



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

Optimalizace porézního materiálu v modulu šokové elektrodialýzy

Bakalářská práce

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

Autor práce: **Jan Čížek**
Vedoucí práce: Ing. Jaromír Marek, Ph.D.





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

Optimization of porous material in shock electrodialysis unit

Bachelor thesis

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

Author: **Jan Čížek**
Supervisor: Ing. Jaromír Marek, Ph.D.



ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jan Čížek**
Osobní číslo: **M15000132**
Studijní program: **B3942 Nanotechnologie**
Studijní obor: **Nanomateriály**
Název tématu: **Optimalizace porézního materiálu v modulu šokové elektrodialýzy**
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 elektrodialýzou
3. Seznamte se s metodami charakteristiky a teorií šokových (rázových) vln
4. Vypracujte rešerši na téma šoková elektrodialýza porézní materiály pro rozšíření vlny v mezní vrstvě
5. Vytipujte nejvhodnější porézní materiály na základě jejich porozity, průměru kanálů, materiálu, hydrodynamického odporu, elektroosmotického toku a experimentálně je charakterizujte
6. Nejvhodnější porézní materiály aplikujte experimentálně v modulu šokové elektrodialýzy
7. Vyhodnoňte experiment na základě kvality produktu (diluátu, koncentrátu), konverze vody, průtoku (hydrodynamického odporu), hodnoty dosažených proudů a diskutujte výsledky.

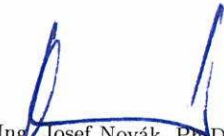
Rozsah grafických prací: **dle potřeby**
Rozsah pracovní zprávy: **30 - 40 stran**
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**
Seznam odborné literatury:

- [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. dopln. 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: **prof. Ing. Jakub Wiener, Ph.D.**
Katedra materiálového inženýrství
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 mé 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 práce Ing. Jaromíru Markovi, Ph.D. za cenné rady a připomínky při vedení práce. Dále děkuji Ing. Martinovi Mazačovi, Ph.D. a Josefovi Andělovi za pomoc při konstrukci aparátu, Ing. Ivoně Sedlářové, Ph.D. a Ing. Janě Müllerové, Ph.D. za ochotu a poskytnutí metod charakterizace.

Děkuji rovněž firmám Refrasil s.r.o., Silike keramika, spol. s.r.o., CeramTec Czech Republic, s.r.o. a Výzkumnému ústavu stavebních hmot, a.s. za poskytnutí testovaných materiálů.

Abstrakt/CZ

Šoková elektrodialýza je elektromembránová metoda určená k desalinaci vod a jiných elektrolytů. Proti klasické elektrodialýze a elektrodeionizaci, kde membrána odděluje iontově obohacené a ochuzené komory, dochází k separaci složek přímo mezi dvěma identickými iontově výměnnými membránami vznikem ostrého koncentračního gradientu jako tzv. šokové (rázové) vlny. Vznik hranice mezi odsolenou a zasolenou částí podmiňuje přítomnost porézního média jako výplně prostoru mezi membránami. Elektroosmotický tok, povrchová vodivost a další elektrochemické jevy v porézním médiu vedou k rozšíření mezních vrstev membrán do větších vzdáleností a umožňují odběr jak odsolené, tak zasolené části roztoku z jedné komory.

V modulu šokové elektrodialýzy bylo otestováno několik přírodních a syntetických porézních materiálů, které dle teorie rázových vln mohou poskytnout vhodné prostředí pro vznik daných jevů. V této práci je ověřována funkčnost běžně dostupných porézních materiálů vlastnostmi podobných skleněné fritě využitě v prvních prototypch vytvořených skupinou profesora Bažanta na M.I.T. Na základě poznatků z implementace materiálů do nových prototypů a výsledků ukazujících stabilní odsolení až 40 % je navržen postup při optimalizaci porézního materiálu. Zásadními vlastnostmi média jsou hydrodynamický odpor reflektující porozitu, distribuce velikosti pórů, dostatečná konstrukční stabilita a opracovatelnost materiálu, která jde ruku v ruce s optimální formou pro uložení materiálu. Funkčnost materiálu je podmíněna nastavením vhodných průtoků, volbou a uspořádáním součástí celého modulu.

Klíčová slova

Membránové procesy, šoková elektrodialýza, separace, porézní materiál, desalinace

Abstrakt/EN

Shock electro dialysis is an electromembrane process designed for desalination of water and other electrolytes. In contrast to classic electro dialysis and electrodeionization, where enriched and depleted zones are formed on opposite sides of a membrane, separation in shock electro dialysis unit happens directly in between of two identical ion-exchange membranes, where a strong concentration gradient is formed in form of a shock wave. Formation of a border between enriched and depleted solution is conditional to presence of a porous medium filling the space between membranes. Electroosmotic flow and surface conduction combined with the other electrochemical processes in adjacent porous medium lead to extension of boundary layers and allow to gain both depleted and enriched solution from a single chamber.

Variety of organic and synthetic porous materials were tested in the shock electro dialysis laboratory unit. In this work the overview of commonly available and appropriate materials analogous to the glass frit used in the first prototypes developed at M.I.T in Bazants group is reported. Based on the results from implementing materials into new prototypes exhibiting stable desalination up to 40 %, the procedure for material optimization is suggested. Key properties include hydrodynamic resistivity, porosity, availability and mechanical stability and behavior in experimental process and during material processing. For material functionality, proper flow rates, single parts and whole unit design are essential.

Keywords

membrane processes, shock electro dialysis, separation, porous material, desalination

Obsah

1	Úvod.....	10
2	Teoretická část.....	12
2.1	Membránové procesy.....	12
2.1.1	Mechanismy membránových procesů	12
2.1.2	Tlakové membránové procesy.....	12
2.1.3	Elektromembránové procesy	13
2.1.3.1	Děje na elektrodách	14
2.1.3.2	Membrány elektromembránových procesů.....	15
2.1.3.3	Jevy elektromembránových procesů	16
2.1.3.4	Elektrodialýza	18
2.1.3.5	Elektrodeionizace	19
2.1.4	Šoková elektrodialýza.....	19
2.1.4.1	Nadlimitní proud	20
2.1.4.2	Gravitační konvekce	20
2.1.4.3	Elektroosmóza a elektrokonvekce.....	21
2.1.4.4	Deionizační šok.....	22
2.1.4.5	Modul šokové elektrodialýzy	24
2.1.4.6	Knoflíkový modul	25
2.1.4.7	Modul II. generace.....	27
2.1.4.8	Porézní médium.....	29
2.1.4.9	Rtuťová porozimetrie	30
2.1.4.10	Aplikace	31
3	Experimentální část	32
3.1	Úvod.....	32
3.2	Konstrukce modulu šokové elektrodialýzy	32
3.2.1	Kostra.....	33
3.2.2	Elektrody	34
3.2.3	Membrány	34
3.2.4	Zatěsnění.....	34
3.2.5	Porézní médium.....	35
3.2.6	Čerpadla a roztok	35
3.2.7	Zdroj napětí, měřicí technika a software.....	35

3.3	Problematika porézního media.....	36
3.3.1	Využité materiály	37
3.3.2	Charakteristika použitých materiálů.....	37
4	Diskuse a výsledky	39
4.1	Požadavky optimalizace materiálu.....	39
4.1.1	Velikost a distribuce pórů, porozita.....	39
4.1.2	Konstrukční stabilita a odolnost vůči erozi.....	40
4.1.3	Náboj porézního média.....	41
4.1.4	Opracovatelnost a uložení.....	42
4.2	Aparát.....	44
4.2.1	Konstrukční řešení.....	44
4.2.2	Čerpadla	45
4.3	Použité materiály a kvalita produktu	46
4.3.1	Chronoampérometrie	46
4.3.2	Kvalita produktu	50
4.3.3	Množství produktu.....	53
4.3.4	Oddělení koncentrátu a diluátu	54
5	Závěr	55
	Reference.....	57
	Přílohy	60
	Příloha A.....	60
	Příloha B	67
	Příloha CD	70

Seznam obrázků

Obrázek 1:	Koncentrační polarizace na kationtově-výměnné membráně.....	17
Obrázek 2:	Znázornění elektrodialyzéru.	18
Obrázek 3:	Schéma elektrodeionizace.	19
Obrázek 4:	Znázornění tangenciální (Et) a normálové (En) složky elektrického pole.	21
Obrázek 5:	Mechanismus elektrokonvekce na vstupu mikrokanálu.	22
Obrázek 6:	Tok protiiontů a koiontů ve vztahu k elektrickému poli v kanálech se záporně nabitými stěnami.	23
Obrázek 7:	Znázornění povrchové vodivosti protiionty při poklesu prostorové vodivosti.	23

Obrázek 8: Koionty.....	23
Obrázek 9: Znázornění uspořádání modulu SED bez samostatného nátoku do porézního media PM	25
Obrázek 10: Znázornění uspořádání modulu SED se samostatným nátokem do porézního média PM.....	25
Obrázek 11: Uspořádání knoflíkového modulu (vlevo) a foto (vpravo)	26
Obrázek 12: Schématické znázornění vývodu.....	26
Obrázek 13: Uspořádání a princip fungování modulu II. generace.....	28
Obrázek 14: Foto prototypu modulu šokové elektrodialýzy ukazující uložení jednotlivých komponent zařízení	29
Obrázek 15: Rozdělovač II. generace s těsnícím materiálem (A) a rozdělovač III. generace bez těsnícího materiálu (B).....	34
Obrázek 16: Modul III. generace a jeho součásti.....	36
Obrázek 17: Materiál směsi xonolitu a tobermoritu usazený v rámu před (a) a po (b) používání.....	41
Obrázek 18: Model rámu na porézní médium s implementací těsnění	43
Obrázek 19: Návrh rámu na porézní médium s implementací membrán a podpurné sítě.....	44
Obrázek 20: Rozdíl v umístění vstupu a výstupu roztoku do elektrodové komory 46	

