktury na symetrické a asymetrické. Symetrické membrány mají stejnou velikost pórů

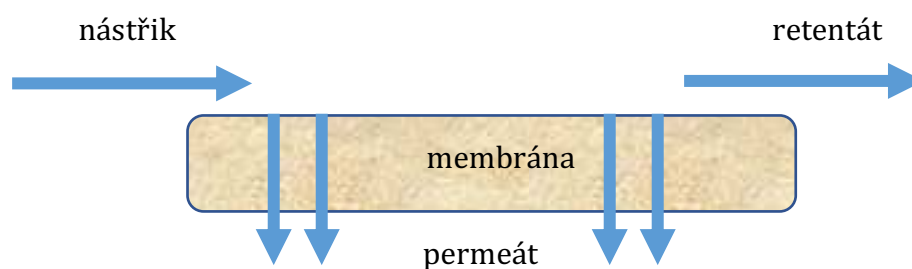
v celé své ploše. Asymetrické membrány jsou většinou membrány s tenkou separační vrstvou, která má póry menší než polymerní nosič. Pro elektromembránové procesy je důležité rozlišit katexové a anexové membrány. Katexové membrány nesou funkční skupiny se záporným nábojem a umožňují transport kladně nabitých částic. Anexové membrány oproti tomu nesou funkční skupiny s kladným nábojem a probíhá přes ně transport záporně nabitých částic (Jelínek 2008).

### 1.3.1 Transport látek membránou

Mechanismus transportu látek membránou závisí na charakteru membrány a procházejících látek. Samotný transport je nejčastěji popisován rozpustnostně – difúzním modelem, který se skládá z několika kroků. Prvním z těchto kroků je sorpce látky na povrchu membrány, dále její sorpce uvnitř membrány, difuze látky membránou a nakonec desorpce látky z povrchu na druhé straně membrány.

## 1.4 Membránové moduly

Pro zefektivnění membránových procesů je třeba pracovat s co největším povrchem membrány. Proto jsou membrány uspořádány do modulů různých tvarů. Kvůli zamezení efektu filtračního koláče se používá tzv. tangenciální nátok (viz obrázek 2).



Obrázek 2: Tangenciální nátok – crossflow uspořádání

Nejjednodušší jsou takzvané deskové moduly, kde jsou membrány naskládány za sebou. Toto uspořádání nevyužívá ale příliš efektivně objem zařízení. Daleko vhodnější jsou takzvané spirálové moduly. Jak napovídá název, membrány jsou svinuté do spirály. Další možné uspořádání je trubkové. Modul má tvar trubice,



kteřá mŕže bŕt dále dĕlena na kanály rŕznĕho prŕmĕru. Jak spir谩lovŕ, tak trubicovŕ modul daleko efektivnĕji využív谩 objem zařizenŕ. (Jelŕnek 2008)

### 1.5 Tlakovĕ membr谩novĕ procesy

Hnacŕ silou tlakovŕch membr谩novŕch procesŕ je gradient tlaku. N谩střik je přiv谩dĕn na membr谩nu pod tlakem, Āst proch谩zŕ membr谩nou (perme谩t) a Āst membr谩nou neproch谩zŕ a je z modulu odv谩dĕna jako retent谩t. Do tlakovŕch membr谩novŕch procesŕ řadŕme mikrofiltraci, ultrafiltraci, nanofiltraci a reverznŕ osmŕzu. Kromĕ reverznŕ osmŕzy využívajŕ tlakovĕ membr谩novĕ procesy tzv. sŕťovĕho mechanismu, tedy separace l谩tek na z谩kladĕ jejich velikosti. Podle velikosti pŕrŕ pouŕzŕvanŕch membr谩n pak filtraci rozliřujeme na mikrofiltraci (50 – 1000 nm), ultrafiltraci (3 - 10 nm) a nanofiltraci (1 - 3 nm). Maxim谩lnŕ velikost Āstic, kteře mohou membr谩nou projŕt, se pak rovn谩 velikost pŕrŕ membr谩ny. S klesajŕcŕ velikostŕ pŕrŕ roste velikost tlaku, kteřŕ je potřeba pouŕzt. Reverznŕ osmŕza využív谩 neporĕznŕch membr谩n. Separovanĕ sloŕky se v materi谩lu membr谩ny nejprve rozpouřtŕ, potĕ membr谩nou difundujŕ a z membr谩ny desorbujŕ do perme谩tu. U vřech membr谩novŕch procesŕ doch谩zŕ k jevu obdobnĕmu filtraĀnŕmu kol谩Āi přŕ klasickĕ filtraci. Zde se jedn谩 o n谩rŕst koncentrace v nehybnĕ hraniĀnŕ vrstvĕ. Vznik tĕto vrstvy je neŕadoucŕ, protože mŕže dojŕt ke vzniku gelovitĕ konzistence na povrchu membr谩ny a tŕm ke zvyřšení hydrodynamickĕho odporu membr谩ny. Tento dĕj a dĕje s nŕm spojenĕ se Āasto oznaĀujŕ termŕnem koncentraĀnŕ polarizace. Tlakovĕ membr谩novĕ procesy jsou tedy omezeny předevsŕm zpĕtnou difuzŕ koncentrovanĕ l谩tky zpĕt do roztoku za membr谩nou (Jelŕnek 2008, Palatŕ 2012).

### 1.6 Elektromembr谩novĕ separaĀnŕ procesy

Hnacŕ silou elektromembr谩novŕch procesŕ je gradient elektrickĕho potenci谩lu. Tyto procesy využívajŕ pohybu Āstic přes iontovĕ vŕmĕnnou, nebo bipol谩rnŕ membr谩nu v elektrickĕm poli. Kladnĕ nabitĕ Āstice se pohybujŕ smĕrem ke katodĕ, z谩pornĕ k anodĕ. Membr谩ny s rŕznŕmi funkĀnŕmi skupinami umoŕŕujŕ transport pouze nĕkterŕch Āstic.

### 1.6.1 Transport hmoty a náboje

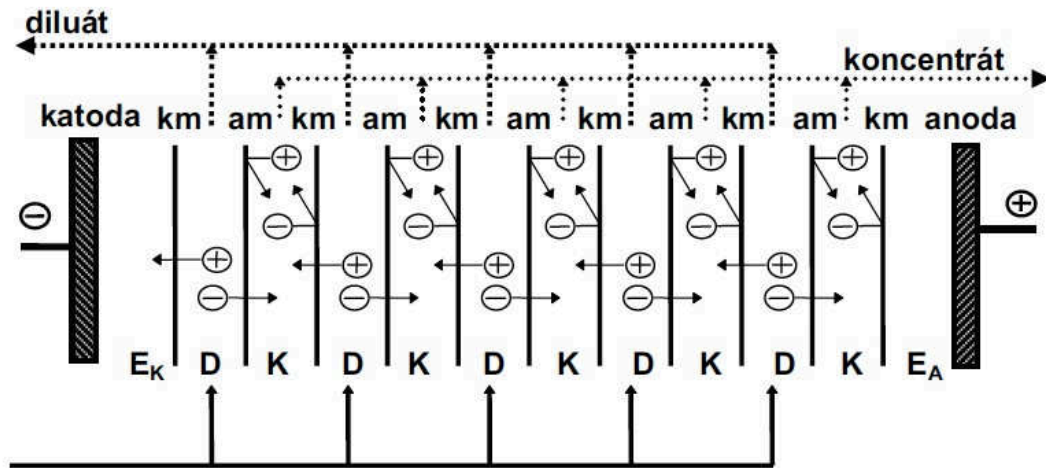
Transport hmoty a náboje v ionexových membránách lze popsat Nernst – Planckovou rovnicí.

$$J_{i,x} = -D_i \frac{dc_i}{dx} - u_i c_i \frac{d\varphi}{dx} + v_x c_i$$

Rovnice je uvedena pro zjednodušení ve tvaru pro transport v jednom směru. Obsahuje tři mechanismy transportu. První člen pravé strany popisuje difuzi pomocí Fickova zákona. Ten obsahuje difuzní koeficient iontu  $i$ , který značíme  $D_i$ , a gradient koncentrace ve směru osy  $x$  vyjádřený derivací koncentrace iontu  $c_i$  podle  $dx$ . Druhý člen popisuje tok hmoty migrací a obsahuje pohyblivost iontu  $i$  v prostředí  $u_i$ , jeho molární koncentraci  $c_i$  a gradient Galvaniho potenciálu vyjádřeného derivací  $\frac{d\varphi}{dx}$ . Poslední člen je takzvaný člen konvektivní odpovídající transportu hmoty konvektivním tokem elektrolytu,  $v_x$  značí rychlost konvektivního toku ve směru osy  $x$  (Jelínek 2009; Palatý 2012).

### 1.6.2 Elektrodialýza

Elektrodialýza je spolu s elektrodeionizací nejběžnějším elektromembránovým separačním procesem. Klasická elektrodialýza je elektromembránová technologie využívající selektivní průchod nabitých částic přes katexové a anexové membrány působením stejnosměrného proudu. Modul elektrodialýzy je tvořen několika páry katexových a anexových membrán. Tyto membrány jsou střídavě seřazené za sebou mezi dvěma elektrodami. Mezi elektrodou a sousední membránou je elektrodová komora, kde dochází k cirkulaci roztoku, aby se na elektrodách neusazovaly ionty prošlé membránou. Každý pár katexové a anexové membrány tvoří komoru. Kationty cestují směrem ke katodě, projdou přes katexovou membránu, ale jsou zadrženy na anexové membráně. Obdobně anionty cestují směrem k anodě, projdou přes anexovou membránu, ale katexová membrána je zadrží. Mezi membránami tak vznikají střídavě diluátové a koncentrátové komory. Schematické vnitřní uspořádání elektrodialyzéru je vidět na obrázku 3.

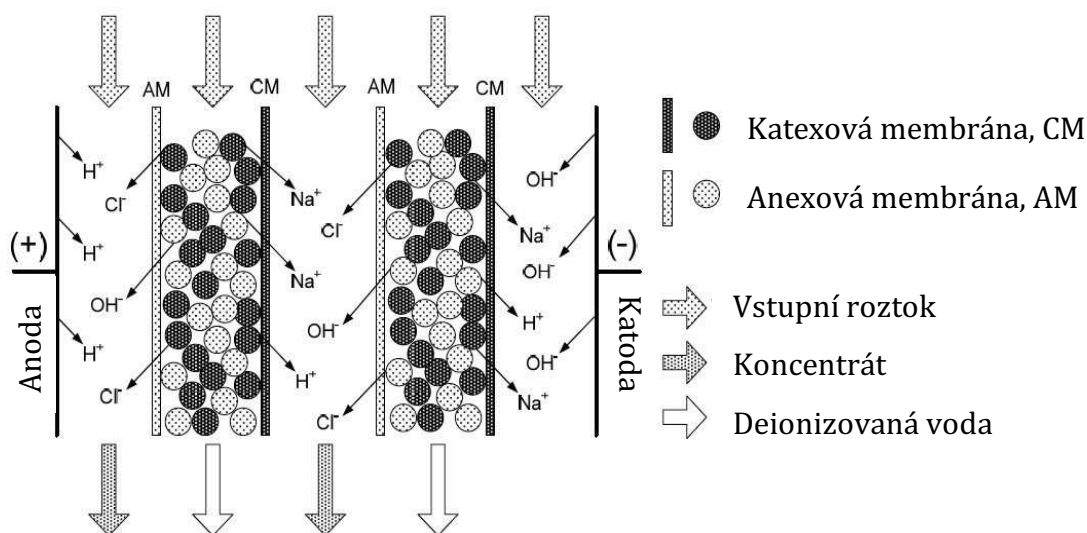


Obrázek 3: Schéma elektrodiályzéro

V průmyslových modulech elektrodiályzy bývá 100 až 200 párů komor. Doteku membrán zabraňují rozdělovače (spacery), které zajišťují promíchávání roztoků a také svojí strukturou ovlivňují tok roztoku uvnitř elektrodiályzéro. Spacery mohou být plošné síťové, meandrové nebo speciálního typu. Pro dosažení požadovaného stupně odsolení je možné elektrodiályzu provozovat v několika režimech. V případě, že je cílem co nejvyšší odsolení roztoku, má elektrolyza omezení, protože s klesající koncentrací solí klesá vodivost roztoku a stoupá celkový odpor modulu. Při stoupajícím odporu dochází k poklesu transportu iontů a klesá efektivita odsolení. Dochází také k zahřívání a možnému poškození elektrodiályzéro. Průmyslové jednotky tedy produkují diluát o koncentraci solí v nejlepších případech v řádu desítek mg/l (Jelínek 2009; Strathmann 2010).

### 1.6.3 Elektrodeionizace

Modul elektrodeionizace je velmi podobný klasické elektrodialýze. Schéma můžeme vidět na obrázku 4. Hlavním rozdílem je, že diluátové komory jsou vyplněny ionexem, který koncentruje procházející ionty. Díky tomu dojde ke zvýšení vodivosti v diluátových komorách a snížení odporu celého modulu. Ionex zajišťuje průchod elektrického náboje i při velmi nízkých koncentracích roztoku, takže je možné dosáhnout daleko vyššího stupně odsolení než u elektrodialýzy – nižší než  $0,1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Ionexem mohou být vyplněny také koncentrátové komory. Existuje několik způsobů vyplnění komor kationtovými a aniontovými ionexy (katex, anex). První z nich je takzvaný mixbed (ionexové směsné lože). Komory jsou zde vyplněny směsí katexu a anexu v poměru 1:1. Mixbed ale nezajišťuje odstranění slabě disociovaných kyselin a zásad, jako  $\text{CO}_2$  nebo  $\text{SiO}_2$ . Tyto látky naopak umožňuje odstranit druhý ze způsobů plnění, kdy jsou anex a katex rozděleny v samostatných ložích bipolární membránou.



Obrázek 4: Schéma elektrodeionizace

Největší rozdíl mixbedu a systému separovaných loží spočívá v tom, že v mixbedu jsou ionty simultánně odstraňovány z lože a diluátový roztok je neutrální. V systému separovaných loží jsou nejprve vyměňovány kationty v katexovém loži protony z bipolární membrány. Roztok zpracovaný v katexovém loži je tedy kyselý. Tento roztok je pak přiveden do anexového lože, kde dochází k výměně aniontů pomocí  $\text{OH}^-$  skupiny pocházejících z bipolární membrány. Konečný produkt je tedy opět neutrální. Oba systémy, mixbed i systém

separovaných loží jsou dnes hojně používány v průmyslu (Strathmann 2010; Jelínek 2009).