Seznam tabulek

Tabulka 1: Rozdělení tlakových membránových procesů (Jelínek et al. 2008).....	13
Tabulka 2: Shrnutí informací o shromážděných materiálech	38
Tabulka 3: Dosažené výsledky pro modul II. generace	51
Tabulka 4: Vývoj konduktivity produktu v čase, směs xonolitu a tobermoritu, III. generace.....	52
Tabulka 5: Vývoj konduktivity produktu v čase, hurdis, III. generace	53

Seznam grafů

Graf 1: Vývoj proudu v čase, modul II. generace, frita, membrány Nafion.....	47
Graf 2: Vývoj proudu v čase, modul III. generace, Ceramtec C-510, membrány Nafion	48
Graf 3: Vývoj proudu v čase, modul III. generace, hurdis, membrány Ralex CF-R-14	49
Graf 4: Srovnání měření proudu v čase, modul III. generace, směs xonolitu a tobermoritu, membrány Ralex CF-R-14	50

1 Úvod

Lidská populace stále roste a s tím se zvyšují i nároky na množství energií a množství a kvalitu vody. Voda podmiňuje veškerý život na Zemi a rovněž umožňuje získávání energie. Tak, jako místo na planetě, i zásoby vody jsou však omezené a vyvstává otázka, jak dlouho dokáže planeta tyto zvyšující se nároky ještě uspokojovat. Nejvyužívanější zdroje vod podzemních a povrchových tvoří spolu s vodou uloženou v ledovcích jen něco málo přes 3 % celkových zásob. Zbýlých skoro 97 % se nachází v oceánech, které planetě dominují. Zaujímají přes 70 % povrchu Země a pojmají více než miliardu krychlových kilometrů vody (Gleick 1993).

Problémem tedy nemusí být nedostatek vody jako takový. Úskalí je ve využitelnosti a distribuci těchto zásob. Dle Evropské agentury pro životní prostředí je 32 % celkové spotřeby surové vody použito v zemědělství, 25 % použito k produkci energie a jednotky procent surové vody jsou využity v domácnostech, službách, při těžbě. Zbývá a největší část, zhruba 37 % surové vody, je shromažďována pro další čištění a následnou distribuci (Werner a Zal 2015). Technologie založené na používání vody totiž vyžadují vodu v upraveném, nikoliv surovém stavu a voda, jež může být označována za pitnou, je na planetě přirozeně jen velmi málo. Zde vstupují do hry technologie úpravy vody a stále dominantnějšími hráči jsou membránové technologie.

Vzhledem ke zmíněnému podílu mořských a brakických vod jsou pro produkci pitné, užitkové i průmyslové vody do budoucna velmi důležité odsolovací metody. Předmětem zkoumání je elektromembránová metoda zvaná šoková elektrodialýza (SED), která může v této oblasti teoreticky nabídnout zajímavé výsledky. Její potenciál však zdaleka neleží jen v efektivní desalinaci. První experimentální zařízení potvrzují komplexní úpravu vody včetně filtrace a desinfekce. Konstrukce nových, dosud experimentálně neotestovaných modulů ve větším měřítku však skýtá četná úskalí a řadu proměnných v cestě k vytvoření stabilně fungujícího zařízení. Funkční porézní médium je jeden z klíčových prvků celé technologie.

V první, teoretické části práce je rozebírána teorie membránových procesů s hlavním zaměřením na elektromembránové procesy a nahlédnutím do principů šokové elektrodialýzy. Ve vlastní experimentální části popisují výběr vytipovaných materiálů a také metody, které byly pro charakterizování těchto materiálů použity. Součástí je i popis komponent a konstrukce repliky a následně nové generace modulu šokové elektrodialýzy navržené pro aplikaci a experimentální otestování vybraných materiálů, neboť s optimalizací materiálu úzce souvisí. V poslední části práce diskutují tyto souvislosti s ohledem na kvalitu i kvantitu produktu a budoucí kroky při optimalizaci média, potažmo celého aparátu.

2 Teoretická část

2.1 Membránové procesy

Člověk se ve svých výtvorech velmi často nechává inspirovat přírodou a u membránových technologií tomu není jinak. Biologická membrána je základním stavebním i funkčním prvkem všech organismů na zemi. Tvoří buňky, odděluje je od okolního prostředí, chrání je před vnějšími vlivy a zajišťuje transport všech potřebných živin. Bez principů membrány by žádný život nemohl existovat.

Historie využití membrán k separaci látek při úpravě roztoků sahá až do 18. století, kdy byla francouzským fyzikem Jeanem-Antoine Nollem popsána první semipermeabilní membrána. Prohlubování znalostí plynule pokračovalo během 19. století a zapříčinilo membránový boom ve století dvacátém (Bernauer et al. 2012).

Dnes nalézají membrány velmi široké uplatnění při rozmanitých technologických postupech od průmyslu, přes využití v domácnostech, až po zdravotnictví, přičemž úprava vod je tím zásadním. Membránové procesy navazují na odstranění hrubých nečistot a umožňují odstranit suspendované látky, disociované soli a okem neviditelné polutanty. Membránové procesy lze jednoduše a výstižně definovat jako: „Selektivní transport jedné složky přes membránu vlivem rozdílných vlastností dělených látek“ (Jelínek et al. 2008).

2.1.1 Mechanismy membránových procesů

Základním kritériem, které umožňuje prostup látek membránou, je hnací síla tohoto procesu. Na základě rozdílu vlastností prostředí, jež membrána odděluje, může touto silou být gradient tlaku, teploty, koncentrace či elektrického potenciálu.

Membránové procesy lze rovněž rozdělit na základě samotného mechanismu separace složek, který vyplývá z druhu membrány. Porézní membrány separují podle různých velikostí částic ve směsi, neporézní membrány pak na základě afinity složek ve směsi k materiálu membrány nebo díky elektrochemickým interakcím mezi složkami směsi a membránou.

2.1.2 Tlakové membránové procesy

Jak název napovídá, motorem tlakových membránových procesů je gradient tlaku. Tlak působící z jedné strany membrány umožní prostup částicím, jejichž velikost

není větší než velikost pórů membrány. Membrány těchto procesů jsou tedy porézní a k dělení látek dochází díky síťovému mechanismu. Z velikosti pórů membrány, respektive velikosti zadržovaných částic membránou vychází rozdělení těchto procesů. Obecně zároveň platí, že čím menší jsou póry, a tedy i zadržované částice, tím většího rozdílu tlaků je potřeba. U reverzní osmózy navíc dochází k průchodu (difuzi) rozpouštědla ze zředěnější do koncentrovanější části (osmóze) a vnější hydrostatický tlak proto musí překonat vzniklý tlak osmotický (Greenlee et al. 2009).

Běžně tlakové membránové procesy v praxi rozlišujeme na mikrofiltraci, ultrafiltraci, nanofiltraci a reverzní osmózu. Toto rozdělení je praktické z hlediska různého charakteru látek, které jednotlivé procesy mají za úkol oddělit. Tabulka č. 1 shrnuje rozdělení a odlišnosti tlakových procesů.

Tabulka 1: Rozdělení tlakových membránových procesů (Jelínek et al. 2008)

proces (zkratka)	velikost pórů v membráně [nm]	pracovní tlak [MPa]	nejmenší zachycované látky
mikrofiltrace (MF)	50 – 1000	<0,2	zákal, mikroorganismy, koloidní částice
ultrafiltrace (UF)	3 – 50	0,1 – 0,5	rozpustné makromolekuly, organické látky
nanofiltrace (NF)	1 – 3	0,5 – 3,5	vícemocné soli
reverzní osmóza (RO)	neporézní nebo pórovitá s póry <1	1,5 - 15	jednomocné soli

2.1.3 Elektromembránové procesy

Elektromembránové procesy využívají jako hnací sílu gradient elektrického potenciálu. Základní součástí jsou elektrody z kovu o vysoké elektronové vodivosti či polovodiče. Úloha elektrod spočívá v přivedení či odvedení náboje do nebo z elektrolytu, do něhož jsou elektrody vloženy. Elektrolyt je tekuté médium, které elektrody odděluje a umožňuje vedení elektrického proudu mezi nimi. Vedení proudu elektrolytem probíhá iontově – elektrolyty jsou iontové vodiče, ale elektronové izolanty. „Dvě elektrody oddělené elektrolytem pak představují základní elektrochemický systém.“ (Bernauer et al. 2012). Z toho vyplývá hlavní účel využití elektromembránových metod, kterým je desalinace mořských a brakických vod.

2.1.3.1 Děje na elektrodách

Na rozhraní elektrod a elektrolytu probíhají elektrodové reakce, které jsou příčinou přenosu náboje přes fázové rozhraní. Při takových reakcích dochází ke změně oxidačních stavů látky na povrchu elektrody. Přesunem elektronů tak vznikají ionty, které můžou elektrolytem nadále volně migrovat a plnit roli nosičů náboje od jedné elektrody k druhé. Transport složek elektrolytem (nebo membránou), které je z makromolekulárního hlediska kontinuem, popisuje Nernstova–Planckova rovnice (Nikonenko et al. 2010):

$$J_i = -D_i \left(\nabla c_i + z_i c_i \frac{F}{RT} \nabla \varphi \right) + c_i \vec{v} \quad (1)$$

kde index i značí kation či anion, J je hustota toku, D difuzní koeficient, z mocnost iontu, c koncentrace iontu i , φ elektrický potenciál, F Faradayova konstanta, R molární plynová konstanta, T termodynamická teplota a \vec{v} rychlost toku tekutiny. První člen na pravé straně vyjadřuje difuzi, druhý migraci.

Pro popis rozhraní se obecně volí tzv. filmový model – v těsné blízkosti povrchu elektrody vzniká nehybná vrstva, přičemž koncentrace vně této vrstvy je vlivem míchání uvažována jako konstantní (Jelínek et al. 2008). Rozdíl potenciálu elektrického náboje mezi elektrodou a elektrolytem se nazývá elektrodový potenciál E_r . Při reakci na rozhraní dochází k přenosu energie, která je dle zákonů termodynamiky rovna úbytku Gibbsovy energie ΔG . Je-li při procesu je přenesen náboj odpovídající násobku Faradayovy konstanty, vztah poté vyjadřuje rovnice:

$$\Delta G = -nFE_r \quad (2)$$

kde n je počet jednotkových (elementárních) nábojů a F Faradayova konstanta.

Závislost mezi prošlým nábojem a počtem přeměněných iontů během elektrodové reakce (respektive množství látky vyloučené na elektrodě) určuje jeden z tvarů Faradayova zákona.

$$n = \frac{Q}{z_i} = \frac{It}{z_i F} \quad (3)$$

j značí proudovou hustotu, z_i je náboj iontu i a $J_{n,i}$ hustota molárního toku. (Bernauer et al. 2012).

2.1.3.2 Membrány elektromembránových procesů

Do prostoru mezi elektrody, jenž je vyplněn elektrolytem, jsou kladeny neporézní membrány opatřené kladně nebo záporně nabitými funkčními skupinami. Tyto skupiny jsou ve vodě disociované a mají za úkol selektivní transport iontů – některé ionty pustí, jiné zachytí. Ionty s nábojem souhlasným s nábojem funkčních skupin membrány se nazývají koionty a membránou neprojdou. Protiionty jsou ionty s nábojem opačným. Kompenzují náboj funkčních skupin a mohou se přes ně volně pohybovat. Tím dochází k iontové výměně mezi dvěma prostředími, která je základem všech elektromembránových procesů.

Membrány se dle polaritý funkčních skupin dělí na kationtově výměnné (katexové) se záporně nabitými a aniontově výměnné (anexové) s kladně nabitými skupinami. Z hlediska konstrukce rozlišujeme homogenní membrány s funkčními skupinami zavedenými přímo v matrici a membrány heterogenní, které kombinují polymerní základ homogenizovaný s namletým ionexem (Jelínek et al. 2008). Homogenní lze připravit polymerizací funkčních monomerů (například polykondenzací fenolsulfonové kyseliny s formaldehydem) nebo dodatečnou funkcionalizací polymerního filmu (sulfonace polystyrenu) (Strathmann 1992).

Iontově selektivní membrány charakterizuje řada vlastností. Při přípravě membrány je snahou dosáhnout co nejlepší kombinace těchto parametrů v závislosti na plánovaném použití membrány a specifických požadavcích. Jak shrnuje Tanaka (2015a), cílí se především na:

- nízký elektrický odpor
- odolnost proti organickému znečištění
- vysokou mechanickou odolnost
- tvarovou stabilitu
- chemickou stabilitu
- nízkou cenu
- vysoké převodové číslo protiiontů
- vysokou permselektivitu

Pro mechanismus transportu iontů membránou, jakožto tuhým elektrolytem, platí obecné zákonitosti odvozené od Nernstovy–Planckovy rovnice (1).

Z hlediska sledovaných vlastností jsou nejvýznamnějšími sledovanými veličinami převodové číslo (které charakterizuje přenos náboje rovněž volným elektrolytem) a permselektivita (specifická pro membrány s pevně vázanými funkčními skupinami). Převodové číslo t iontů v membráně vyjadřuje vzorec (3). Udává podíl elektrického náboje Q_i přeneseného konkrétním typem iontu i vůči celkovému náboji Q_n všech n iontů, který membránou projde (Jelínek et al. 2008).

$$t_i = \frac{Q_i}{Q_n} = \frac{I_i}{I_n} = \frac{z_i J_i}{\sum_{i=1}^n z_i J_i} \quad (4)$$

I_i je proud přenášený konkrétním iontem [A], I_n celkový procházející proud [A], J_i značí molární tok iontu i [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$] a z_i náboj iontu. Aby byl zachován celkový náboj, musí platit, že součet převodových čísel všech iontů je roven jedné.

Permselektivita iontově výměnných membrán P_i udává přenos náboje protiionty vůči celkovému náboji prošlému membránou. Závisí na koncentraci protiiontů a koiontů v membráně a lze vypočítat z převodového čísla (Ho a Sirkar 1992):

$$P_i = \frac{t_i^m - t_i^s}{1 - t_i^s} \quad (5)$$

index m značí v membráně, s v roztoku. Maximální permselektivitou disponují membrány, které propouští jen protiionty a permselektivita se blíží nule, pokud jsou převodová čísla iontů v membráně identická s převodovými čísly těchto iontů v elektrolytu (Strathmann 2004).

2.1.3.3 Jevy elektromembránových procesů

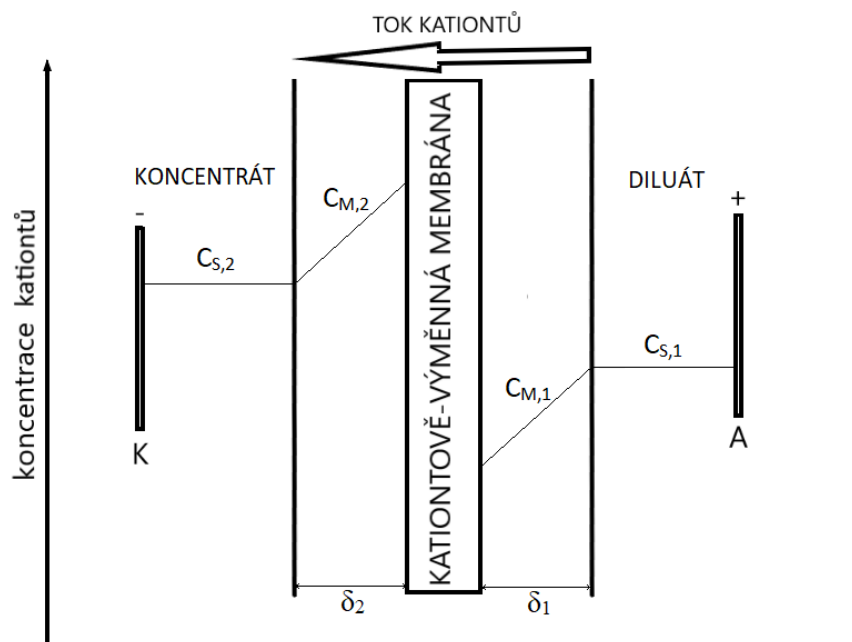
Je-li rozhraní mezi dvěma elektrolyty zcela prostupné pro všechny složky, rovnováha se ustaví promícháním roztoků. Pokud však rozhraní dvou různě koncentrovaných roztoků bude tvořit semipermeabilní membrána, dojde k difuzi pouze těch složek, které membránou projdou. Termodynamická rovnováha bude odpovídat různým, nikoliv stejným koncentracím některých iontů v membráně a roztoku, takže se na rozhraní membrána-elektrolyt ustaví potenciálové rozdíly zvané Donnanovy potenciály E_{D1} a E_{D2} . Koncentrační gradient vzniklý uvnitř membrány se projeví jako tzv. difúzní potenciál E_L . Rovnovážný membránový potenciál je roven součtu těchto potenciálů (Koryta a Boháčková 1975):

$$E_r^M = E_{D1} + E_L + E_{D2} \quad (6)$$

Zvyšováním membránových potenciálů, respektive proudové hustoty v modulu se teoreticky zvýší tok iontů membránou, a tedy efektivita celého procesu. To má však svá omezení. Náboj membránou je přenášen převážně protiionty, a proto se zvyšující se proudovou hustotou dochází k jejich rychlejšímu vyčerpání z roztoku na jedné, respektive zkoncentrování na druhé straně membrány. To se projevuje především v těsné blízkosti povrchu membrány. Ionty jsou z této mezní vrstvy odváděny nejrychleji, což způsobuje vznik koncentračního gradientu. Opačný gradient vzniká i na druhé straně membrány, kde dochází k akumulaci iontů prošlých membránou (Jelínek et al. 2008). Tento jev se nazývá koncentrační polarizace a ovlivňuje efektivitu celého elektrochemického procesu. V krajním případě může dojít k poklesu koncentrace iontů v těsné blízkosti membrány až k nule. Velikost proudu v membráně v této situaci odpovídá limitní proudové hustotě a její další zvýšení již nevede k zvýšení transportu iontů membránou (Baker 2012). Difuzí limitovaný proud pak vyjadřuje rovnice (Deng et al. 2013):

$$I_{lim} = \frac{2zeDc_0}{L}A \quad (7)$$

kde z je mocnost iontu e je elementární náboj, D difuzní koeficient iontu, c_0 koncentrace iontu v elektrolytu (rezervoáru), L difuzní délka rezervoár-povrch selektivního prvku, A plocha elektrody.



Obrázek 1: Koncentrační polarizace na kationtově-výměnné membráně. C_S značí koncentraci kationtů v roztoku, C_M při povrchu membrány, K je katoda, A anoda a δ mezní vrstva.