## 1.7 Šoková elektrodialýza

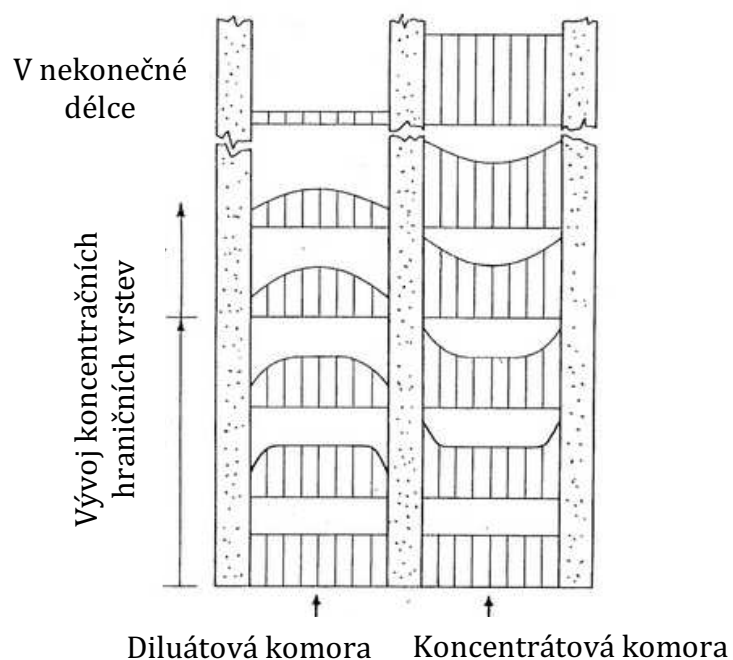
Šoková elektrodialýza je technologie využívající současné poznatky z fyzikální chemie a matematiky. Zkoumané jevy jsou koncentrační polarizace (ICP), gravitační konvekce (GC), elektroosmotický tok (EOF), elektrokonvekce (EC), nadlimitní proud (OLC), mezní vrstva (BL) a metody charakteristiky. Dodnes nejsou některé z těchto jevů plně prozkoumány.

### 1.7.1 Zkoumané jevy

Ucelený popis jevů týkajících se šokové elektrodialýzy sepsal Nikonenko (2014). Ve svém článku popisuje především odsolování při nadlimitních proudech a děje s tím spojené.

### 1.7.2 Koncentrační polarizace

Koncentrační polarizace (CP) je obecně důsledkem schopnosti selektivního transportu částic přes membránu. Zadržované částice se hromadí na povrchu membrány, kdežto koncentrace částic, kterým membrána umožní transport, se v okolí membrány sníží (Nikonenko et al. 2014). Konkrétně jde o elektrochemický



Obrázek 5: Koncentrační polarizace (Sonin, Probststein 1968)

termín pro komplex dějů souvisejících se vznikem koncentračního gradientu v roztoku elektrolytu v blízkosti iontovýměnné membrány za přítomnosti elektrického proudu. Je to jeden ze základních prvků přenosu náboje přes membránu v elektrodialýze. Koncentrační polarizace souvisí s rozdílem koncentrací iontů v tenké (Nernstově) vrstvě v okolí membrány. Základní popis je ilustrován v modulech elektrodialýzy či elektrodeionizace. Na jedné straně semipermeabilní membrány dochází k vyčerpání iontů a na druhé k nárůstu jejich koncentrace.

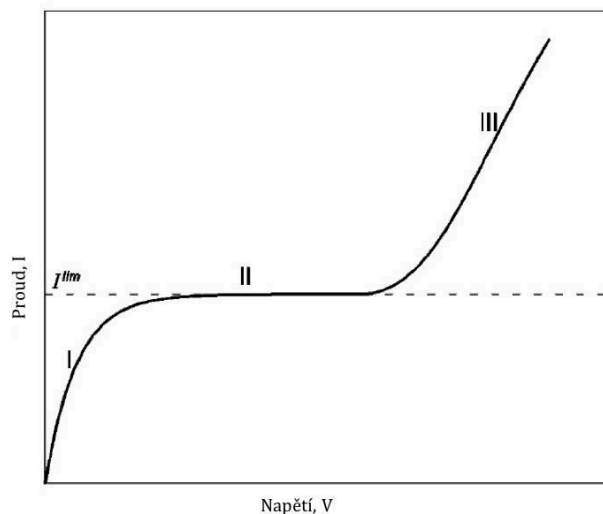
Vývoj tohoto děje vidíme na obrázku 5 (Sonin a Probststein 1968). Zde je zobrazeno kvalitativní chování koncentrace a potenciální distribuce v diluátové a koncentrátové komoře. V okamžiku, kdy roztok přichází do kontaktu s elektrickým polem, jsou koncentrace iontů totožné. Důsledkem téměř identické koncentrace v blízkosti vstupu do obou komor reaguje vstupní roztok na přiložené elektrické pole jako médium s konstantní elektrickou vodivostí. Dochází tedy k lineárnímu poklesu potenciálu v roztoku i v membráně. Jak roztok postupuje dále v komoře, koncentrační gradienty se vyvíjejí podél membrán jako důsledek transportu iontů. Dochází k vývoji koncentračních hraničních vrstev. V diluátové komoře se koncentrace iontů v povrchové vrstvě u membrány snižuje a v koncentrátové komoře se zvyšuje. Elektrické pole je nejsilnější na povrchu membrány v diluátové komoře a kontinuálně zesiluje tím, jak se vyvíjí koncentrační hraniční vrstva spolu s poklesem vodivosti a s tím spojeným poklesem proudové hustoty. Povrchové vrstvy se nakonec rozšíří a dojde k poklesu koncentrace iontů i v celé diluátové komoře a k nárůstu koncentrace v celé koncentrátové komoře.

Pokud by roztok protékal komorou v nekonečné délce, koncentrace by dosáhly limitních hodnot. V případě, že koncentrace iontů klesá k nule, hodnota proudové hustoty je rovna limitní proudové hustotě, zjednodušeně limitnímu proudu. Pokud dosáhneme těchto limitních hodnot, nedochází již k dalšímu efektivnímu transportu iontů (Sonin a Probststein 1968; Rubinstein a Zaltzman 2000). V elektrochemii termín koncentrační polarizace popisuje část polarizace v komoře s elektrolytem v důsledku změn v koncentraci elektrolytu zapříčiněných průchodem elektrického proudu roztokem. Nikonenko (2014) tento termín ale používá pro popis změny potenciálového rozdílu v komoře oproti rovnovážnému stavu. V tomto smyslu je termín koncentrační polarizace ekvivalentní jinému, často používanému termínu koncentrační nadpotenciál. (concentration overpotential).

Pokud není proudová hustota příliš vysoká, dojde po určité době k ustálení průchodu elektrického proudu. Elektrokonvekční a difúzní příspěvky do iontového toku v roztoku kompenzují rozdíl v toku transportovaných iontů membránou. Na jedné straně membrány se koncentrace iontů v roztoku sníží, na druhé se naopak zvýší. Avšak nárůst elektrického odporu způsobený poklesem koncentrace je obecně vyšší než pokles odporu způsobený zvýšením koncentrace na druhé straně membrány. Celkový odpor jednotky se tedy zvyšuje a tento nárůst je tím větší, čím větší je proud pohánějící membránový proces. Vidíme tedy, že koncentrační polarizace na jednu stranu vede k vyššímu stupni odsolení, na druhou stranu ale vede k větší spotřebě elektrické energie (Nikonenko et al. 2014)

### 1.7.3 Nadlimitní proud

Jeden z pozorovatelných důsledků koncentrační polarizace se týká tvaru křivky voltampérové charakteristiky ionexové membrány, tedy závislosti proudu na napětí.



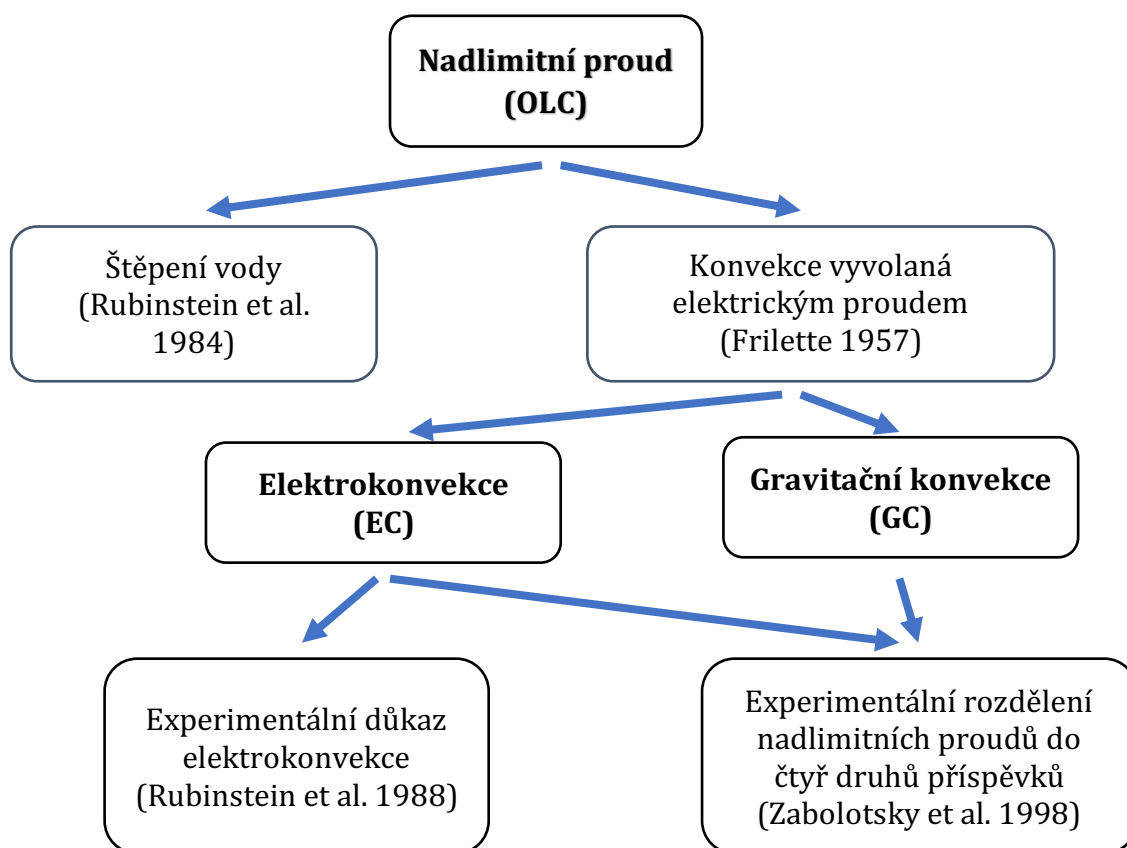
Obrázek 6: Schéma voltampérové charakteristiky ionexové membrány (Rubinstein a Zaltzman 2000)

Křivku můžeme rozdělit na tři oblasti. V oblasti I dochází ke strmému nárůstu proudu, v okolí membrány je dostatek iontů, které slouží jako nosiče náboje. Se zvyšujícím napětím se tedy zvyšuje také proud. Následuje oblast II, kde již při dalším zvyšování napětí proud nestoupá, ale zůstává konstantní. V důsledku koncentrační polarizace dochází k vyčerpání iontů na povrchu membrány, chybí zde

tedy další nosiče náboje a proud nemůže dále růst. Tuto oblast nazýváme oblastí limitních proudů. Následuje oblast III, kde proud začne opět stoupat, ale ne tak prudce, jako v oblasti I. Tuto oblast nazýváme oblastí nadlimitních proudů (Rubinstein, Zaltzman 2000). Jev nadlimitní proudů je pozorovatelný i v klasické elektrodialýze. Příčinou nadlimitního proudu je takzvané štěpení vody (water splitting), tedy transport  $H^+$  a  $OH^-$  katexovou nebo anexovou membránou, v důsledku absolutního odsolení v Nernstově vrstvě (Rubinstein et al. 1984). Tok iontů membránou v důsledku štěpení vody je řádově až  $10^7$  x vyšší než v důsledku obyčejné disociace molekuly vody (Simons 1985).

Jak můžeme vidět v předchozím oddíle, klasická elektrochemie interpretuje koncentrační polarizaci tak, že je důsledkem nasycení proudové hustoty, které je způsobeno snižováním koncentrace na povrchu membrány. Pokud se proud blíží svým limitním hodnotám, zvyšuje se elektrický odpor v okolí membrány a limitně se blíží k nekonečnu. Experimenty Nikonenka (2014) ale ukazují, že k žádnému nasycení proudové hustoty nedochází. Nadlimitní proud byl nejprve vysvětlen tak, že se jedná o příspěvek od nových nosičů náboje. Konkrétně se jednalo o ionty  $H^+$  a  $OH^-$ , jejichž vznik byl popsán jako štěpení vody v oblasti vyčerpaného povrchu membrány. Frilette (1957) ukázal, že nejen celkový proud, ale ani kationtový proud skrz katexovou membránu nedosáhne saturace. Dokázal, že díky ionizaci molekuly vody může dojít pouze asi k pětiprocentnímu nárůstu oproti limitnímu proudu. Jeho vysvětlení odkazovalo na proudový jev, který by mohl zlepšit transport částic a vyústit ve snížení tloušťky difúzní vrstvy.





Obrázek 7: Schéma jevů souvisejících s nadlimitními proudy

#### 1.7.4 Konvekce vyvolaná elektrickým proudem

Konvekce vyvolaná elektrickým proudem je mechanismus nezbytný k nárůstu transportu protiiontů membránou. Existují dva typy („coupled“) konvekce. Jsou to gravitační konvekce a elektrokonvekce (Nikonenko et al. 2014). Gravitační konvekce je způsobena proměnlivou hustotou roztoku. To způsobuje koncentrační gradient (koncentrační polarizace) nebo teplotní gradient. Příčinou teplotního gradientu je Joulovo teplo a termické efekty reakce (endotermní štěpení vody a exotermní rekombinace) (Nikonenko et al. 2014). Elektrokonvekce je popsána jako transport iontů vyvolaný elektrickým proudem procházejícím nabitým roztokem (Nikonenko et al. 2014). Rubinstein (1988) provedl experimenty, aby bylo možné určit, který z těchto jevů je dominantní v režimu nadlimitních proudů v modulu elektrodialýzy. Zkoumali vliv orientace membrány vůči gravitačnímu poli Země. Nejdříve byla membrána orientována vertikálně. Při těchto podmínkách by měli přispívat jak gravitační, tak elektrokonvekce. V druhé části experimentu byla membrána orientována horizontálně ke gravitačnímu poli Země tak, aby lehčí

odsolená část roztoku byla pod membránou. Za těchto podmínek je eliminován vliv gravitační konvekce. Zjistili, že nadlimitní přenos iontů nezávisí na orientaci membrány. Z toho vyplývá, že příspěvek gravitační konvekce je zanedbatelný, či nulový. Také Maletzki (1992) dokázal, že nadlimitní nárůst proudu a oscilace proudu (potenciálu) jsou způsobeny elektrokonvekcí v těsné blízkosti povrchu membrány. Stejně jako Rubinstein et al. (1988) použili horizontální orientaci membrány, aby vyloučili příspěvek gravitační konvekce.

### 1.7.5 Elektroosmóza

Klasická elektroosmóza (elektroosmóza prvního druhu) je výsledkem působení vnějšího elektrického pole na rovnovážnou elektrickou dvojrivrstvu, která existuje i v nepřítomnosti tohoto pole. Běžně je popsána například ve skleněné kapiláře, kde za přítomnosti elektrického pole dochází k interakci disociovaných silanových skupin na stěnách kapiláry s ionty v roztoku. Tato interakce vede ke vzniku elektroosmotického toku (EOF). Dukhin (1991) a Mishchuk (2001) zavedli pojem elektroosmóza druhého druhu, aby zdůraznili rozdíl mezi klasickou elektroosmózou a elektrokonvekcí, která způsobuje přenos iontů v nadlimitním režimu. Elektroosmóza druhého druhu je oproti tomu důsledkem působení vnějšího elektrického pole na nerovnovážený prostor nabitých oblastí (space charge region - SCR), který je utvořen tímto polem (Mishchuk et al. 2001; Dukhin 1991). V literatuře jsou rozlišovány dva módy elektrokonvekce. V systémech se zakřiveným nebo elektricky heterogenním povrchem vyvolává tangenciální elektrické pole stabilní elektroosmotický tok druhého druhu (Dukhin 1991; Mishchuk et al. 2001). V případě homogenní membrány, za nepřítomnosti vynuceného toku, je elektrokonvekce vyvolána jako důsledek hydrodynamické nestability (Rubinstein a Zaltzman 2000).

### 1.7.6 Metody charakteristiky

Metody charakteristiky představují matematickou metodu pro řešení diferenciálních rovnic prvního řádu. S touto teorií úzce souvisí pojem „shock waves“, šokové (rázové) vlny. Díky této metodě je možné matematicky popsat vznik šokové vlny, která vzniká v porézním materiálu v blízkosti membrány (Sarraf 2004).

### 1.7.7 Využití pro šokovou elektrodialýzu

V současné době je ve většině modulů elektrodialýzy využíván režim podlimitních proudů. Režim nadlimitních proudů se ale ve světě využívá stále častěji, především při elektrodeionizaci zředěných elektrolytických roztoků. Výše popsané jevy jsou vhodné nejen pro ionexové membrány využívané v elektrodialýze, ale také v mikrokanálových a nanokanálových systémech. Elektricky nabitě stěny kanálů v těchto systémech zastupují roli nabitých pórů v membráně. Mikrokanál se chová jako komora ohraničená dvěma membránami v modulu klasické elektrodialýzy. Objevují se zde nové jevy související s tokem kapaliny mikro a nanokanály (Nikonenko et al. 2014).

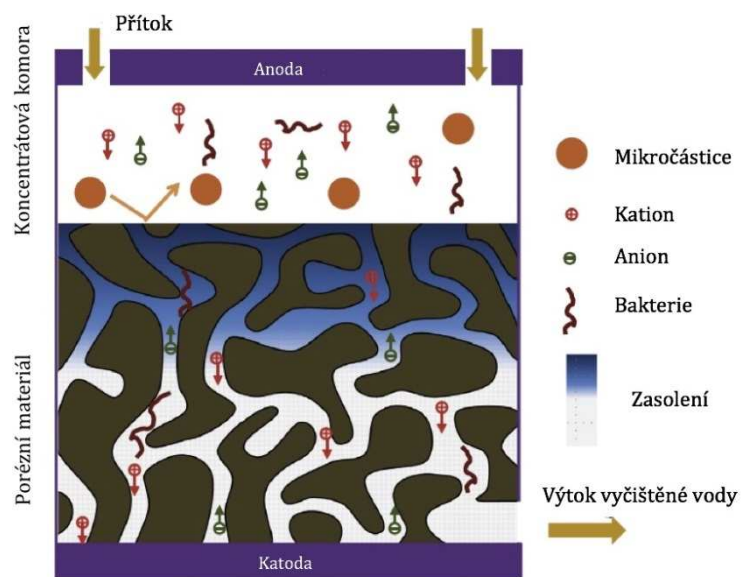
## 1.8 Modul šokové elektrodialýzy

Nejdůležitější komponenty tvořící zařízení šokové elektrodialýzy jsou porézní materiál a iontově výměnná membrána s funkčními skupinami, které mají stejné znaménko náboje jako kanály v porézním materiálu. Šoková elektrodialýza využívá ostré přechody v koncentraci solí, tzv. desalinační šok. Ten je poháněn povrchovou vodivostí kanálů porézního materiálu a elektroosmotickým tokem v těchto kanálech. Navržené zařízení má specificky umístěné dvě elektrody a tok kapaliny je zajištěn tak, aby byl umožněn transport iontů roztokem. Roztok je do zařízení přiváděn vstupním otvorem a po průtoku zařízením odebírán na specifickém odběrném místě. Iontově selektivní membrána zajišťuje transport protiiontů a blokuje koionty. Porézní materiál je buď v těsném kontaktu s membránou, nebo v její těsné blízkosti (2 - 100nm). Tento porézní materiál nese povrchový náboj. Návrh zařízení zahrnuje tvorbu ostrého přechodu v koncentraci solí

(tzv. desalinační šok) v porézním materiálu v těsné blízkosti membrány, kde je také navrženo odběrné místo pro diluát. Jedná se o bezmembránovou separaci – ionty jsou separovány v porézním materiálu bez potřeby fyzické bariéry nebo přímé interakce s membránou. V oblasti této šokové vlny se koncentrace solí skokově mění v závislosti na vzdálenosti od membrány. Diluát je tedy tvořen v porézním materiálu v oblasti blízké membráně a je odváděn silami elektroosmotického toku a nebo hydrostatického tlaku.

### 1.8.1 Modul šokové elektrodialýzy I. generace

Schéma a skutečná podoba modulu šokové elektrodialýzy první generace jsou na obrázku 8 a 9. Tento modul byl vyvinut na MIT (Deng et al. 2015) a sloužil k ověření dříve popsanych jevů (Nikonenko et al. 2014). Jedná se o tzv. knoflíkový („button“) modul. Modul je složený z kruhové skleněné frity (porézní medium) se záporně nabitými funkčními skupinami, která má tloušťku 1 mm a 5 mm v průměru. Frita je v přímém kontaktu s membránou typu Nafion (katex) a ta přiléhá k měděné katodě. Frita je od anody oddělena koncentrátovou komorou, kam je přiváděn roztok  $\text{CuSO}_4$ . Experimenty s modulem potvrdily dříve uvedené jevy (nadlimitní proudy, elektrokonvekce, elektroosmotický tok). Dále modul dokázal, že šoková elektrodialýza dokáže kombinovat filtraci, desinfekci i desalinaci. Filtrace je v šokové elektrodialýze zprostředkována porézním materiálem. Frita použitá v modulu Denga (2015) má póry 500 – 700 nm, dokáže tedy spolehlivě odfiltrovat částice do velikosti jednoho mikronu. Díky filtraci a vysokému elektrickému poli dokáže také modul šokové elektrodialýzy vodu zbavit nebezpečných bakterií. V modulu Denga (2015) bylo při jejich experimentech odstraněno z vody až 99% E. coli. V modulu byla pozorována také separace částic podle jejich náboje a velikosti. Tyto experimenty tedy ukazují, že šoková elektrodialýza má potenciál nejen jako zařízení na čištění a desalinaci vody, ale také jako částicově, molekulově nebo biologicky separační zařízení v chemickém inženýrství.



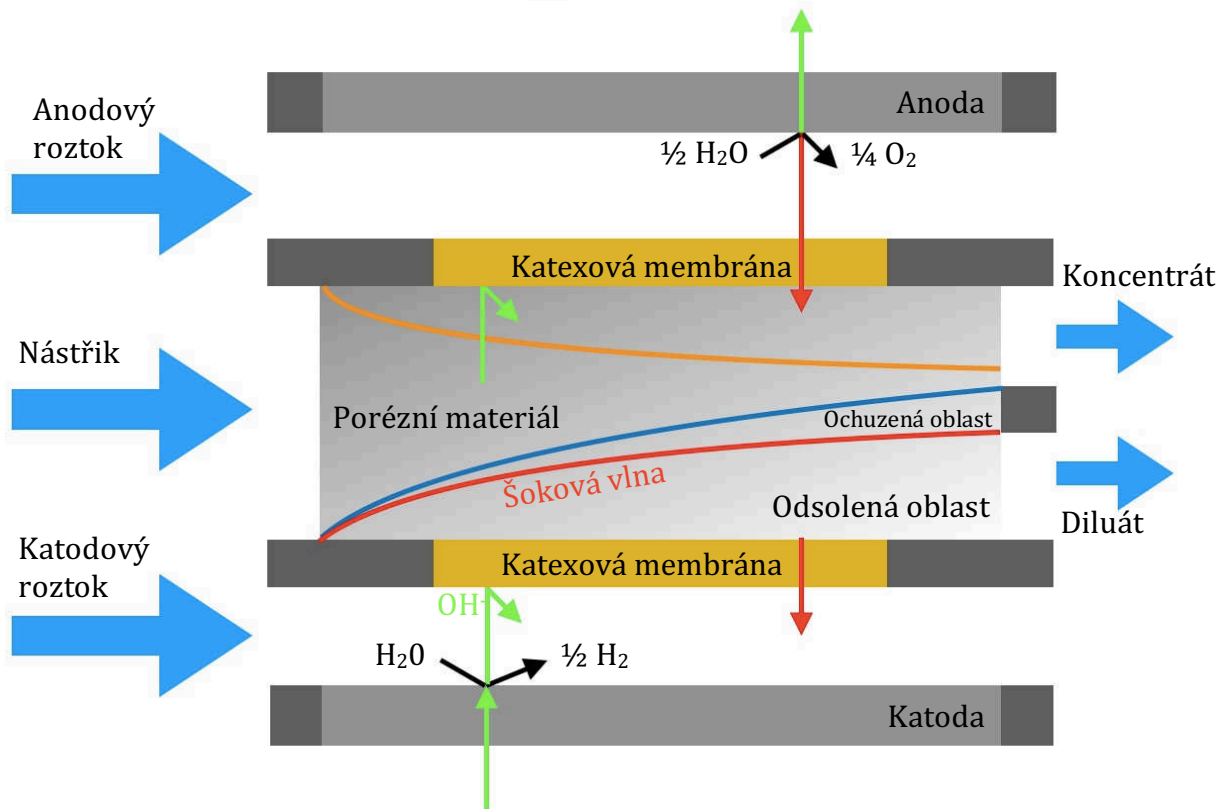
Obrázek 8: Schéma modulu I. generace (Deng et. al 2015)



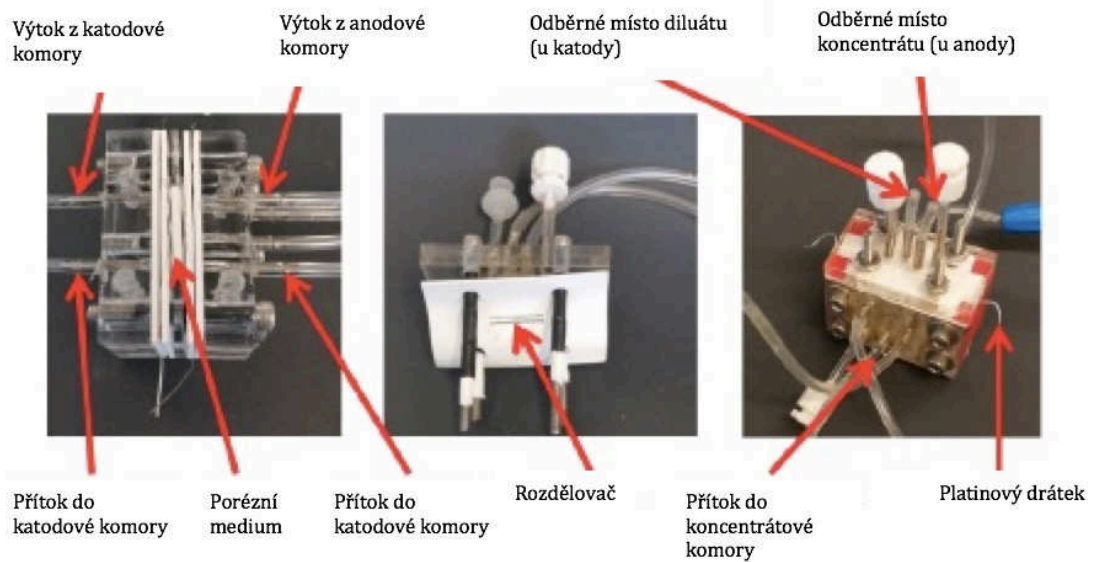
Obrázek 9: Modul I. generace (Deng et. al 2015)

### 1.8.2 Modul šokové elektrodialýzy II. generace

Vývoj na MIT pokračoval a byl zde navržen a sestaven modul druhé generace. Tento modul byl navržen tak, aby bylo možné ho dále zvětšovat a zkoumat jeho vlastnosti při vyšších průtocích. V modulu jsou dvě katexové membrány a porézní medium se stejně nabitými funkčními skupinami. Vnitřní uspořádání vidíme na obrázku 10 a vnější podobu na obrázku 11. Zařízení je navrženo pro cross-flow uspořádání. Porézní materiál je usazen mezi dvěma totožnými katexovými membránami. Porézní medium zde slouží jako propustná membrána se stejným nábojem jako ionexové membrány. Při použití nadlimitního proudu se v porézním materiálu šíří desalinační šoková vlna směrem od jedné z membrán a vytvoří oblast odsoleného roztoku, která se při toku roztoku porézním materiálem dále rozšiřuje. U které z membrán se tato ochuzená oblast vytvoří záleží na polaritě funkčních skupin membrán a porézního materiálu. Pokud je použit záporně nabitý porézní materiál společně s katexovými membránami, šíří se tato oblast od membrány na straně katody. V případě použití kladně nabitého porézního materiálu s anexovými membránami, desalinační šok se šíří od anody. Diluát od koncentrátu je oddělen fyzickou bariérou vytvořenou pomocí těsnění, které přiléhá na hranu porézního materiálu. Velkou výhodou tohoto uspořádání je, že směr toku kapaliny je různý od směru elektrického proudu, což umožňuje nepřetržitý provoz. Uspořádání membrána – porézní materiál – membrána také umožňuje toto uspořádání opakovat v jednom modulu, vytvořit více komor a dále tak zvýšit celkový průtok a efektivitu odsolení zařízení. Experimenty s tímto modulem dokázaly, že je možné dosáhnout až 99% odsolení roztoku (Schlumpberger 2016).



Obrázek 10: Schéma vnitřního uspořádání modulu II. generace



Obrázek 11: Modul II. generace (Schlumpberger 2016)

## 2 Experimentální část

### 2.1 Měření nadlimitních proudů na modulu klasické elektrodialýzy

Prvním experimentem, který jsme prováděli bylo měření různých napětí na modulu klasické elektrodialýzy ED-Z zapůjčeném společností MemBrain s.r.o.. Tato měření jsme prováděli především proto, abychom se seznámili s membránovými procesy a jednotlivými komponenty modulu. Cílem bylo potvrdit existenci nadlimitních proudů.

### 2.2 Konstrukce modulu šokové elektrodialýzy

Při navrhování konstrukce a sestavování modulu jsme vycházeli z modulu šokové elektrodialýzy II. generace (Schlumpberger et al. 2015). Modul prošel v průběhu našich experimentů značným vývojem. První prototyp modulu II. generace měl pracovní plochu membrán  $200 \text{ mm}^2$  ( $20 \times 10 \text{ mm}$ ) a jeho vnější rozměry byly  $80 \times 46 \times 24 \text{ mm}$ . Později jsme navrhli konstrukci a sestavili modul III. generace s dvojnásobnou velikostí pracovní plochy membrán  $1600 \text{ mm}^2$  ( $40 \times 40 \text{ mm}$ ). Jeho vnější rozměry byly  $100 \times 86 \times 43 \text{ mm}$ . Důvodem pro konstrukci většího modulu bylo především zvýšit průtok roztoku porézním materiálem. Větší rozměry porézního materiálu také slibovaly zvětšení oblasti, do které se šíří šoková vlna, tedy větší prostor pro odběr diluátu.