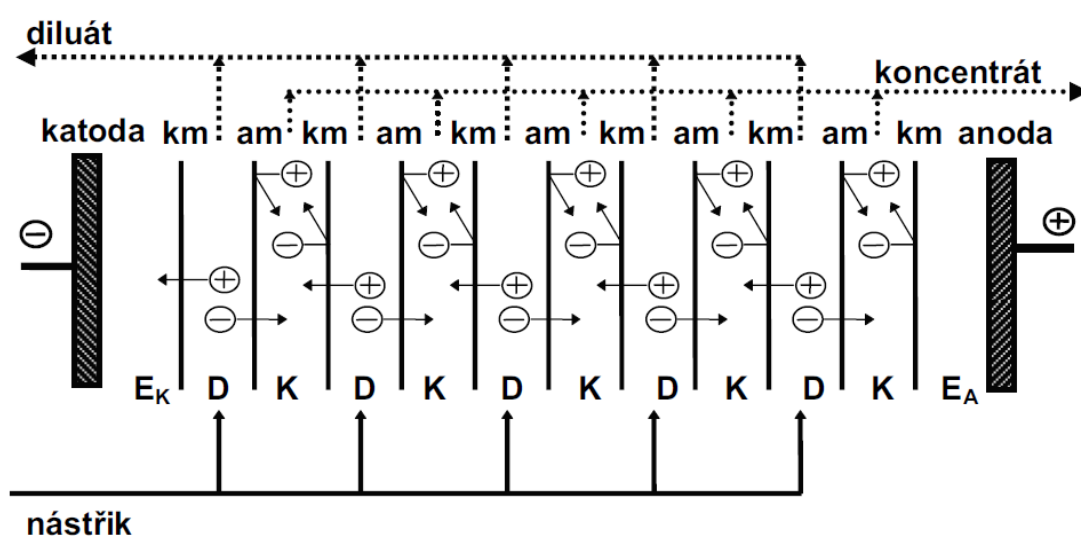
2.1.3.4 Elektrodialýza

Kombinací výše zmíněných principů lze vytvořit elektrochemický systém s komorami oddělenými iontově-výměnnými membránami. Při průchodu stejnosměrného proudu systémem dochází k transportu iontů elektrolytem a jejich separaci na permselectivní membráně. Výsledný rozdíl koncentrace iontů o různém náboji potom závisí na polaritě funkčních skupin membrány. V elektrodialyzním modulu jsou za sebou naskládány páry katexových a anexových membrán tvořící řadu komor. Díky tomuto uspořádání vznikají ze vstupního proudu o určité koncentraci tři různě vodivé typy roztoku (Valero et al. 2011):

- voda s nízkou koncentrací solí, tedy nízkou vodivostí – diluát
- voda na ionty koncentrovaná – koncentrát
- elektrodotový roztok – roztok omývající přímo elektrodu

V praxi jsou moduly konstruovány specificky dle konkrétního cíle použití elektrodialýzy. Jako samozřejmé se jeví odebrání diluátu za účelem získání odsolené vody. Tato metoda je schopná produkovat vodu o vodivosti v řádu stovek miligramů na litr¹. Vyšší stupeň odsolení limituje již příliš nízká vodivost odsoleného roztoku a rovněž dochází ke snižování permselectivity membrány zvyšováním koncentrace v koncentrátové komoře (Jelínek et al. 2008). Schéma fungování základního modulu elektrodialýzy znázorňuje obrázek 2.

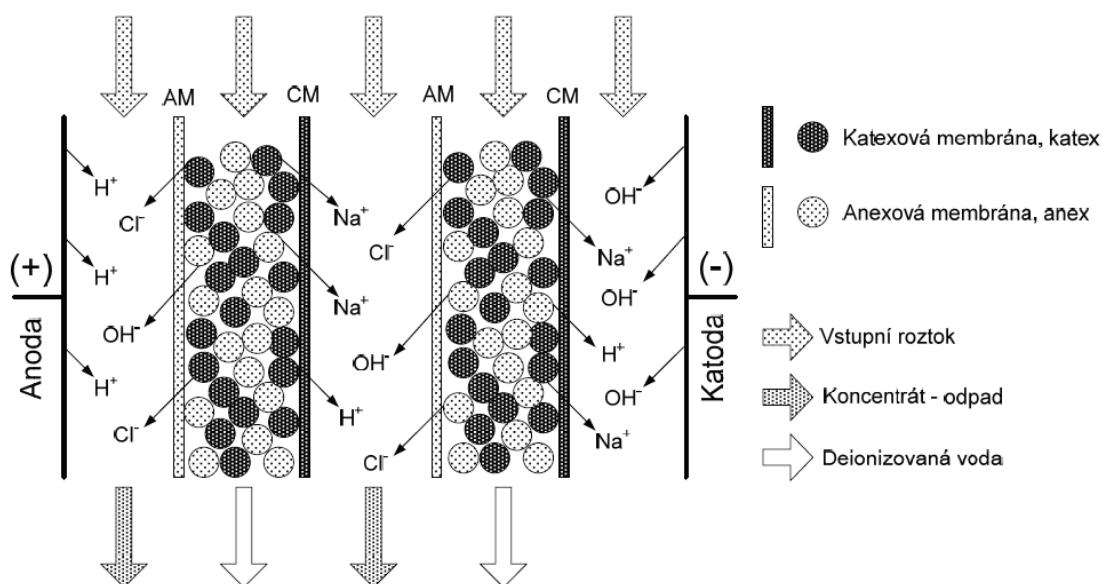
poznámka: Konduktivita pitné vody je zhruba 100-800 mg/l



Obrázek 2: Znázornění elektrodialyzéru (Jelínek et al. 2008). K je koncentrátová komora, D diluátová komora, km kationtově-výměnné membrána, am aniontově výměnná membrána, EK katodový prostor, EA anodový prostor.

2.1.3.5 Elektrodeionizace

Elektrodeionizace je metoda odvozená od elektrodialýzy. Kombinuje schopnosti měničů iontů s výhodami elektrodialýzy, čímž umožňuje úpravu vody nízké salinity, tedy i nízké vodivosti. Překonává tím jeden z výše zmíněných limitů klasické elektrodialýzy a využívá se typicky pro výrobu takzvané super čisté vody pro využití například v energetice, elektronice, farmacii, potravinářském průmyslu (Tanaka 2015b). Podstatou metody je vyplnění diluátových, ve speciálních případech i koncentrátových komor částicemi iontoměniče. Iontoměničové lože plní roli elektricky vodivého media, takže snižuje odpor diluátové komory. Rovněž poskytuje prostředí pro odstranění zbylých iontů, které by v roztoku v případě elektrodialýzy zůstaly (Drioli a Giorno 2016).



Obrázek 3: Schéma elektrodeionizace (Jelínek et al. 2008). AM je aniontově-výměnná membrána, CM kationtově-výměnná membrána.

2.1.4 Šoková elektrodialýza

Jak lze z předchozího textu pochopit, využití zmíněných metod, které patří mezi nepoužívanější, není kompletně univerzální. Tlakové membránové procesy, zejména reverzní osmóza, lze k získání tzv. čerstvé vody z vody surové využít efektivně. Odsolování povrchových vod mechanickými metodami však nedosahuje kvalit a energetické efektivity procesů elektromembránových (Bazant et al. 2011). Elektromembránové na druhou stranu nachází nevýhody v nutnosti předúpravy vstupního roztoku odstraněním elektroneutrálních částic. Omezení představuje

rovněž difuze, respektive koncentrační polarizace, která limituje maximální proud užitečný k transportu částic (Deng et al. 2013).

Potenciál šokové elektrodialýzy se nachází ve schopnosti překonat tyto limity a získat efektivní odsolení. To umožňuje uspořádání podobné ostatním elektrochemickým odsolovacím procesům v kombinaci s přítomností porézního média umístěného v těsné blízkosti iontově výměnných prvků modulu (membrán a/nebo elektrod). Porézním médiem zde rozumíme materiál protkaný sítí kanálů o průměru ve stovkách nanometrů až několika mikrometrů (Bazant et al. 2011), kde vnitřní povrch této struktury vykazuje náboj.

2.1.4.1 Nadlimitní proud

Jak již bylo popsáno na konci kapitoly 2.1.3.3., při dosažení limitní proudové hustoty membránou je dosaženo maximální rychlosti difuze iontů. Šoková elektrodialýza je založena na mechanismech, které otevírají cestu proudům nad tímto limitem. K přenosu náboje dochází ještě rychleji a efektivita procesu roste. Aplikací nadlimitního proudu dojde k formaci deionizační rázové (šokové) vlny napříč kanály zaplněnými elektrolytem. Vlnu reprezentuje ostrá hranice oddělující ochuzenou a koncentrovanou mezní zónu, které se díky koncentrační polarizaci rozšíří do porézního média.

Průchod nadlimitního proudu je zkoumán již po desetiletí. Jedno z prvních vysvětlení nadlimitních proudů v elektrodialýze je štěpení molekuly vody na OH^- a H^+ ionty v mezní vrstvě membrány, které popisuje například Simons (1984). Už v polovině 20. století však Frilette (1957) experimentálně dokázal, že při vzniku nadlimitního proudu hraje tento jev jen minoritní roli. Hlavním nositelem náboje jsou totiž samotné protiionty díky proudem indukované konvekci.

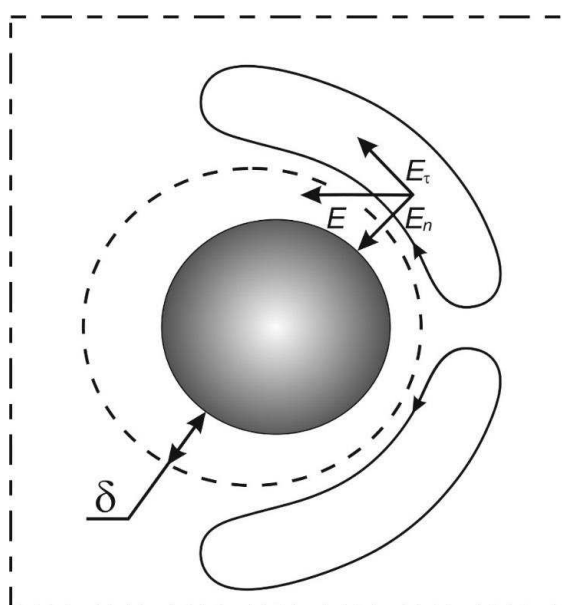
2.1.4.2 Gravitační konvekce

Existují dva druhy indukované konvekce – gravitační konvekce a elektrokonvekce. Gravitační konvekce funguje při vertikální orientaci membrán, při horizontální je zcela potlačena, a na přenos náboje má menší vliv než elektrokonvekce, jak vysvětluje Rubinstein et al. (1988). Větší efekt gravitační konvekce lze pozorovat pouze při vyšších koncentracích vstupního roztoku ($>0,1 \text{ M}$) a širších kanálech (Nikonenko et al. 2010).