#### 2.2.1 Kostra

Kostru modulu tvoří desky z tvrdého plastu. Jejich hlavní funkcí je vytvořit obal pro membrány, elektrody a porézní materiál, které tvoří funkční část modulu. Modul se skládá ze čtyř desek. Dvě boční desky, ve kterých je vyfrézovaný prostor pro elektrody a elektrodovou komoru. V těchto bočních dílech jsou také otvory pro přítok a odtok elektrodového roztoku a přítok koncentrátového roztoku. Mezi bočními deskami je deska s výřezem pro porézní materiál a koncentrátovou komoru. Čtvrtá deska je čelním dílem modulu a slouží také jako rozdělovač koncentrátu a diluátu. Modul prošel určitým vývojem. Pro první moduly II. generace jsme používali desky z polykarbonátu (PC), a později z polyvinylchloridu (PVC). V průběhu testování modulu s deskami z PC jsme zjistili, že desky praskají



především okolo otvorů pro šrouby, kterými jsou desky stažené k sobě. Šrouby je potřeba dotáhnout velkou silou, protože modul je obtížné zatěsnit. Vzhledem k těmto problémům s PC jsme později použili nový materiál, konkrétně desky z PVC. Tím jsme obětovali jednu výhodu PC, které jsou oproti PVC průhledné. Díky tomu jsme však odhalili problém s plněním elektrodových komor roztokem. Tento problém jsme ale odstranili vhodnějším umístěním přítokových a výtokových otvorů. Desky z PVC prokázaly vyšší mechanickou odolnost a jsou dlouhodobě využívány v průmyslových modulech firmy MemBrain s.r.o. Předchozí zkušenosti s konstrukcí nás přivedly k tomu, že jsme si nechali desky z PVC na stavbu dalších modulů vyřezat vodním paprskem ve společnosti DALKOV s.r.o., abychom zamezili nepřesnostem vedoucím k problémům se zatěsněním. Desky vyžadovaly před sestavením modulu finální úpravu dílů, především vyvrtání otvorů pro odběry. Tyto finální úpravy prováděl Josef Anděl v laboratoři na TUL. Rozměry bočních stahovacích desek stahovacích desek modulu II. generace byly 80 x 35 x 10 mm s elektrodovou komorou o velikosti 20 x 5 mm. Rám porézního materiálu měl rozměry 80 x 35 x 3 mm s výřezem pro porézní materiál a zásobní komoru roztoku o rozměrech 15 x 20 mm. Rozměry bočních stahovacích desek modulu III. generace byly 100 x 70 x 15 mm s elektrodovou komorou o velikosti 30 x 30 mm. Rám porézního materiálu měl rozměry 100 x 70 x 100 mm s výřezem pro porézní materiál a zásobní komoru roztoku o rozměrech 45 x 40 mm.

### 2.2.2 Porézní materiál

Při našich experimentech jsme použili několik organických i syntetických porézních materiálů, převážně na bázi keramiky. Požadované vlastnosti materiálu byly především póry o velikosti 100 – 1000 nm, záporně nabitě funkční skupiny a mechanická odolnost. Rozměry porézního materiálu v modulu II. generace byly 20 x 10 x 3 mm. Rozměry porézního materiálu v modulu III. generace byly 40 x 40 x 10 mm. Výběrem vhodného porézního materiálu se zabývá Čížek (2018).

### 2.2.3 Membrány

V našich modulech jsme používali katexové membrány Ralex od společnosti MemBrain s.r.o., konkrétně fólie CF-R-14. Pro některá měření jsme používali také

katexové membrány Nafion. Polymerní matici Nafionu tvoří PTFE. Díky tomu vykazuje vysokou odolnost proti mechanickému poškození. Je to katexová membrána s funkčními skupinami  $\text{SO}_3^-$ . V některých experimentech jsme používali i anexové membrány, abychom vyloučili možnost, že membrána a porézní medium má funkční skupiny s různým nábojem. Membrána pokrývala vždy celou plochu porézního materiálu a měla vždy o 2-5 mm větší rozměry, aby zároveň sloužila jako těsnění.

#### 2.2.4 Šrouby

Modul III. generace byl navržen tak, že jsou čtyři desky tvořící jeho kostru spojeny jedenácti šrouby. Sedm šroubů je použito horizontálně pro sestavení spodní části modulu, kde k sobě stahují dvě boční desky a desku s porézním materiálem. Další čtyři šrouby upevňují čelo ke zbytku modulu.

#### 2.2.5 Těsnění

V průběhu vývoje modulu jsme pracovali s gumovým těsněním (tloušťka 1 mm) a těsněním teflonovým (tloušťka 100 $\mu\text{m}$ ). Teflonové těsnění jsme si nejprve nechali vyřezat laserem. Ukázalo se ale, že tato metoda není vhodná, protože docházelo ke spékání teflonu. Těsnění jsme si tedy nechali vyřezat ve společnosti DALKOV s.r.o. vodním paprskem. Tato metoda zajišťuje přesný tvar těsnění, který je pro zatěsnění stěžejní.

#### 2.2.6 Jehly a hadičky

Pro přítok a odtok roztoku do a z modulu jednotlivými otvory jsme použili jehly o různých tloušťkách (0,8 – 1,2 mm). Ty přítokové jsme pak připojili dle potřeby hadičkami na zdroj roztoku.

#### 2.2.7 Lepidlo

Pro upevnění a zatěsnění porézního materiálu, elektrod a jehel jsme použili lepidlo. Nejprve jsme pracovali s dvojsložkovým epoxidovým lepidlem. Kvůli dlouhé době

tvrdnutí a toxicitě jedné ze složek (BPA) jsme od něj upustili a začali používat polyuretanové lepidlo, které si po vytvrnutí zachovává elasticitu.

### 2.2.8 Elektrody

Jako elektrody jsme použili pletený titan (60 mesh woven from 0,2mm dia wire, výrobce Alfa Aesar), který nepodléhá případné korozi, způsobené kontaktem elektrod s roztokem. K pletenému titanu jsme připevnili titanový drátek o průměru 0,25 mm (výrobce Alfa Aesar), který vede z modulu ven tak, aby bylo možné elektrody připojit ke zdroji elektrického proudu. Elektrody v modulu II. generace měly rozměry 20 x 5 mm. Elektrody v modulu III. generace měly rozměry 30 x 30 mm.

### 2.2.9 Roztok

Pro testování zatěsnění modulu jsme použili destilovanou vodu o konduktivitě 1  $\mu\text{S}/\text{cm}$  získanou z reverzní osmózy Watek DEMIWA 10. K měření elektrochemických vlastností modulu a pozdějšímu měření odsolení jsme použili různé koncentrace roztoku síranu sodného ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) o různých koncentracích a konduktivitách.

### 2.2.10 Nářadí a nástroje

Pro sestavení modulu jsme použili stranové klíče a inbusy. Pro úpravu pleteného titanu do požadovaného tvaru elektrody, štípání titanového drátku a zkracování jehel jsme použili štípací kleště. Pro opracování porézních materiálů jsme použili rámovou pilu s různými pilovými listy. K finální úpravě porézních materiálů do požadovaného stavu jsme podle tvrdosti materiálu použili pilník nebo brusný papír.

## 2.3 Aparatura pro měření

### 2.3.1 Potenciostat

Potenciostat sloužil v našich experimentech jako zdroj stejnosměrného proudu a zároveň jako měřící přístroj. Z počátku jsme používali potenciostat Pragolab Biologic SP-300 v externí laboratoři ve společnosti MemBrain s.r.o. Pozdější měření již probíhala na potenciostatu Pragolab Biologic SP-150 v laboratoři na TUL.

### 2.3.2 Čerpadla

Pro přítok roztoku do čerpadla jsme nejprve používali injektomaty SyringePump NE-1000 s injekčními stříkačkami o objemu 50 ml. Stříkačky jsme propojili s jehlami upevněnými v modulu pomocí spojovacích hadiček. Pro déle trvající experimenty jsme později použili peristaltická čerpadla PCD 61.4 a PCD 82S, která nám umožňovala nepřerušovaný provoz po dlouhou dobu.

### 2.3.3 Konduktometr

K analýze výstupních roztoků jsme používali konduktometr, kterým byla vybavena laboratoř společnosti MemBrain s.r.o.. Kvůli nízkému průtoku jsme používali metodu ředění 1:100 destilovanou vodou, abychom dostali množství potřebné k měření konduktometrem. V laboratoři na TUL jsme používali vlastní konduktometr WTW Cond 3310 .

### 2.3.4 Laboratorní sklo

Práce s vodou a roztoky vyžadovala také použití laboratorního skla. Pro přípravu roztoku síranu sodného jsme používali 1000 ml odměrnou baňku. K ředění výstupních roztoků jsme používali 5ml pipetu a 1000 ml odměrnou baňku. Dále jsme potřebovali kádinky různých objemů a skleněné tyčinky.

## 2.4 Měření modulu šokové elektrodialýzy

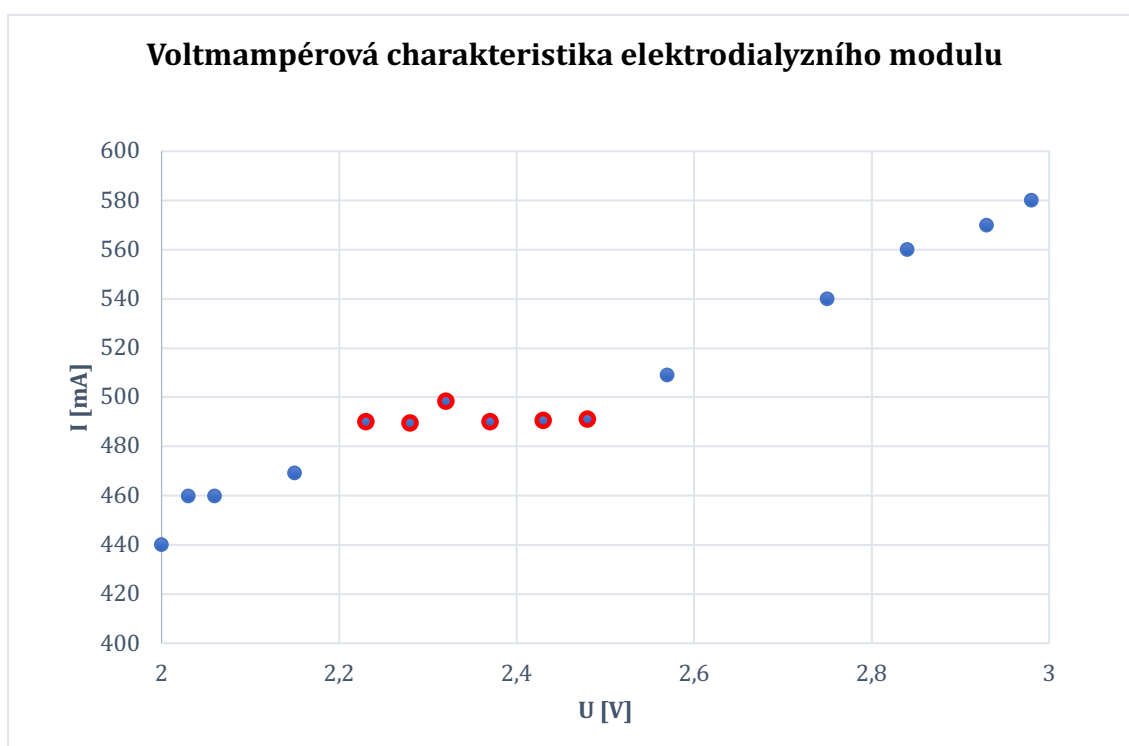
Po navržení, sestavení a zatěsnění modulu přišla řada na měření. Měření probíhalo nejprve v externí laboratoři společnosti. Tato laboratoř měla veškeré potřebné vybavení. Naše měření byla ale časově omezená na maximálně pět hodin. To pro naše měření nebylo úplně vhodné, protože jsme potřebovali zjistit, jak se modul

chová po dvanácti i více hodinách provozu. Později naše experimenty probíhaly v laboratoři na TUL. Aparaturu jsme zautomatizovali pomocí peristaltických čerpadel, takže nebylo potřeba během měření neustále vyměňovat zásobní roztok v injekční stříkačce v injektomatu. Aparatura nám umožnila provádět měření až 24 hodin. To nám pomohlo v určení doby, po které se měřený proud ustálí. Nejčastější režim měření, který jsme používali byla chronoamperometrie, tedy závislost elektrického proudu na čase při stálém napětí.

### 3 Diskuze a výsledky

#### 3.1 Režim nadlimitních proudů v klasické elektrodialýze

Měřením na modulu klasické elektrodialýzy jsme potvrdili možnost využití nadlimitních proudů v elektromembránových procesech. Graf voltampérové charakteristiky má předpokládaný tvar. V první části roste proud s rostoucím napětím (oblast 2 – 2,2 V). V druhé části grafu, kde jsou body vyznačeny červeně (2,20 – 2,60 V), již při dalším zvyšování napětí proud neroste a má stále stejnou limitní hodnotu (490 mA). Ve třetí části grafu (2,60 – 3,00 V) proud znovu roste. Tvar křivky voltampérové charakteristiky tedy dokazuje možnost využití nadlimitních proudů.



Graf 1: Voltamperová charakteristika elektrodialyzního modulu

#### 3.2 Výsledky experimentů s modulem II. generace

První fáze našich experimentů spočívala v sestavení modulu II. generace podle popisu Schlumpbergera (2016). Při sestavování modulu jsme řešili mnoho problémů, které většinou souvisely se zatěsněním. Zjistili jsme, že pro zatěsnění je stěžejní správné usazení porézního materiálu v centru modulu. Problémem také bylo míchání elektrodových roztoků a koncentrátového elektrolytu. Postupně

se nám tyto problémy dařilo eliminovat. Nejvhodnějším těsnicím materiálem se ukázal teflon. Teflon je sice drahý materiál a jeho tvarová paměť umožňuje pouze jedno použití, přesto jsme nenašli materiál s lepšími těsnicími vlastnostmi. Teflonové těsnění je ale nutné po každém sestavení a opětovném rozebrání modulu vyměnit. Pro dokonalé zatěsnění bylo potřeba některá místa zalepit epoxidovým lepidlem.

Do čelního dílu modulu byly vyvrtány 3 otvory, ze kterých jsme pomocí jehel odebírali permeát. Jehly byly v případě tohoto modulu v přímém kontaktu s porézním materiálem.

Vzhledem k tomu, že měření probíhala v externí laboratoři a vždy s minimálně týdenním rozstupem, nepodařilo se nám vždy nastavit stejné podmínky pro měření. V důsledku toho se nám nepovedlo lokalizovat stabilní odměrná místa pro koncentrát a diluát. Měření také byla časově omezena na maximálně pět hodin a to v kombinaci s nízkým průtokem způsobilo, že jsme mohli odebrat vždy pouze jeden nebo dva měřitelné vzorky diluátu a koncentrátu. Míra odsolení se nejčastěji pohybovala okolo třiceti procent. Při jednom měření jsme dosáhli dokonce 99% odsolení. Tento výsledek jsme ale nebyli schopni později reprodukovat. Konkrétní hodnoty odsolení, konduktivita vstupního roztoku, použitý porézní materiál a membrány jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2: Výsledky odsolení pro různé komponenty modulu II. generace

<b>Porézní materiál</b>	<b>Typ membrány</b>	<b>Vodivost vstupního roztoku [mS/cm]</b>	<b>Vodivost diluátu [mS/cm]</b>	<b>Procentuální odsolení</b>
<b>Frita</b>	Nafion 117	2,11	0	99%
<b>Frita</b>	Nafion 117	2,11	1,5	29%
<b>Frita</b>	Nafion 117	2,11	1,4	36%
<b>C530</b>	Nafion 117	2,11	1,6	24%
<b>Cihla</b>	Nafion 117	2,11	1,6	24%

Ověřili jsme tedy, že modul II. generace umožňuje odsolení roztoku. Provedli jsme také měření voltampérové charakteristiky modulu. Každých několik minut jsme zvýšili napětí a sledovali, jak se mění proud procházející modulem. Metodika tohoto měření se ale později ukázala jako nevhodná, protože ustálení proudu po změně napětí trvá až pět hodin. Navrhli jsme tedy jiný způsob měření voltampérové charakteristiky. Je nutné provést několik měření v režimu chronoamperometrie, tedy sledovat ustálení proudu při stálém napětí v závislosti na čase. Hodnotu proudu po ustálení pak můžeme zakreslit do grafu závislosti elektrického proudu na napětí. Tato měření plánujeme provést tehdy, kdy se nám podaří najít nejvhodnější kombinaci komponentů (porézní materiál, membrány, rozdělovač).

### 3.3 Výsledky měření s modulem III. generace

#### 3.3.1 Stavba modulu

Sestavování modulu III. generace přineslo další problémy. Ukázalo se, že při větších rozměrech modulu se zvyšuje také náročnost zatěsnění. Opracování některých porézních materiálů, které jsme do modulu III. generace používali, bylo také velmi obtížné vzhledem k náročnosti na přesnost. Většinou jde o velmi tvrdé a zároveň křehké materiály na bázi keramiky a je velmi obtížné je upravit do požadovaného tvaru. Touto problematikou se zabývá práce kolegy (Čížek 2018).

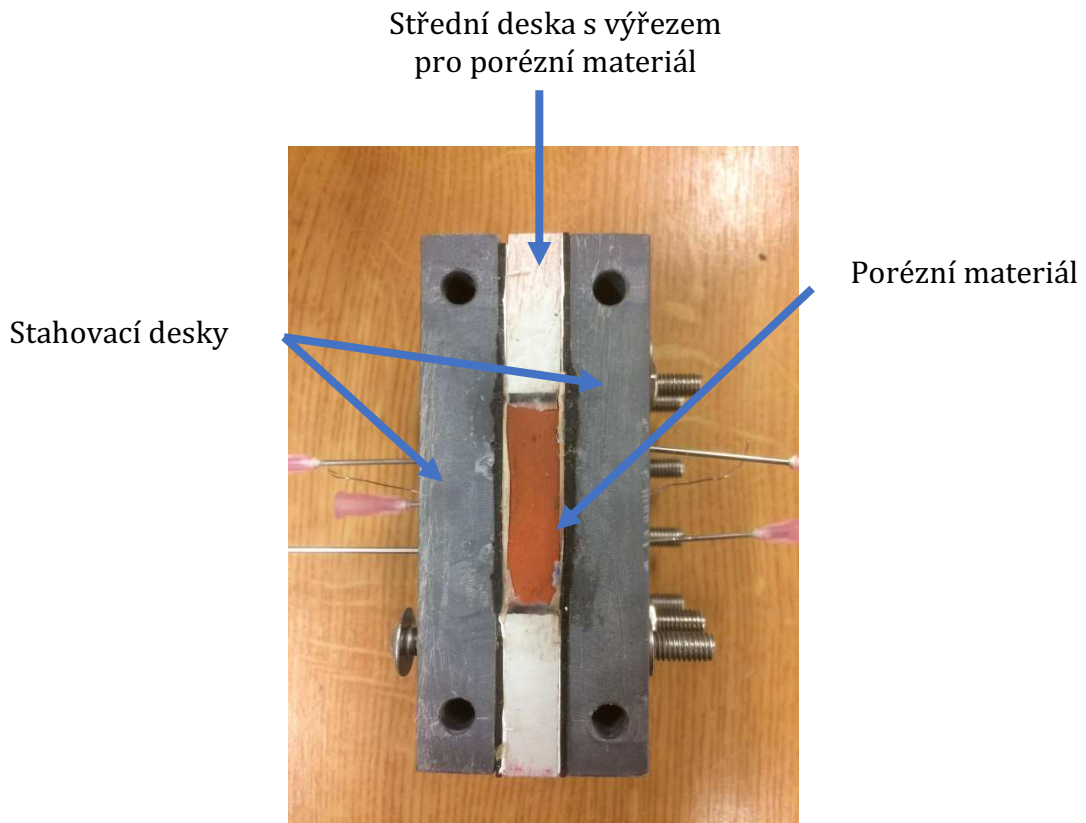
Při stavbě modulu III. generace jsme uplatnili zkušenosti ze stavby modulu II. generace. Často se ale objevily nové problémy pramenící z větších rozměrů modulu. Zjistili jsme, že pro utěsnění modulu nestačí použít teflonové těsnění, protože má příliš malou tloušťku a nedokáže vyrovnat nepřesnosti v tak velké ploše ani při úplném dotažení stahovacích šroubů. Použili jsme tedy kombinaci teflonového a gumového těsnění. Zatěsnění modulu pomohlo také přesné vyřezání kostry a rozdělovače vodním paprskem.

#### 3.3.2 Rozdělovač

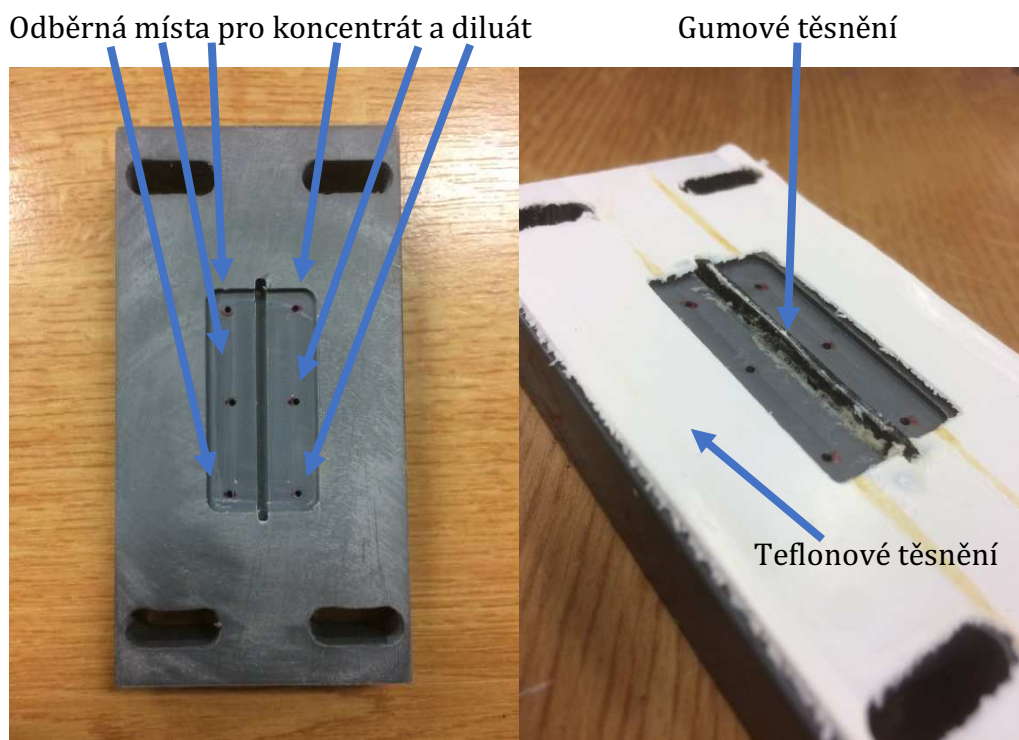
Pro modul III. generace jsme také navrhli nový rozdělovač s vyfrézovanou komorou a šesti odběrnými otvory (obrázek 12). Tyto otvory byly uspořádány do dvou řad po třech a odděleny proužkem gumového těsnění. To mělo zajistit oddělení



koncentrátu a diluátu, kdy diluát podle teorie lze odebírat u katody a koncentrát u anody. Rozdělovač měl také podélné otvory na stahovací šrouby, aby s ním šlo posouvat a oddělit tak koncentrát a diluát v jakékoliv vzdálenosti od jedné z elektrod (obrázek 13). Toto řešení nepřineslo požadované výsledky. Došli jsme k závěru, že problémem je velký prostor komory, kde se koncentrát může opět smíchat s diluátem. Navrhli jsme tedy řešení bez vyfrézování, kdy budou jehly v přímém kontaktu s porézním materiálem stejně jako v modulu II. generace (obrázek 14).

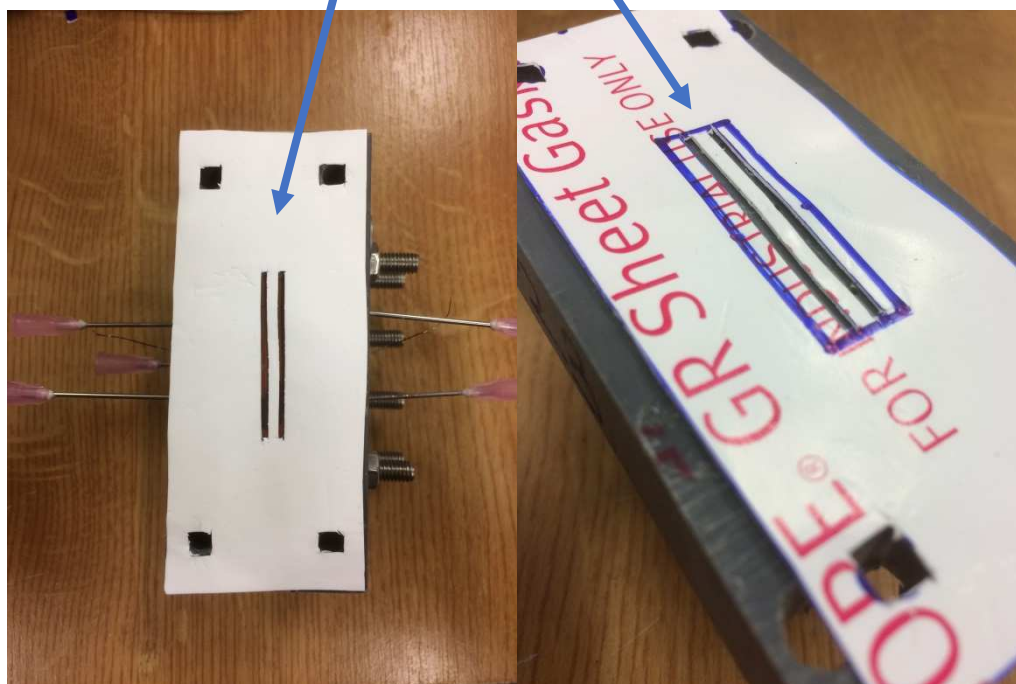


Obrázek 12: Modul III. generace, pohled shora bez čelního dílu



Obrázek 13: Rozdělovač s vyfrézovanou komorou

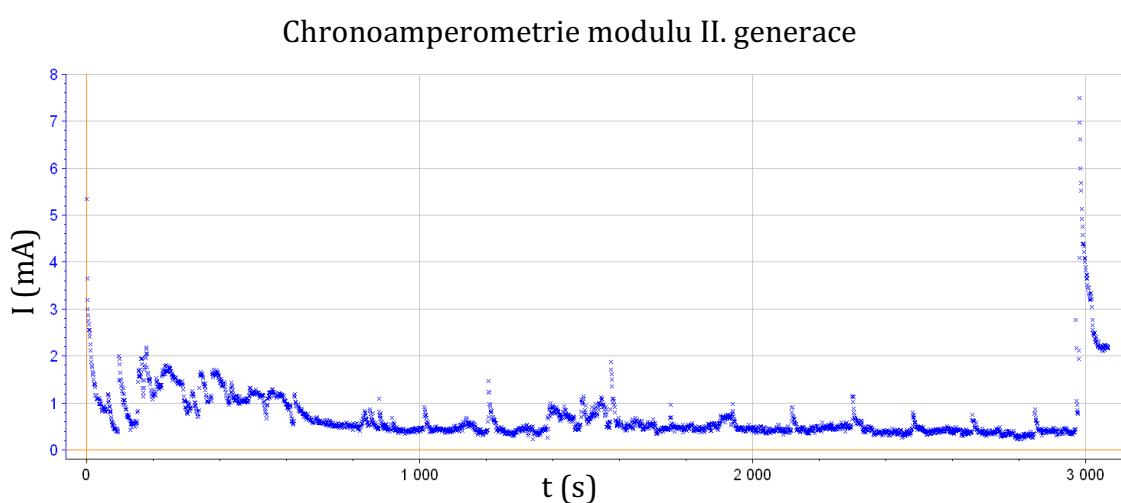
Teflonové těsnění s dvěma výřezy pro odběr koncentrátu a diluátu



Obrázek 14: Rozdělovač s přímým kontaktem jehel s porézním materiálem

### 3.3.3 Chronoamperometrie modulu II. generace

Měření chronoamperometrie modulu II. generace probíhalo v externí laboratoři a bylo omezeno na maximálně 3 hodiny. Modul II. generace vykazoval v počátečních experimentech nestabilní chování. Vyzkoušeli jsme různé kombinace porézních materiálů a katexových membrán, ale nezjistili jsme žádnou souvislost stability na použitých komponentech. Příklad nestabilního průběhu můžeme vidět v grafu 1, měření bylo ukončeno po necelé hodině.

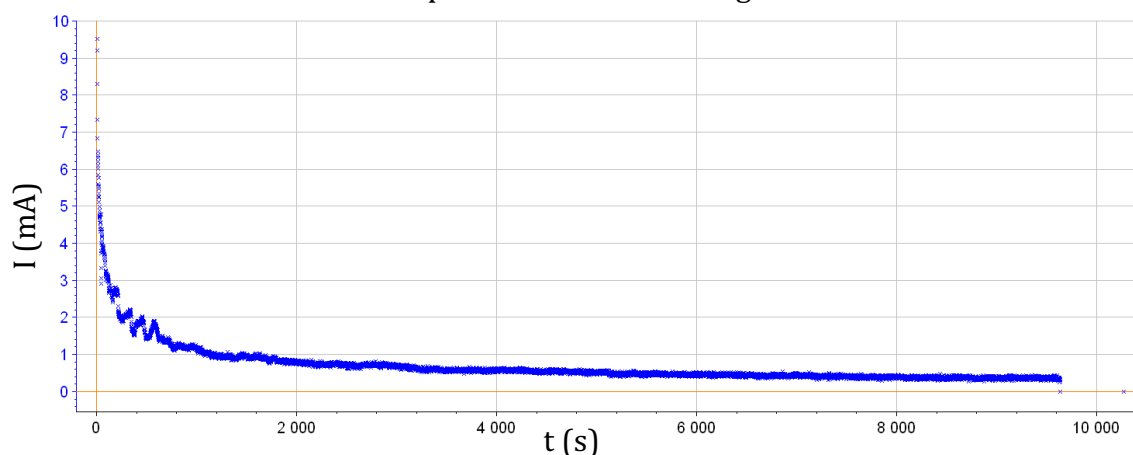


Graf 2: Příklad nestabilního průběhu

Některá měření modulu II. generace probíhající delší dobu ale vykazovala stabilnější charakter. Myslím, že jeden z důležitých faktorů byl průtok elektrodového roztoku, který zajišťuje oplach elektrod. V modulech II. generace nebyla do stahovacích desek vyfrézovaná komora pro elektrodový roztok, ale byla vytvořena jen pomocí těsnění, což mohlo způsobit nestabilitu průtoku elektrodového roztoku a tím pádem nestabilitu proudu. Záleželo tedy velmi na tom, jak se nám podařilo konkrétní modul sestavit a zatěsnit a také na jeho stáří, protože polykarbonátové stahovací desky v místě elektrod praskaly.