2.1.4.3 Elektroosmóza a elektrokonvekce

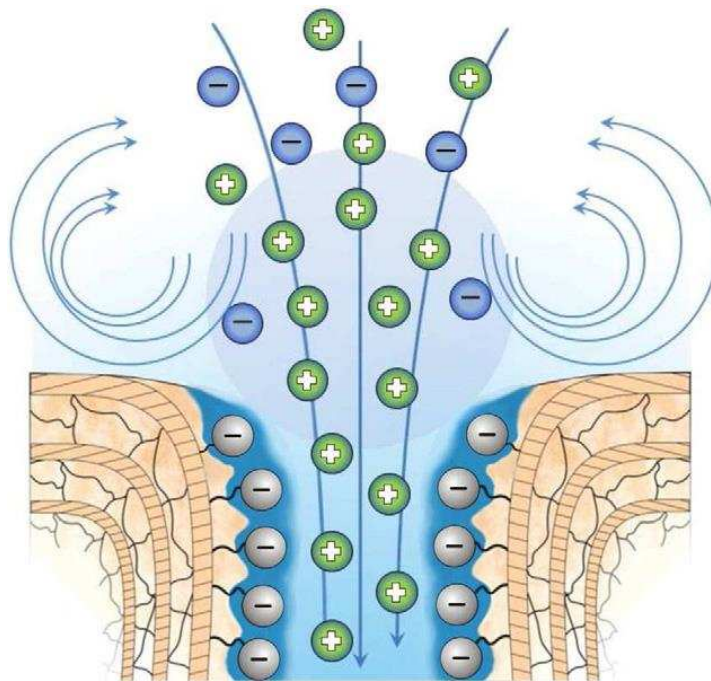
K běžné elektroosmóze dochází aplikací externího elektrického pole na rovnovážné elektrické dvojvrstvy, které tvoří disociované skupiny na povrchu kapiláry a protiionty těmito skupinami přitahované (Nikonenko et al. 2014). Pokud bychom vztáhli princip elektroosmózy na porézní médium v bezprostřední blízkosti membrány propouštějící protiionty, kdy skupiny uvnitř membrány a disociované skupiny na povrchu kanálů média mají souhlasný náboj, dojde k elektroosmotickému toku po stěnách porézní sítě.

Avšak v případě uvažování principu elektroosmózy v porézním médiu, kde se projevuje koncentrační polarizace, se popis proudění komplikuje. Působením vnějšího elektrického pole, které lze dle S. S. Dukhina a N. A. Mishchuka dělit na normálovou a tangenciální složku, dochází ke vzniku dvou jevů. Normálová složka vytváří v zakřiveném prostoru s výskytem koncentrační polarizace rozšířený prostor nabitých oblastí zdaleka přesahující rovnovážné elektrické dvojvrstvy. Tangenciální složka tohoto nerovnovážného prostorového náboje vede k pohybu tekutiny. Protože se jedná o principiálně podobný pohyb, jako způsobuje výše popsaná elektroosmóza na rovnovážné dvojvrstvě, byl tento jev Dukhinem a Mishchukem představen jako elektroosmóza druhého typu (Mishchuk a Takhistov 1995; Dukhin 1991).



Obrázek 4: Znázornění tangenciální (E_t) a normálové (E_n) složky elektrického pole (Nikonenko 2015)

Protože povrch pórů je zakřivený a prostor nabitých oblastí nehomogenní vzniká typicky vířivé proudění, podobné elektroosmotické nestabilitě (EOI) ve volném roztoku. Tento mechanismus vyústí v elektrokonvekci a v mikronových a větších pórech se stane dominantním mechanismem vedení tekutiny a iontů. Se zmenšujícím se průměrem kanálů převládne nad elektrokonvekci povrchová vodivost sama o sobě a elektroosmotický tok (Zabolotsky et al. 1998; Rubinstein et al. 1988; Deng et al. 2013). Přechod mezi oběma jevy v závislosti na průměru kanálů popisuje (Nam et al. 2015). Teoretický popis těchto jevů provedli ve svých pracích Rubinstein a Zaltzman (2000); Kwak et al. (2013b) a experimentální důkazy prezentuje například Kwak et al. (2013a).

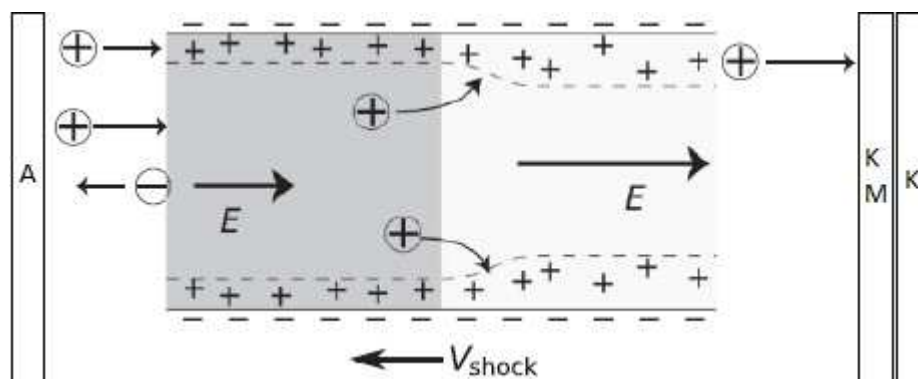


Obrázek 5: Mechanismus elektrokonvekce na vstupu mikrokanálu (Nikonenko et al. 2010)

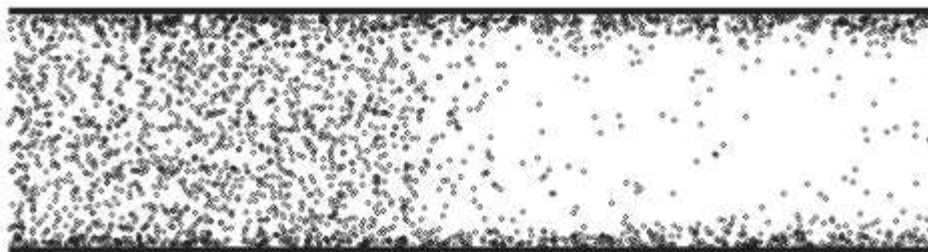
2.1.4.4 Deionizační šok

Ať už dominuje vedení iontů elektroosmotický tok nebo komplikovanější elektrokonvekce, přítomnost povrchové vodivosti hraje roli. Za jistých podmínek vede k příčině vzniku lokálního koncentračního gradientu solí rozšiřujícího se mikroskopickými kanály. Odvozením jednodimensionální rovnice pro tenké elektrické dvojvrstvy a aplikací takzvaných metod charakteristiky vysvětlili tento jev Mani et al. (2009); Zangle et al. (2009) matematicky jako rozšíření ostré hranice (šoku, rázu) v koncentračním profilu (Mani a Bazant 2011).

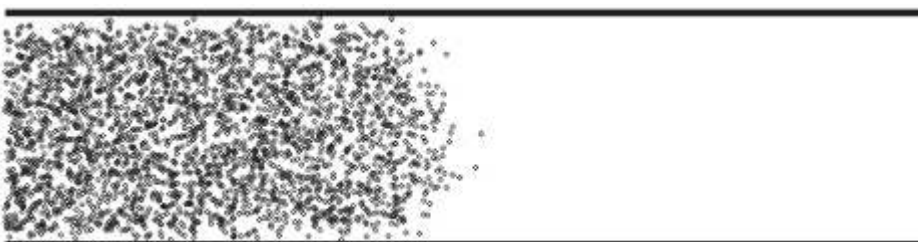
Protože iontovýměnný prvek propustí jen protiionty, koionty jsou z mezní vrstvy vylučovány na druhou stranu, směrem od tohoto prvku, vzniká ochuzená zóna, která se rozšiřuje díky difuzi. V kanálech blízkých této zóně dochází ke snižování prostorové vodivosti, čímž se zesiluje axiální elektrické pole (aby zůstal zachován proud) a protiionty mají tendenci uchýlit se ke stěnám – vzniká povrchová vodivost. Vysoké elektrické pole však řídí i koionty ještě více směrem od ionto-výměnného prvku a efekt snížení vodivosti v prostoru se tím umocní (viz obr. 6). Tato nelineární reakce způsobí vznik ostrých hranic a koncentračního gradientu, který lze připodobnit vlastnostem šokové vlny (Mani a Bazant 2011).



Obrázek 6: Tok protiiontů a koiontů ve vztahu k elektrickému poli v kanálech se záporně nabitými stěnami (Mani a Bazant 2011), A znázorňuje anodu, K katodu a KM kationtově-výměnnou membránu.



Obrázek 7: Znárodnění povrchové vodivosti protiionty při poklesu prostorové vodivosti (Mani a Bazant 2011), uspořádání elektrod jako v obrázku 6.



Obrázek 8: Koionty (Mani a Bazant 2011), uspořádání elektrod jako v obrázku 6.