Graf 3 ukazuje měření v délce necelých tří hodin, kdy se proud ustaluje na hodnotě okolo 300 mA. Můžeme také pozorovat podobný průběh proudu, který se později opakoval u modulu III. generace. Pro měření zobrazené v grafu 1 i 2 jsme použili modul s membránami Nafion 117 a napětí 13,5 V.

### Chronoamperometrie modulu II. generace

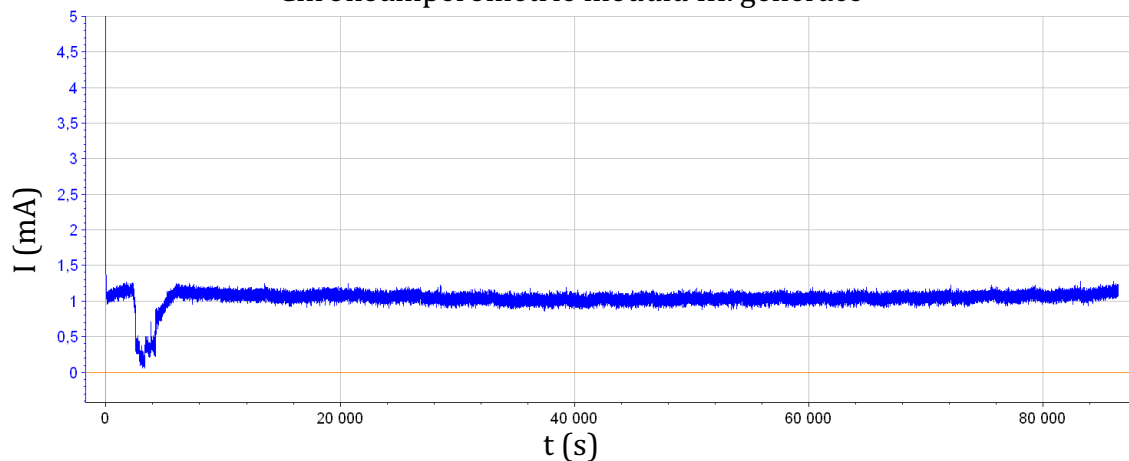


Graf 3: Příklad stabilního průběhu

### 3.3.4 Chronoamperometrie modulu III. generace

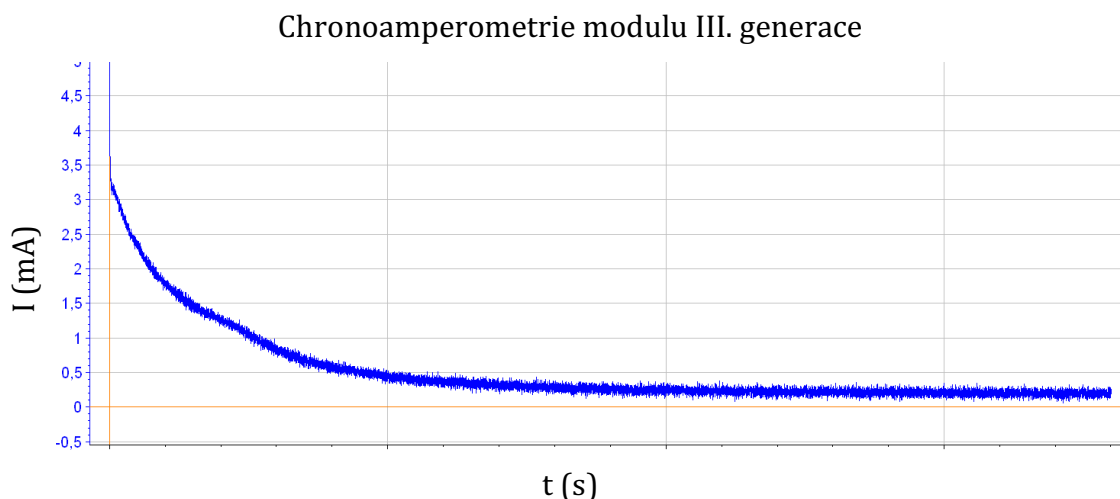
S modulem III. generace jsme provedli několik měření chronoamperometrie v délce až 24 hodin, abychom zjistili, jak se modul chová po delší době. Zjistili jsme, že trvá 3-5 hodin, než se modul stabilizuje na stálé hodnotě proudu (nejlépe lze vidět v grafu 4). Dále již modul běží beze změn v proudu či průtoku. Příkladem měření trvajících 24 hodin je graf 3. Další měření tedy probíhala vždy v délce tři až šest hodin, protože jsme věděli, že poté již žádné změny nenastanou. Propad proudu na začátku měření byl způsoben zavzdušněním hadičky, kterou byl do modulu dodáván zásobní roztok. Pokud si tento propad odmyslíme, má graf stabilní průběh, změny proudu jsou v rozmezí 100 mA.

### Chronoamperometrie modulu III. generace



Graf 4: Stabilní měření modulu III. generace dlouhé 24h

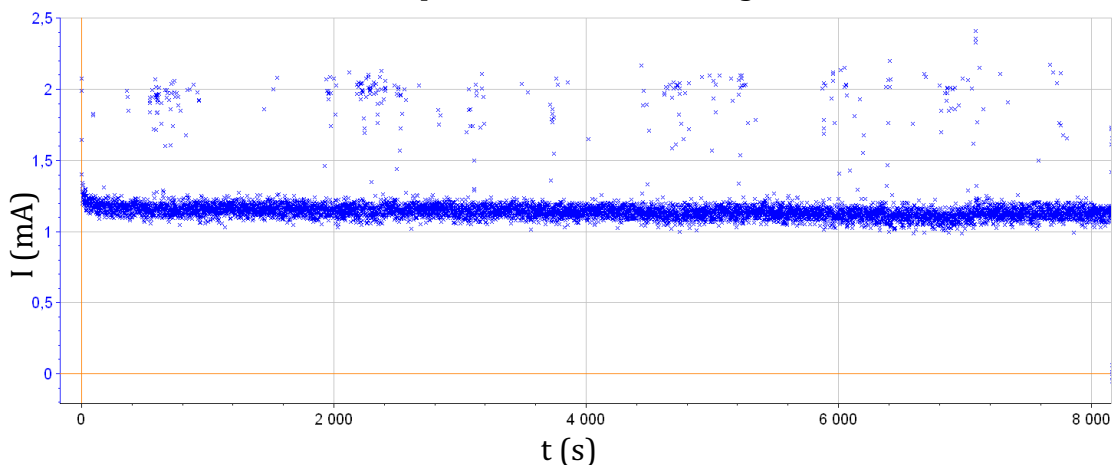
Z různých měření chronoamperometrie můžeme vyčíst určitý trend. Počáteční proud procházející modulem měl vždy mnohokrát vyšší hodnotu než konečná ustálená hodnota. V počátku měření proud vždy prudce klesl, následně ustálení na stabilní hodnotu poté trvalo několik hodin. Vysoký proud v počátku měření může mít různá vysvětlení. Může docházet k zanášení porézního materiálu ionty z elektrolytu. Tomu jsme se snažili předejít tím, že jsme vždy po ukončení měření promyli modul destilovanou vodou. Navíc se tento jev objevoval i při prvním měření s modulem, kdy ještě v porézním materiálu žádné usazeniny vzniknout nemohly. Jiné vysvětlení může být, že proud klesá do doby, než se v porézním materiálu vytvoří odsolené zóny, které později sníží celkovou vodivost modulu, a dojde k ustálení proudu. Tento trend můžeme vidět na grafu 5.



Graf 5: Ukázka ustálení z původního vysokého proudu

Zajímavým jevem, který jsme pozorovali v průběhu některých měření, bylo občasné zvýšení proudu z klesající hodnoty na původní hodnotu. Tento jev popisuje ve své práci také Schlumpberger (2016). Nepodává pro něj ale žádné vysvětlení. Může se jednat o lokální nahromadění koncentráту. Tento jev můžeme pozorovat v grafu 6.

### Chronoamperometrie modulu III. generace



Graf 6: Ukázka nepravidelného zvýšení proudu na původní hodnotu

#### 3.3.5 Výsledky odsolování

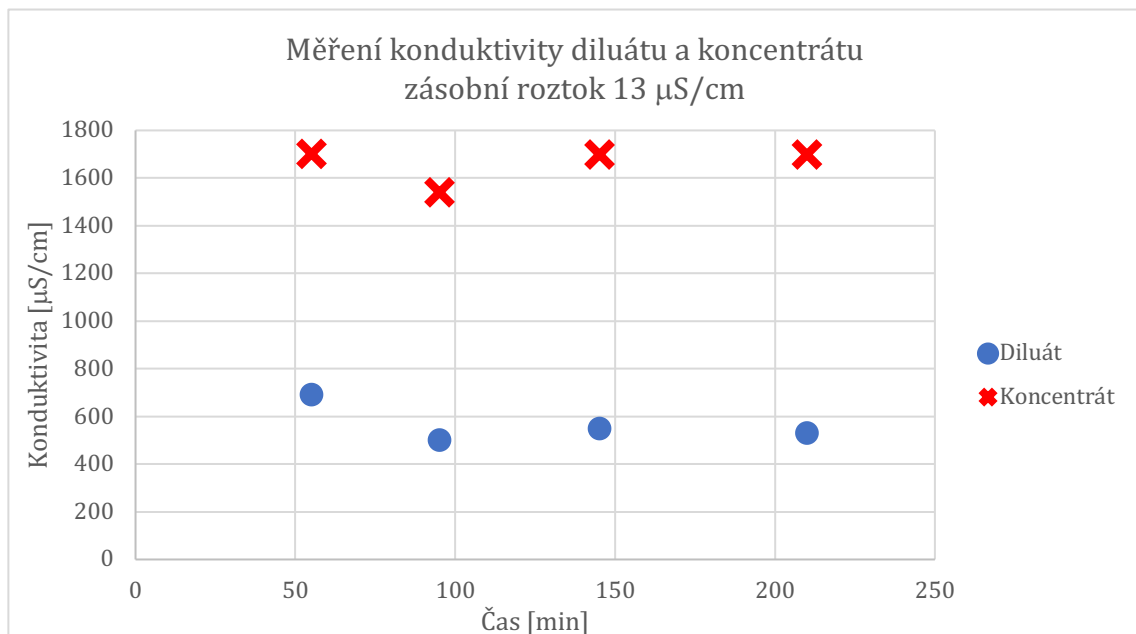
Schlumpberger (2016) tvrdí, že pro odsolování je nutné, aby proud byl stabilní. Naše experimenty souvislost mezi odsolením a stabilní hodnotou proudu nepotvrdily. Při některých nestabilních měřeních se nám povedlo odebrat odsolený roztok. Naopak některá měření, kdy se proud ustálil, se nám dluhat odebrat nepodařilo.

Výsledky odsolení modulu II. generace se pohybovaly mezi 25-99 % odsolení. Při jednotlivých měřeních se výsledky často lišily a nedařilo se nám je opakovat. Důvodem byla především špatná mechanická odolnost stahovacích desek, které často praskaly. Z toho důvodu jsme museli téměř pro každé měření modul stavět znovu, vyměňovat jednotlivé komponenty a znovu řešit zatěsnění modulu.

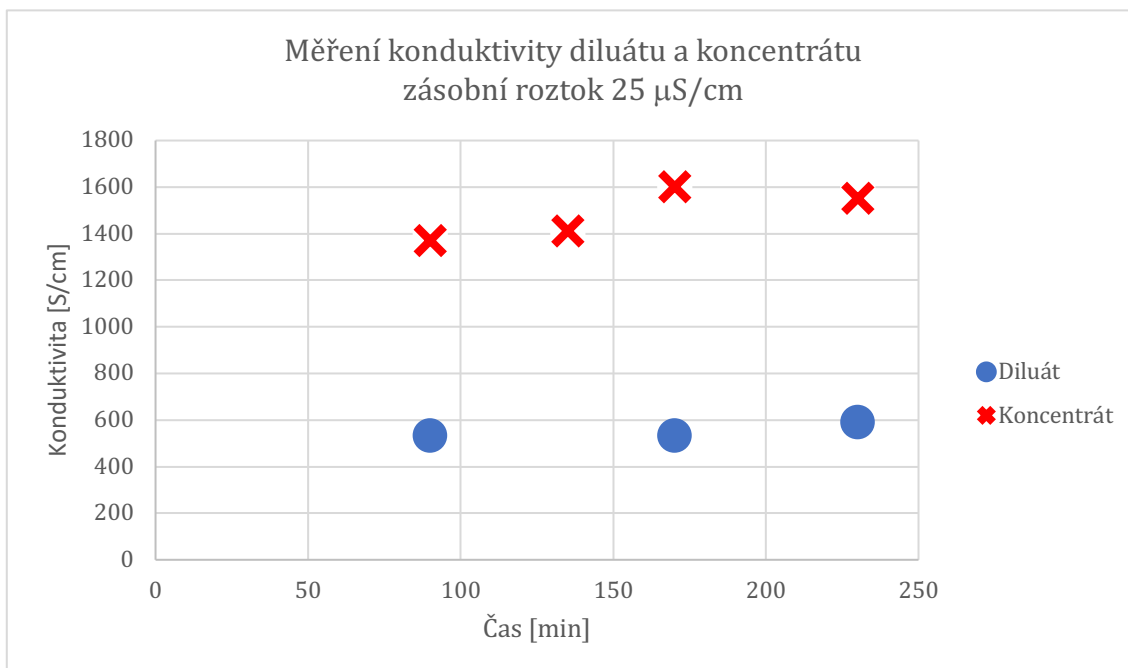
Při měření s modulem III. generace se nám dlouho nedařilo stabilně separovat koncentrát od diluátu. Ze začátku měření se nám někdy podařilo odebrat mírně odsolený roztok. Před měřením jsme modul vždy promývali destilovanou vodou, a to nejspíš ovlivnilo výsledky odsolení v počátku měření. Pro všechna měření jsme používali maximální průtok roztoku modulem, který umožnil odpor porézního materiálu. Hodnoty se lišily podle použitého materiálu a pohybovaly se od 0,2 – 1,0 ml/min.