2.1.4.5 Modul šokové elektrodialýzy

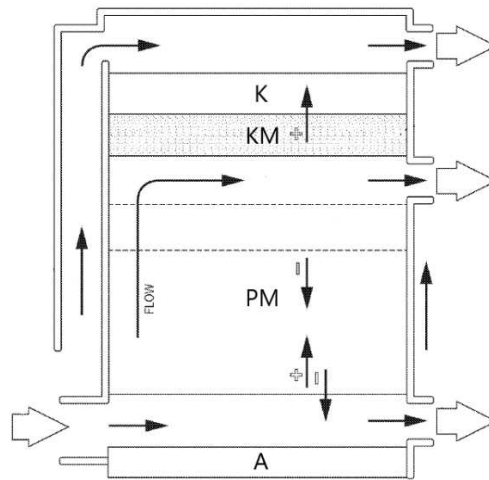
Vzhledem k relativně nedávnému objevení a experimentálnímu ověření aplikace nadlimitních proudů v procesu desalinace roztoků dosud nebyl uveden do provozu modul optimalizovaný pro fungování ve větším než experimentálním měřítku o velmi nízkých průtocích. Ostatně tato práce je jedním z kroků na cestě za takovým cílem. V této kapitole popisují obecné uspořádání prvních modulů šokové elektrodialýzy, které vzešly z práce profesora Bazanta a jeho týmu na M.I.T. (Bazant et al. 2011) a další možná uspořádání navržená v samotném patentu. Z těchto znalostí vycházíme při stavbě a zprovoznění modulu, který dál rozebírám v experimentální části.

Základy šokově-elektrodialyzního modulu tvoří pár elektrod sloužící k přivedení náboje do elektrochemického systému. Úlohu nosiče náboje od elektrod přebírají ionty elektrolytu, který je do modulu vpravován na jedné straně jako vstupní roztok a odebírán na straně druhé již rozdělený na koncentrát a diluát. Pro cílené rozdělení iontů na protiionty a koionty v elektrolytu je v modulu umístěn alespoň jeden permselektivní prvek. Tím je typicky iontovýměnná membrána, avšak v některých uspořádáních lze stejně použít i elektrodu. K iontově-selektivnímu prvku přiléhá porézní médium s povrchovým nábojem souhlasným s nábojem koiontů iontově-selektivního prvku. To nemusí být v přímém kontaktu s iontově-selektivním prvkem, avšak vzdálenost ve vodném roztoku by neměla přesáhnout 100 nm (Bazant et al. 2011).

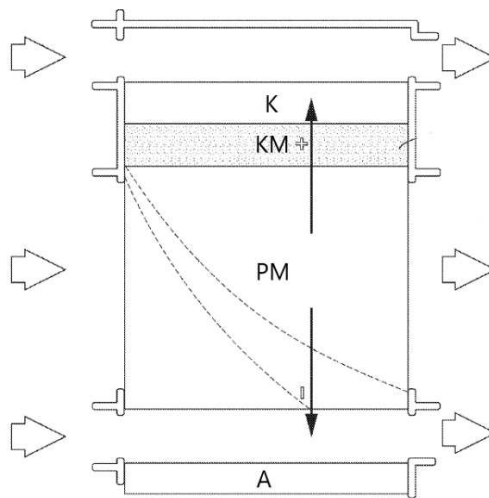
Konkrétní příklad: iontově-selektivním prvkem je kationtově-výměnná membrána umístěná na straně katody. K povrchu membrány směrem k anodě přiléhá porézní médium s povrchovým nábojem záporného znaménka (viz obr. 6). Analogicky lze vytvořit i uspořádání zahrnující aniontově-výměnnou membránu na straně anody a kladně nabitě porézní médium.

Vnik elektrolytu do porézního média je zajištěn dvěma možnostmi. Obrázek 9 znázorňuje první z nich, kde za pomoci gravitace, popřípadě aplikace malého vnějšího tlaku vstupující roztok proudí kolem elektrod a odvádí koncentrát z modulu. Indukovaný elektroosmotický tok vtahuje roztok do porézního média, odkud po separaci a desalinaci vytéká otevřenou stranou diluát. Druhý způsob (obrázek 10) využívá obdobného omývání elektrod, avšak do média je roztok tlačěn

samostatným nátokem. V tlakem hnaném toku dochází k ohybu šokové vlny rozšiřující se ke kraji porézního média, odkud je následně z otevřené strany média diluát odebírán.



Obrázek 9: Znáznornění uspořádání modulu SED bez samostatného nátoke do porézního média PM (Bazant et al. 2011)

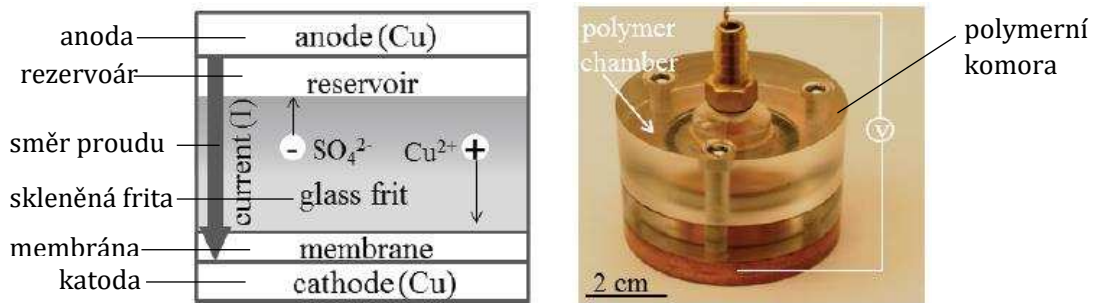


Obrázek 10: Znáznornění uspořádání modulu SED se samostatným nátokem do porézního média PM (Bazant et al. 2011)

2.1.4.6 Knoflíkový modul

První experimentální zařízení s funkcí deionizace vody založené na teorii šokových vln vzniklo za účelem otestování teoretické voltampérové charakteristiky nabitého porézního média a ověření nadlimitní vodivosti.

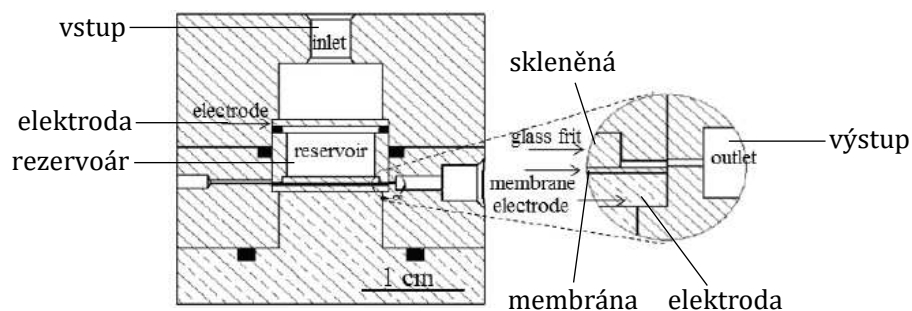
Modul tvořila zespodu měděná katoda tvaru disku, která byla v kontaktu s kationově-výměnnou membránou typu Nafion. Na membránu byl shora přitisknut porézní materiál – cylindrická skleněná frita o výšce 1 mm, poloměru 5 mm a sub mikronových pórech velikosti 500-700 nm. Nad fritou se nacházel rezervoár o výšce 3 mm pro elektrolyt oddělující fritu od měděné anody. Elektrolyt síranu měďnatého byl do roztoku vpouštěn shora skrz porézní měděnou anodu.



Obrázek 11: Uspořádání knoflíkového modulu (vlevo) a foto (vpravo) (Deng et al. 2013)

Při takovém uspořádání docházelo k hromadění na ionty chudšího roztoku u spodní katody, odkud byl odváděn. Modul byl však rovněž testován v obrácené poloze, totiž katodou nahoru a anodou dolů. V takovém případě docházelo k hromadění méně ionizovaného roztoku v horní části, kde pomáhala gravitace způsobující klesání těžší, iontově bohatší tekutiny dolů.

Zařízení bylo vybaveno prstencovým sběrným kanálem na straně frity těsně nad membránou s výstupem ven. Odvod deionizovaného roztoku byl kontrolován injektomatem. Systém neměl navržený vývod koncentrátu hromadícího se u anody a odvod produktů vznikajících na elektrodách, což, jak Deng et al. (2013) zmiňuje, je nutným dodatkem pro provoz ve větším než experimentálním měřítku.



Obrázek 12: Schématické znázornění vývodu (Deng et al. 2013)

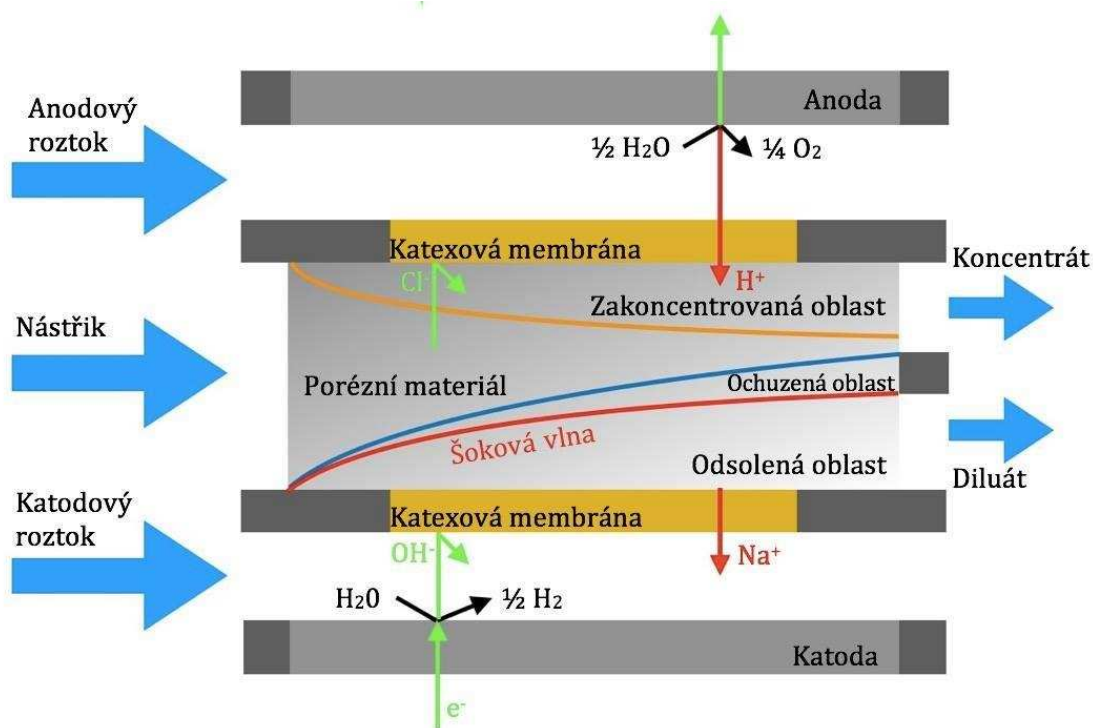
Deng et al. (2013) udává, že při dostatečně nízkých průtocích (desetiny až jednotky mikrolitru za minutu), může být koncentrace solí v tomto zařízení zredukována až o čtyři řády (z původních 100 mM na 15 μ M) při aplikovaném napětí 1,5 V za odstranění v podstatě veškerých iontů CuSO_4 . To potvrzuje existenci deionizačních šoků formujících se přes makroskopické vzdálenosti ve fritě a navrhuje možnosti využití při deionizaci vody, přičemž poslouží uspořádáním jako vzor pro tvorbu dalších podobných modulů.

V jiném příspěvku Deng et al. (2015) dokonce na stejném zařízení potvrzuje i jiné simultánní funkce při čištění vody vedle deionizace. Popisuje odstranění částic velikosti 50 μ m a později i 50 nm (shlukujících se do agregátů) záměrně nasazených do vstupního roztoku, který byl vháněn do modulu bez vloženého napětí. Za odstranění vděčí filtračním schopnostem samotné frity. V dalším experimentu rovněž dokazuje desinfekční funkci, kdy dojde k odstranění, respektive usmrcení až 99 % množství bakterií vložených do vstupního roztoku. Třetí zjištění udává schopnost separace částic na základě náboje, kdy tuto schopnost přisuzuje elektroforéze ve velkých koncentračních gradientech, což dále rozebírají Rica a Bazant (2010); Jeon et al. (2013).

2.1.4.7 Modul II. generace

Knoflíkový modul (nazvěme jej modul I. generace) jako experimentální zařízení potvrzoval teorii šokových vln v porézním médiu. Modul II. generace vytvořený týmem prof. Bažanta a prezentovaný v publikaci (Schlumpberger et al. 2015) ukazuje vytvoření zařízení s potenciálem škálování do větších měřítek a souvislého provozu při stabilní až 99 % deionizaci roztoku.

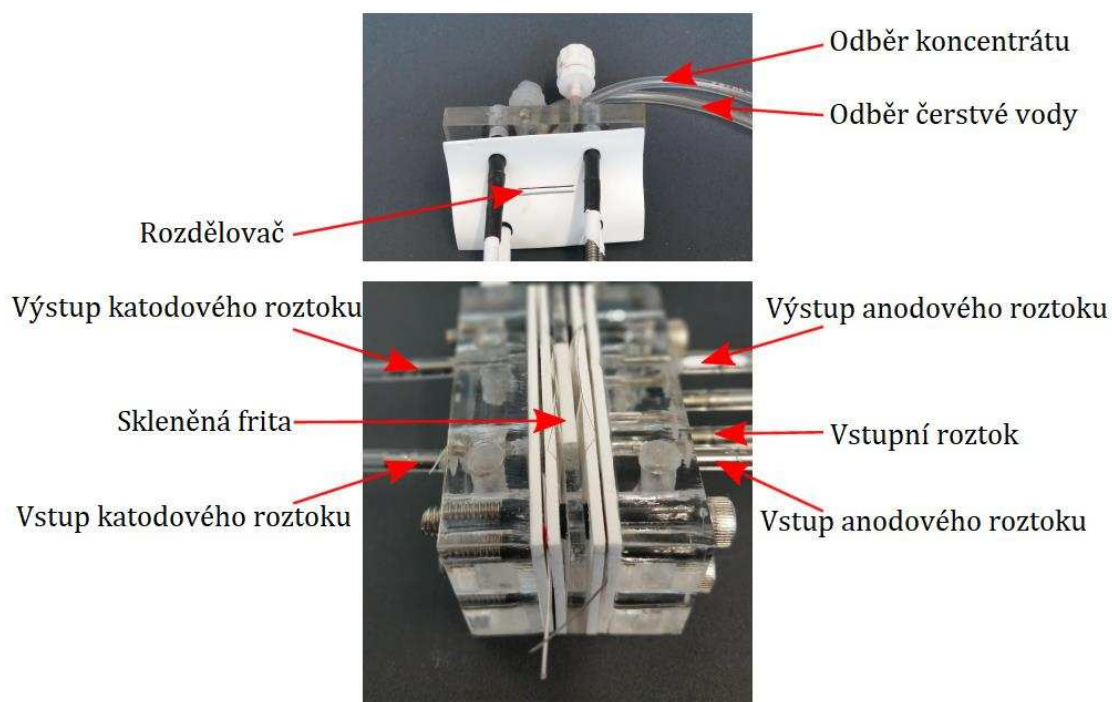
Modul se skládá ze dvou identických iontově-výměnných membrán, mezi kterými je umístěna porézní fritá s povrchovým nábojem souhlasným s nábojem membrán a póry 0,9 – 1,4 μ m velkými. Dvě membrány slouží pro budoucí možnosti rozšíření do vícekomorového systému, obdobně jako je tomu dnes u klasické elektrodialýzy. Uspořádání jinak souhlasí s uspořádáním modulu I. generace a je znázorněno na obr. 13. Rozdílem je vertikální orientace komponent.



Obrázek 13: Uspořádání a princip fungování modulu II. generace. Znázorněny jsou rovněž vyskytující se elektrodové děje tzv. štěpení vody, ovšem i jiné děje v souvislosti s vyloučenými ionty připadají v úvahu (Schlumpberger 2016)

Frita je totožná, tentokrát tvaru kvádrů o rozměrech 20x10x2,7 mm, membrány opět Nafion (N115) a elektrody jsou pletené platinové s platinovými drátky jako vývody pro připojení ke zdroji.

Funkční prvky jsou uzavřeny do čtyřdílného skeletu z extrudovaného akrylátu – rámu na fritu, stahovacích desek a desky výstupního portu. Frita je vlepena epoxidovým lepidlem do středního dílu, navazují na ni směrem ven membrány a posléze elektrody. Ve stahovacích deskách jsou vytvořeny kanály pro elektrody se vstupy. Tyto elektrodové komory jsou otevřeny k membránám, kdy tlakem vhaněného proudu dochází k zajištění přilnutí membrán k fritě. Mezi díly je použito teflonové těsnění. Toto těsnění tvoří zároveň rozdělovač výtoku z frity čelem (Schlumpberger et al. 2015).



Obrázek 14: Foto prototypu modulu šokové elektrodialýzy ukazující uložení jednotlivých komponent zařízení (Schlumpberger 2016)

2.1.4.8 Porézní médium

Jak vyplývá z teorie, klíčovým prvkem šokové elektrodialýzy je porézní materiál, který slouží jako médium pro jevy odemykající průběh nadlimitním proudům a zároveň prostředí pro formaci ostrého koncentračního gradientu. Aby byl materiál médiem efektivním, je při jeho výběru zapotřebí sledovat řadu parametrů, z nichž nejvíc zřejmá je regulace velikosti pórů a povrchového náboje. Porézní materiál s povrchovým nábojem vykazuje vlastnosti tzv. „leaky membrane“, modelu popsaného v (Dydek a Bazant 2013). Pod limitními podmínkami proudové hustoty lze chování připodobnit neutrálnímu pevnému elektrolytu, pro který platí běžná Nernst-Planckova rovnice, avšak při nadlimitních stavech i minimální náboj na vnitřním povrchu materiálu významně mění proudění. Ve srovnání iontově-výměnné membrány, kde je cílená vysoká permsektivita, obsahují mnohem vyšší hustotu povrchového náboje, která zapříčiňuje velmi malé změny potenciálu napříč membránou, a v systému dominuje difuze protiiontů.

Teorie SED byla ověřena na skleněné fritě s kanály průměru 500 – 700 nm (Deng et al. 2013), avšak mechanismy elektrokonvekce a elektroosmózy popisují vedení nadlimitních proudů i v nad mikronových kanálech (Schlumpberger 2016).

ve své disertaci zároveň zmiňuje, že použití skleněné frity s rozměry pórů 0,9 – 1,4 μm nebylo optimální hned z několika aspektů. V první řadě pro příliš velkou hustotu povrchového náboje (2,3 % až 62 % objemové hustoty elektrolytu, v závislosti na elektrolytu) v porovnání s 1 % až 10 % hustotou, která dle Dydek a Bazant (2013) poskytuje optimální energetickou efektivitu v kombinaci se schopností propagace šokové vlny. Zredukovat hustotu povrchového náboje přitom lze například zvětšením kanálů, jak navrhuje. To zároveň řeší druhý problém, na který Schlumpberger naráží, a to sice nízká efektivita průtočnosti materiálu, zapříčiněná nutností relativně vysokého tlaku spojeného s energetickou náročností, zejména při budoucím zvětšení modulu.

Bazant et al. (2011) ve svém patentu mluví v rámci porézních materiálů o možnosti použití pro SED mnoha ať už přírodních či uměle vyrobených materiálů. Jmenovitě navrhuje elektrochemicky připraven oxid hlinitý, tavené vrstvy částic křemíku, koloidní částice, zeolity, porézní polymery či funkcionalizované polymery (PDMS, PMMA), porézní kovy či polovodiče a další funkcionalizované pevné materiály. Tedy z jeho popisu vyplývá velmi široké spektrum použitelných materiálů, neboť jedinými kritérii se zdá být přítomnost povrchového náboje a pórů velikosti do zhruba 10 mikrometrů (nad těmito rozměry může docházet k promíchávání a prevenci proti formaci deionizačních šoků).