Po neúspěšných měřeních jsme se pokusili zanalyzovat příčiny, které by způsobovaly problém s odběrem diluátu. Došli jsme k závěru, že pro odsolování je

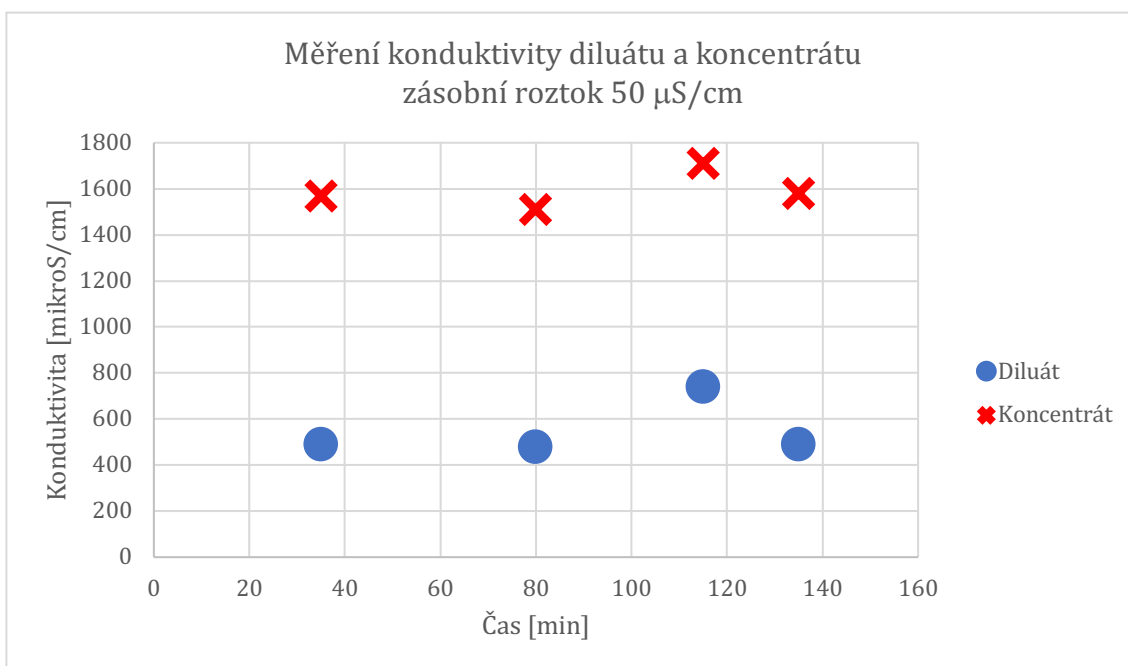
důležité zmenšit tloušťku materiálu, tedy snížit vzdálenost mezi elektrodami, dále snížit průtok porézním materiálem a také snížit koncentraci roztoku. Provedli jsme měření s modulem s porézním materiálem Hurdis (Čížek 2018), při napětí 8 V a průtokem zásobního roztoku 0,1 ml/min. Čelo modelu mělo rozdělovač s přímým kontaktem jehel s porézním materiálem (obrázek 14). Tato měření jsme provedli pro zásobní roztok s konduktivitou v rozmezí 10–500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Provedli jsme vždy čtyři odběry koncentrátu a diluátu a pozorovali, jak se vyvíjí jejich konduktivita v čase. Pro analýzu výsledků jsme používali metodu ředění.



Graf 7: Měření odsolování modulu III. generace, zásobní roztok 13  $\mu\text{S}/\text{cm}$

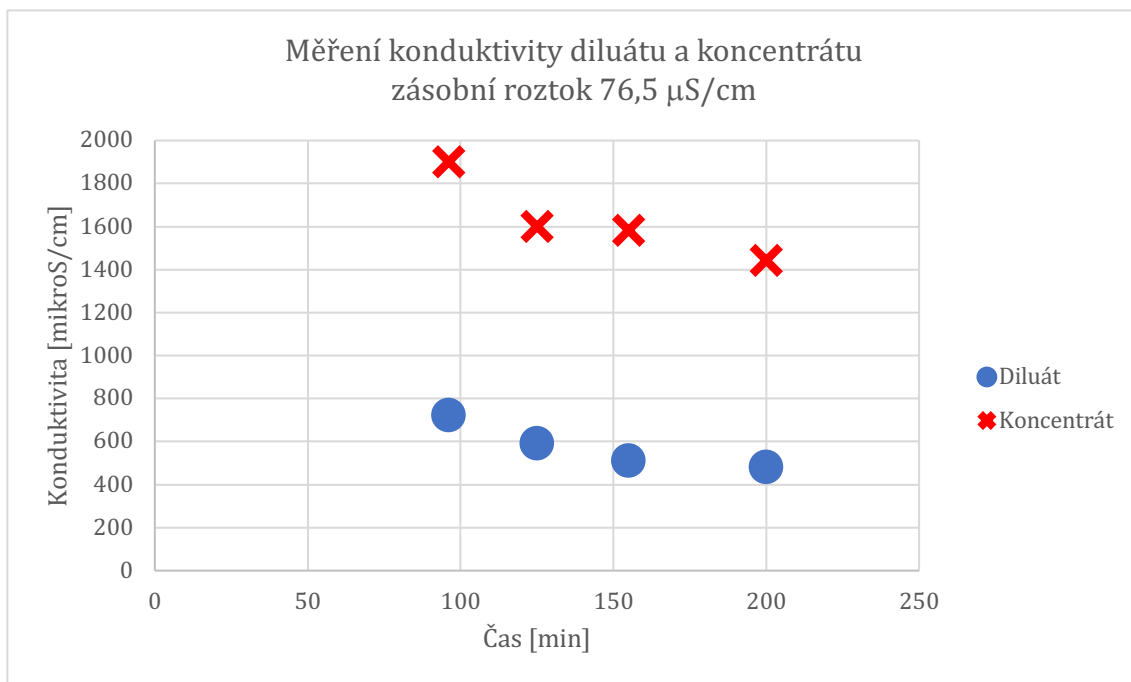


Graf 8: Měření odslolování modulu III.generace, zásobní roztok 25  $\mu\text{S}/\text{cm}$

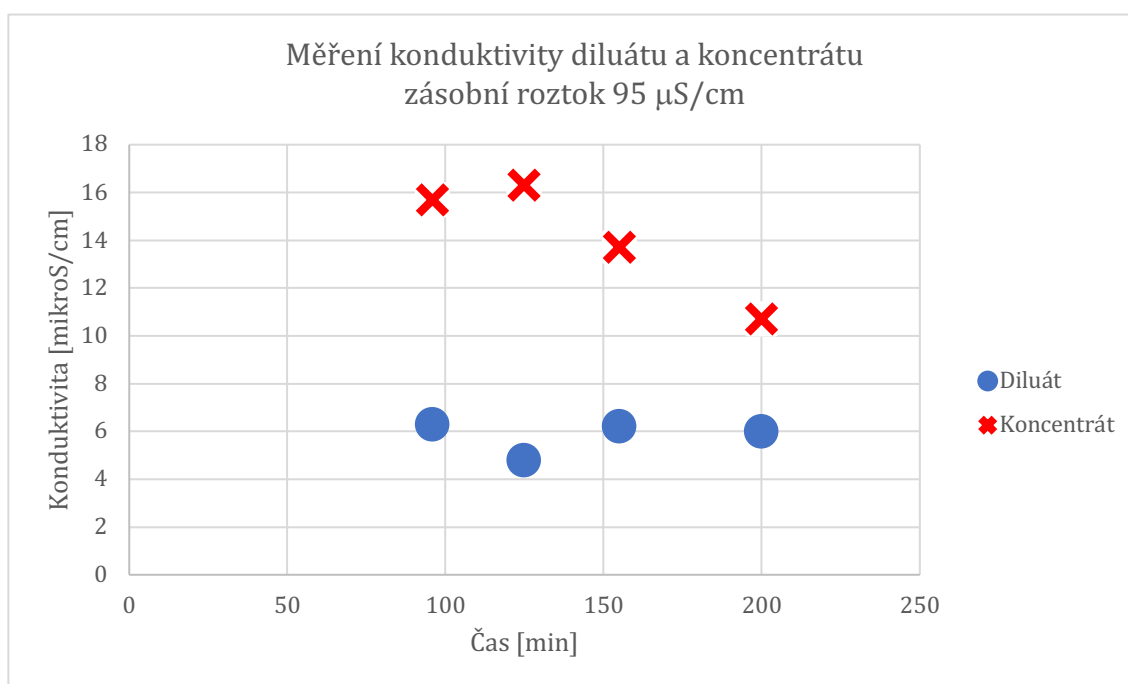


Graf 9: Měření odslolování modulu III.generace, zásobní roztok 50  $\mu\text{S}/\text{cm}$

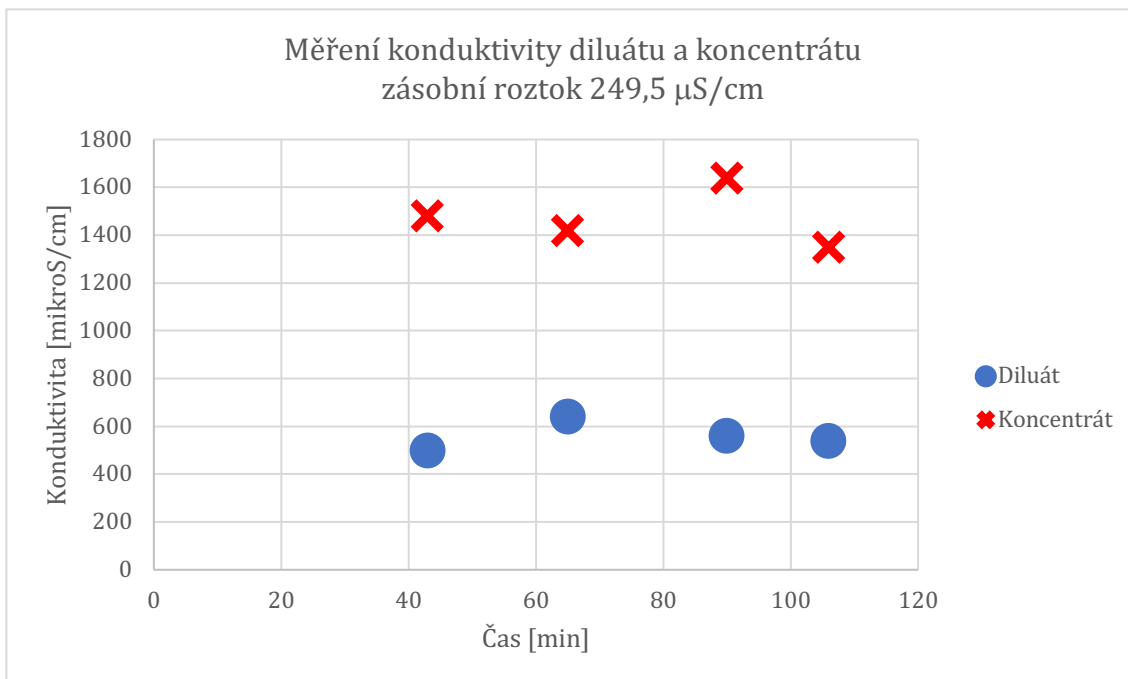




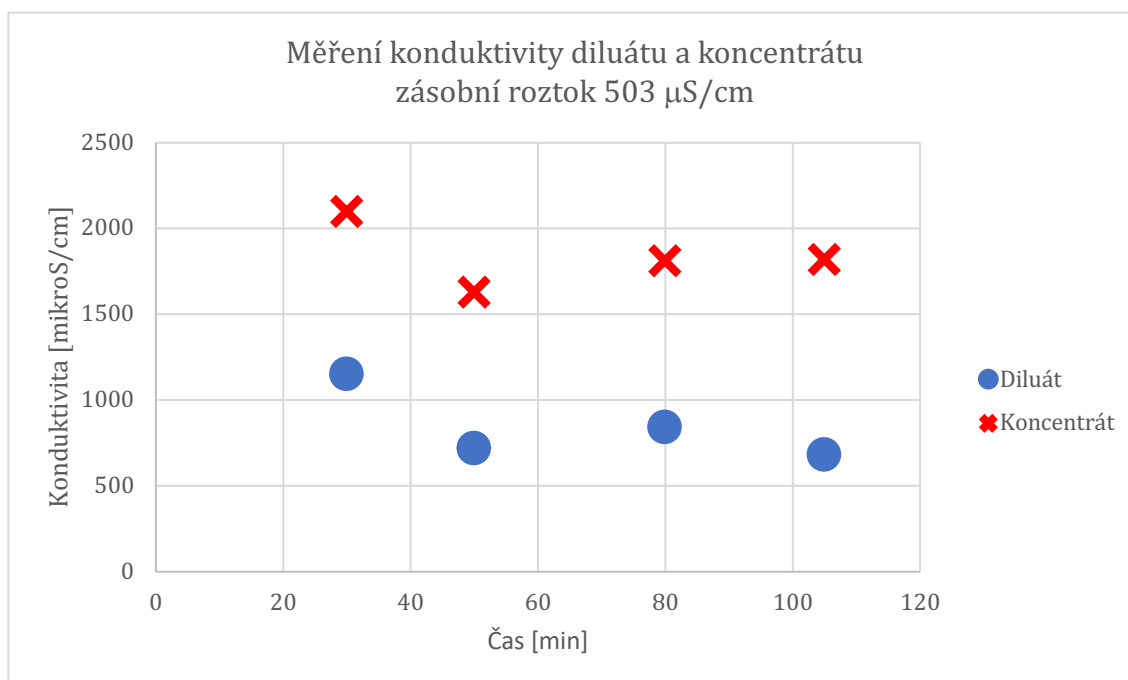
Graf 10: Měření odsolování modulu III.generace, zásobní roztok 76,5  $\mu\text{S}/\text{cm}$



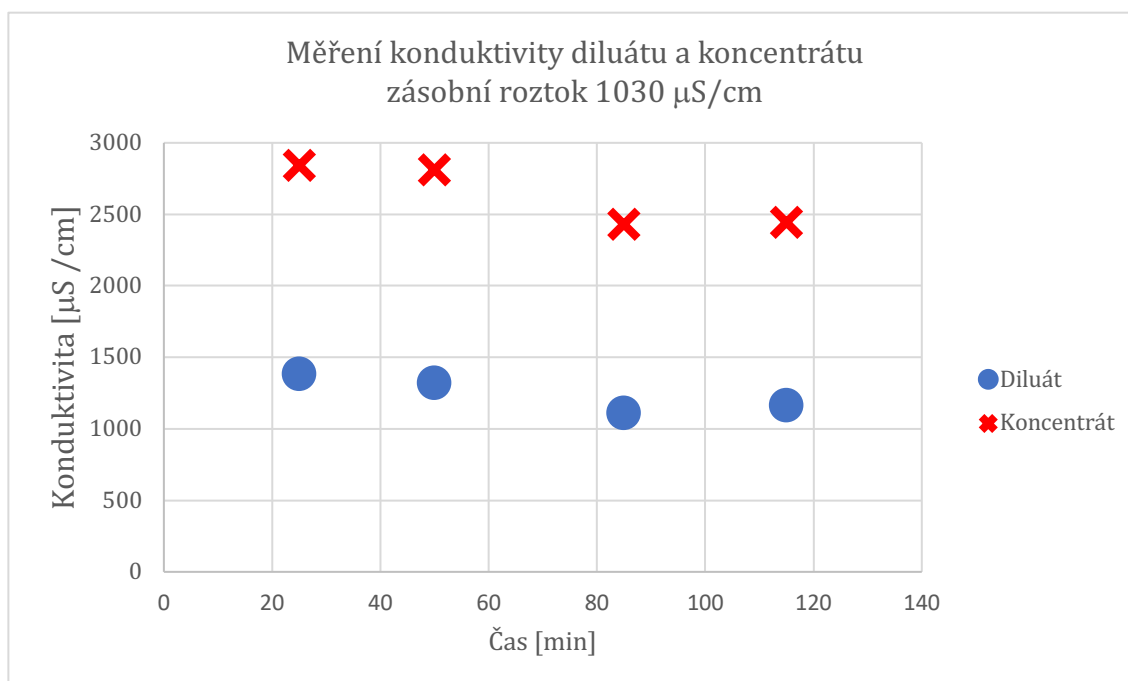
Graf 11: Měření odsolování modulu III.generace, zásobní roztok 90  $\mu\text{S}/\text{cm}$



Graf 12: Měření odsolování modulu III.generace, zásobní roztok 249,5  $\mu\text{S}/\text{cm}$



Graf 13: Měření odsolování modulu III.generace, zásobní roztok 503  $\mu\text{S}/\text{cm}$



Graf 14: Měření odsolování modulu III. generace, zásobní roztok 1030  $\mu\text{S}/\text{cm}$

Tato měření ukázala, že jsme schopni separovat roztoky o stabilní rozdílné koncentraci. Lokalizovali jsme stabilní odměrná místa, pro roztok s nižší konduktivitou u katody a pro roztok s vyšší konduktivitou u anody. Zvyšování koncentrace zásobního roztoku nemělo téměř žádný vliv na změnu koncentrace výstupních roztoků. U nejnižších koncentrací zásobních roztoků ale dochází k velmi vysokému zasolení výstupních roztoků. U obou výstupních roztoků je konduktivita vyšší než u zásobního roztoku. To je nejspíš způsobeno nevhodně zvoleným porézním materiálem, který zřejmě obsahuje funkční skupiny, které uvolňují ionty do roztoku, a dochází tak k zasolení. Pouze v případech roztoku o konduktivitách 503  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 1030  $\mu\text{S}/\text{cm}$  se výstupní roztok s nižší konduktivitou blíží k hodnotě konduktivity vstupního roztoku, nicméně nikdy neklesne pod hodnotu zásobního roztoku.

Problémy s odsolováním mohou také vznikat proto, že jsme pro modul III. generace navrhli příliš velkou tloušťku materiálu a problémem je příliš velká vzdálenost mezi membránami, respektive mezi elektrodami. Původně jsme zvolili tloušťku 10 mm, abychom mohli zvýšit průtok roztoku modulem a přiblížili se tak

co nejvíce provozním požadavkům. Vysoký průtok roztoku zařízením může být ale také nežádoucí, protože při něm klesá efektivita odsolování.

Dalším faktorem může být deformace membrány uvnitř modulu. Pro správné fungování jevů popisovaných v šokové elektrodialýze je nezbytné, aby membrána byla v přímém kontaktu s porézním materiálem. Z druhé strany musí ale její povrch být přístupný elektrodovému roztoku v elektrodové komoře, aby mohlo docházet k omývání membrány elektrodovým roztokem. Kvůli tomu jsme používali dvakrát vyšší průtok elektrodovými komorami než na přívodu do koncentrátové komory. Když jsme ale modul po měření rozebrali, viděli jsme, že membrána v části, kde není stlačena stahovacími deskami, nepřiléhá k poréznímu materiálu.

## 4 Závěr

Některé publikace popisují šokovou elektrodialýzu jako technologii, která by mohla být zlomovým bodem v čištění vody. Deng (2015) ve své práci tvrdí, že má šoková elektrodialýza má potenciál nejen v odsolování vody, ale také ve filtraci pevných částic a bakterií. Podle mého názoru ale nebere v potaz, že pokud by porézní materiál zadržoval pevné částice, snižoval by se dále tok elektrolytu modulem a později by došlo k úplnému zanesení porézního media nečistotami. Šoková elektrodialýza tedy vyžaduje určitý předstupeň úpravy vody. Její odsolovací schopnosti jsou podle teorie velmi kvalitní.

V našich experimentech jsme dokázali, že modul šokové elektrodialýzy je schopen určité míry odsolení v závislosti na volbě porézního materiálu, kvalitě zatěsnění a průtoku zásobního roztoku. Experimenty s jednokomorovým modulem II. generace nám ukázaly, že teorii šokové elektrodialýzy je možné převést do funkčního zařízení. Dalším krokem byl návrh jednokomorového modulu III. generace, kde došlo ke zdvojnásobení rozměrů modulu oproti modulu II. generace. Zvýšil se také průtok roztoku modulem díky zvětšení objemu porézního media. Zvýšení průtoku nebylo ale nijak vysoké. Ani jednokomorový modul III. generace neumožnil průtok vyšší než 1 ml/min a při těchto hodnotách průtoku jsme již měli problém získat diluát. Aby byla tato technologie vhodná pro průmyslové použití, musel by se její výkon pohybovat v řádech litrů za hodinu, což se prozatím zdá jako velice vzdálený cíl.

Při experimentech s modulem II. generace jsme získali mnoho zkušeností se zatěsněním modulu, lokalizací odběrných míst a separací diluátu a koncentrátu. Snažili jsme se je uplatnit při návrhu a konstrukci modulu III. generace. Navrhli jsme několik řešení rozdělovače diluátu a koncentrátu. Nejlepším řešením pro separaci koncentrátu a diluátu se ukázal být čelní díl s rozdělovačem s přímým kontaktem jehel s porézním mediem v kombinaci s teflonovým těsněním. Řešení s komorou a proužkem gumového těsnění se neosvědčilo. Vysoká konduktivita permeátu při separaci pomocí rozdělovače s přímým kontaktem může být způsobena vyplavováním iontů z použitého porézního materiálu (Čížek 2018).

Další výzkum by měl směřovat ke zvětšování modulu při zachování jeho odsolovacích schopností. Spolu se zvětšením modulu ale vyvstávají nové problémy.

V současnosti čelíme zdánlivě dvěma protichůdným požadavkům. Na jedné straně potřebujeme porézní materiál a průtok zvětšovat, abychom mohli pracovat s větším objemem a přiblížili se praktickému použití. Na druhé straně nastává při zvyšování rozměrů a průtoku problém s odsolováním. Odběr diluátu a koncentrátu je ale teoreticky díky větší ploše odběrné hrany snadnější.

## Seznam literatury

BERG, Albert van den, Harold G. CRAIGHEAD a Peidong YANG, 2010. From microfluidic applications to nanofluidic phenomena. *Chemical Society Reviews*. **39**(3), 899–900. Dostupné z: doi:10.1039/C001349H

BLOCK, M. a J. A. KITCHENER, 1966. Polarization Phenomena in Commercial Ion-Exchange Membranes. *Journal of The Electrochemical Society*. **113**(9), 947–953. ISSN 0013-4651, 1945-7111. Dostupné z: doi:10.1149/1.2424162

ČÍŽEK, Jan, 2018. *Optimalizace porézního materiálu v modulu šokové elektrodialýzy*. Liberec. Bakalářská práce. Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií, Technická univerzita v Liberci.

DENG, D., W. AOUAD, W. A. BRAFF, S. SCHLUMPBERGER, M. E. SUSS a M. Z. BAZANT, 2014. Water purification by shock electrodialysis: Deionization. *Filtration, Separation, and Disinfection*.

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

DUKHIN, S.S., 1991. Electrokinetic phenomena of the second kind and their applications. *Advances in Colloid and Interface*. **35**, 173–196. ISSN 00018686. Dostupné z: doi:10.1016/0001-8686(91)80022-C

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*. **107**(11) [vid. 2018-03-14]. ISSN 0031-9007, 1079-7114. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.107.118301

FRILETTE, Vincent J., 1957. Electrogravitational Transport at Synthetic Ion Exchange Membrane Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry*. **61**(2), 168–174. ISSN 0022-3654. Dostupné z: doi:10.1021/j150548a010

HÁJEK, Zdeněk, 2014. *Výzkum zařízení na odsolování mořské vody a další aplikace*. Brno.

HAN, Ji-Hyung, Ramachandran MURALIDHAR, Rainer WASER a Martin Z. BAZANT, 2016. Resistive Switching in Aqueous Nanopores by Shock Electrodeposition. *Electrochimica Acta*. **222**, 370–375. ISSN 0013-4686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2016.10.188

HUANG, Ting-Chia, Fuan-Nan TSAI a I. YU, 1973. A study of concentration polarization on ion exchange membrane electro dialysis. *Journal of the Chinese Chemical Society*. **20**(3), 151–162.

JELÍNEK, L., 2009. *Desalinační a separační procesy*. ISBN 978-80-7080-705-7.

LIGHT, Truman S., Stuart LICHT, Anthony C. BEVILACQUA a Kenneth R. MORASH, 2005. The Fundamental Conductivity and Resistivity of Water. *Electrochemical and Solid-State Letters* . **8**(1), E16–E19. ISSN 1099-0062, 1944-8775. Dostupné z: doi:10.1149/1.1836121

MALETZKI, F., H.-W. RÖSLER a E. STAUDE, 1992. Ion transfer across electro dialysis membranes in the overlimiting current range: stationary voltage current characteristics and current noise power spectra under different conditions of free convection. *Journal of Membrane Science*. **71**(1–2), 105–116. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/0376-7388(92)85010-G

MANI, Ali a Martin Z. BAZANT, 2011. Deionization shocks in microstructures. *Physical Review*. **84**(6) [vid. 2018-03-19]. ISSN 1539-3755, 1550-2376. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevE.84.061504



MANI, Ali, Thomas A. ZANGLE a Juan G. SANTIAGO, 2009. On the propagation of concentration polarization from microchannel- nanochannel interfaces Part I: analytical model and characteristic analysis. *Langmuir*. **25**(6), 3898–3908.

MCGOVERN, Ronan K., Adam M. WEINER, Lige SUN, Chester G. CHAMBERS, Syed M. ZUBAIR a John H. LIENHARD V, 2014. On the cost of electrodialysis for the desalination of high salinity feeds. *Applied Energy*. **136**, 649–661. ISSN 0306-2619. Dostupné z: doi:10.1016/j.apenergy.2014.09.050

MISHCHUK, N., F, GONZALEZ-CABALLERO a P. TAKHISTOV, 2001a. Electroosmosis of the second kind and current through curved interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **181**(1–3), 131–144. ISSN 09277757. Dostupné z: doi:10.1016/S0927-7757(00)00741-X

MISHCHUK, N., F, GONZALEZ-CABALLERO a P. TAKHISTOV, 2001b. Electroosmosis of the second kind and current through curved interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **181**(1–3), 131–144. ISSN 09277757. Dostupné z: doi:10.1016/S0927-7757(00)00741-X

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. 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 POURCELLY, 2014. Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives. *Desalination*. **342**, 85–106. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2014.01.008

PALATÝ, Zdeněk, 2012. *Membránové procesy*. ISBN 978-80-7080-808-5.

PISMENSKAYA, Natalia, Nadezhda MELNIK, Ekaterina NEVAKSHENOVA, Kseniya NEBAVSKAYA a Victor NIKONENKO, 2012. Enhancing Ion Transfer in Overlimiting Electrodialysis of Dilute Solutions by Modifying the Surface of Heterogeneous Ion-Exchange Membranes. *International Journal of Chemical Engineering*. **2012**, 1–11. ISSN 1687-806X, 1687-8078. Dostupné z: doi:10.1155/2012/528290

PORADA, S., R. ZHAO, A. VAN DER WAL, V. PRESSER a P.M. BIESHEUVEL, 2013. Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization. *Progress in Materials Science* **58**(8), 1388–1442. ISSN 00796425. Dostupné z: doi:10.1016/j.pmatsci.2013.03.005

RUBINSTEIN, I., E. STAUDE a O. KEDEM, 1988. Role of the membrane surface in concentration polarization at ion-exchange membrane. *Desalination* **69**(2), 101–114. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/0011-9164(88)80013-4

RUBINSTEIN, I., A. WARSHAWSKY, L. SCHECHTMAN a O. KEDEM, 1984. Elimination of acid-base generation ('water-splitting') in electrodialysis. *Desalination*. **51**(1), 55–60. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/0011-9164(84)85052-3

RUBINSTEIN, I. a B. ZALTZMAN, 2000. Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane. *Physical Review E*. **62**(2), 2238–2251. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevE.62.2238

RUBINSTEIN, S. M., G. MANUKYAN, A. STAICU, I. RUBINSTEIN, B. ZALTZMAN, R. G. H. LAMMERTINK, F. MUGELE a M. WESSLING, 2008. Direct Observation of a Nonequilibrium Electro-Osmotic Instability. *Physical Review Letters*. **101**(23), 236101. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.101.236101

SARRA, Scott, 2004. *The Method of Characteristics & Conservation Laws - The Method of Characteristics | Mathematical Association of America*. [vid. 2018-03-22]. Dostupné z: <https://www.maa.org/press/periodicals/loci/joma/the-method-of-characteristics-conservation-laws-the-method-of-characteristics>

SCHLUMPBERGER, Sven, 2016. *Shock electro dialysis for water purification and electrostatic correlations in electrolytes*. B.m. [vid.2018-04-04]. Thesis. Massachusetts Institute of Technology. Dostupné z: <http://dspace.mit.edu/handle/1721.1/113735>

SCHLUMPBERGER, Sven, Nancy B. LU a Matthew E. SUSS, 2015. Scalable and Continuous Water Deionization by Shock Electrodialysis. *Environmental Science & Technology Letters*. **2**(12), 367–372. ISSN 2328-8930. Dostupné z: [doi:10.1021/acs.estlett.5b00303](https://doi.org/10.1021/acs.estlett.5b00303)

SIMONS, R., 1985. Water splitting in ion exchange membranes. *Electrochimica Acta*. **30**(3), 275–282. ISSN 00134686. Dostupné z: [doi:10.1016/0013-4686\(85\)80184-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(85)80184-5)  
SONIN, Ain A. a Ronald F. PROBSTEIN, 1968. A hydrodynamic theory of desalination by electro dialysis. *Desalination*. **5**(3), 293–329.

SPIEGLER, K.S., 1971. Polarization at ion exchange membrane-solution interfaces. *Desalination*. **9**(4), 367–385. ISSN 00119164. Dostupné z: [doi:10.1016/0011-9164\(71\)80005-X](https://doi.org/10.1016/0011-9164(71)80005-X)

STRATHMANN, H., 2010. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. *Special Issue to honour the previous editor Miriam Balaban*. **264**(3), 268–288. ISSN 0011-9164. Dostupné z: [doi:10.1016/j.desal.2010.04.069](https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.069)

STROBERG, Wylie, Sinan KETEN a Wing Kam LIU, 2012. Hydrodynamics of Capillary Imbibition under Nanoconfinement. *Langmuir*. **28**(40), 14488–14495. ISSN 0743-7463. Dostupné z: [doi:10.1021/la302292w](https://doi.org/10.1021/la302292w)

ZABOLOTSKY, V.I., V.V. NIKONENKO, N.D. PISMENSKAYA, E.V. LAKTIONOV, M.Kh. URTENOV, H. STRATHMANN, M. WESSLING a G.H. KOOPS, 1998. Coupled transport phenomena in overlimiting current electro dialysis. *Separation and Purification Technology*. **14**(1–3), 255–267. ISSN 13835866. Dostupné z: [doi:10.1016/S1383-5866\(98\)00080-X](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(98)00080-X)

ZALTZMAN, B. a I. RUBINSTEIN, 2007. Electro-osmotic slip and electroconvective instability. *Journal of Fluid Mechanics*. **579**, 173–226. ISSN 1469-7645, 0022-1120. Dostupné z: doi:10.1017/S0022112007004880

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*. **25**(6), 3909–3916.

ZANGLE, Thomas A., Ali MANI a Juan G. SANTIAGO, 2010. Theory and experiments of concentration polarization and ion focusing at microchannel and nanochannel interfaces. *Chemical Society Reviews*. **39**(3), 1014–1035. ISSN 1460-4744. Dostupné z: doi:10.1039/B902074H

ZHENG, Xin-Yu, Shu-Yuan PAN, Po-Chih TSENG, Huai-Li ZHENG a Pen-Chi CHIANG, 2018. Optimization of resin wafer electrodeionization for brackish water desalination. *Separation and Purification Technology*. **194**, 346–354. ISSN 1383-5866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2017.11.061

## Příloha CD

V zadních deskách bakalářské práce je přiložené CD se souborem *Jakub Kosina - Bakalářská práce.pdf*.