2.1.4.9 Rtuťová porozimetrie

Při charakterizaci porézních materiálů se sleduje porozita, velikost aktivního povrchu, velikost pórů, respektive distribuce jejich velikosti. K tomu se využívá řada metod, založených na adsorpci, intruzi nesmáčejší kapaliny, kapilární kondenzaci, transportních vlastnostech při permeaci či difúzi, rozdílné teplotě tání a tuhnutí v pórech, obrazové analýze či statistické rekonstrukci (Dudák a Václavík).

Vhodnou a dostupnou metodou je intruze rtuti, která umožňuje měření mezoporézních (2 až 50 nm) a makroporézních (50 nm a více) materiálů. Principem je zvyšování tlaku nesmáčivé intruzní rtuti, přičemž dochází k postupnému zaplňování pórů sestupně dle velikosti.

Měřený objem intrudované rtuti lze použít k výpočtu velikosti pórů dle Washburnovy rovnice (8), kde d značí průměr póru, p tlak, γ povrchové napětí rtuti a θ kontaktní úhel smáčení.

$$d = \frac{-4\gamma\cos\theta}{p} \quad (8)$$

Celková porozita v procentech lze pak stanovit pomocí vzorce (9):

$$\varepsilon = 100 \cdot \left(1 - \frac{\rho_{bulk}}{\rho_{He}}\right) \quad (9)$$

kde ρ_{bulk} je sypaná hustota stanovená z hmotnosti a objemu vzorku při úvodním zaplnění rtutí a ρ_{He} skeletální (heliová) hustota, která je při absolutním zaplnění pórů rovná zdánlivé skeletální hustotě stanovené z vtlačeného objemu rtuti při maximálním tlaku (Dudák a Václavík).

2.1.4.10 Aplikace

Úspěšné potvrzení funkce šokové elektrodialýzy i ve větších a kontinuálně fungujících měřítkách dokáže poskytnout četné výhody pro řadu aplikací, kde tradiční metody nenachází úspěch. Nízká pořizovací cena komponent může zpřístupnit nízkonapěťový nástroj pro úpravu mořských, brakických, kanalizačních i průmyslových vod, kontaminované pitné vody, odpadní vody z ropných vrtů, zemědělské odpadní vody a ostatních tekutin. A to přitom v libovolném měřítku. Malé, přenosné moduly schopné pracovat i se solárním zdrojem energie můžou posloužit v regionech se špatným přístupem k pitné vodě a elektrické energii. Ve velkých měřítkách přichází v úvahu rovněž výroba nedostatkové pitné vody stejně jako úpravě průmyslových a odpadních vod. Také varianta ultrafiltrace s omezeným filtrováním na membráně pro odstranění virů, jak navrhuje ve svém patentu Bazant et al. (2011), se zdá být lákavou motivací pro vytvoření takového univerzálního zařízení. Největších nadějí však zatím dosahuje desalinace elektrolytů a slaných vod.

3 Experimentální část

3.1 Úvod

Motivem celé práce je, jak již bylo zmíněno v úvodní kapitole, snaha o vytvoření zařízení šokové elektrodialýzy v dosud neotestovaných měřítkách, a to jak v oblasti škálování jednotlivých komponent, tak průtoků a množství produkovaného ošetřeného roztoku. Vzorem pro jeho konstrukci a uspořádání se stal experimentální modul, který zkonstruoval a prezentoval Schlumpberger et al. (2015) rovněž s myšlenkou kontinuálního provozu a možností budoucího škálování. Na zařízení bylo ověřeno uplatnění principů šokové elektrodialýzy, které však dále nekoreluje s vytvořenými matematickými modely, jak Schlumpberger (2016) rozvádí ve své disertační práci. Protože experimenty mluví ve prospěch SED, je scale-up zařízení velmi lákavou, ale náročnou výzvou. Schlumpberger vidí hlavní problém v odběru diluátu, jehož separace od koncentrátu neprobíhá přímo fyzicky jako v případě klasické elektrodialýzy, ale dochází k ní v porézním médiu. Je tedy nutné vyřešit jímání obou produktů z hrany porézního média, které se stalo tématem bakalářské práce kolegy Jakuba Kosiny. Při scale-up komponent však rovněž vyvstávají další otázky spojené se samotnou konstrukcí a fungování potřebných jevů při aplikaci vyšších průtoků.

V této části bude popsán kompletní aparát použitý pro vytvoření modulu SED s hlavním zaměřením se na porézní médium jako centrální prvek celé technologie. Budou popsány hlavní vlastnosti tohoto média, které mají přímý vliv na jeho optimální funkce a vhodnost použití.

3.2 Konstrukce modulu šokové elektrodialýzy

Pro pochopení problematiky konstrukce a první testování SED bylo nejprve vytvořeno několik modulů velikosti podobné vzorovým prototypům – moduly II. generace. Při práci s těmito moduly však vyvstalo několik zásadních problémů, které vyústili ve snahu o zvětšení zařízení – modul III. generace.

Vyjma rozměrů se však stavba menších a následných větších prototypů neliší uspořádáním konstrukčních prvků ani použitými materiály. Případné rozdíly jsou uvedeny.

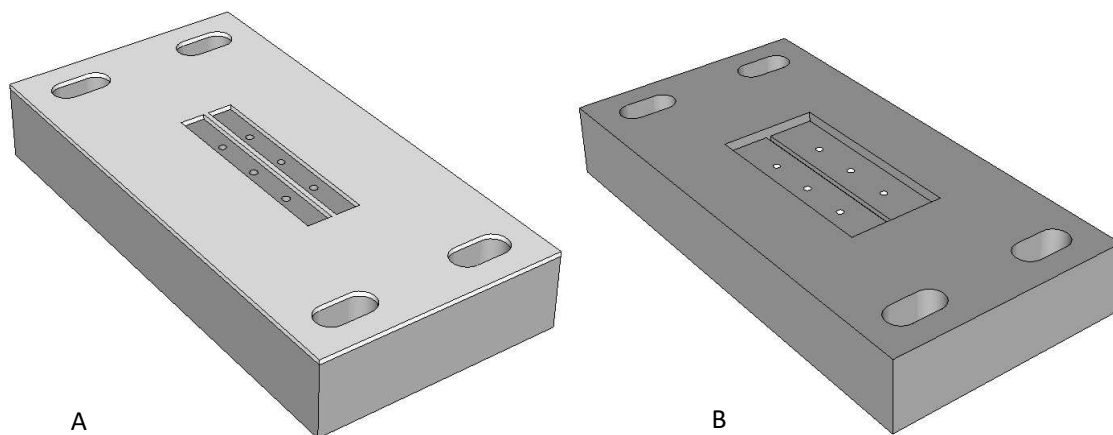
3.2.1 Kostra

Kostru modulu se nejprve skládala ze čtyř částí vyřezaných z desek polykarbonátu – rámu na porézní médium, dvou stahovacích desek a vrchního odběrového dílu a rozdělovače. Polykarbonát byl později pro svou nízkou mechanickou odolnost při opakovaném stahování desek nahrazen pevným PVC (polyvinylchloridem).

U modulu II. generace střední díl, rám na porézní médium, tvořila 3 mm silná deska s výřezem ve tvaru U pro uložení materiálu a místem pro rezervoár elektrolytu. Ve III. generaci modulu se tloušťka tohoto rámu zvýšila na 10 mm.

V bočních stahovacích deskách byly zevnitř vybrány prostory pro uložení elektrod. Dále v nich byly vyvrtány díry pro přívod a odvod elektrodových roztoků stejně jako přívod elektrolytu do zásobní komory.

Čelní deska rozdělovače o rozměrech 80 x 27 x 10 mm (II. generace) a 100 x 50 x 15 mm (III. generace) nasedá shora, horizontálně po celé šíři vertikálně umístěného středního dílu staženého bočními deskami. V čele byly vyvrtány dvě řady po třech dírách pro jímání produktů z výtokové hrany porézního média. Mezi touto deskou a odběrovou stranou modulu byl vytvořen rozdělovač z teflonového těsnícího materiálu vytvořením dvou paralelních obdélníkových děr oddělených dle teorie výtoku koncentrátu a diluátu (obr. 15 A). Ve III. generaci byl z vnitřní strany čelní desky vyfrézován prostor pro výtok produktu a vytvoření nové přepážky, respektive rozdělovače. (viz obr. 15 B)



Obrázek 15: Rozdělovač II. generace s těsnícím materiálem (A) a rozdělovač III. generace bez těsnícího materiálu (B)

3.2.2 Elektrody

Pro přivedení náboje byly použity platinové pletené elektrody o rozměrech 20 x 5 mm (II. generace) a 30 x 30 mm (III. generace) z 0,2 mm drátu značky Alfa Aesar. Z elektrod umístěných uvnitř byl vyveden titanový drátek Alfa Aesar o průměru 0,25 mm vpletený či vlepený do sítí elektrod.

3.2.3 Membrány

Dle vzoru byly v prvních modulech použity kationtově-výměnné membrány Nafion 115, 117 a 212. Do modulů III. generace byly kromě prvního modulu používány membrány Ralex CF-R-14. Membrány vložené do modulu mezi porézní materiál a stahovací desky s těsněním byly vždy větší než elektrody i porézní materiál.

3.2.4 Zatěsnění

Pro zatěsnění prototypu II. generace byl nejprve zvolen silikonový, 1 mm silný plát vyřezaný přesně dle modulu. Později byl tento materiál z důvodu přílišné pružnosti nahrazen 1 mm silným gumovým těsněním který se však rovněž neosvědčil, a proto se přešlo na měkké těsnění GORE GR Sheet Gasketing z polytetrafluorethylenu (PTFE). Později se PTFE kombinoval s gumovým těsněním. Materiály byly nejprve do požadovaných tvarů vyřezávány manuálně, poté laserem. Použití laseru však způsobovalo spečení, a proto byla zvolena metoda řezání vodním paprskem.

3.2.5 Porézní médium

Porézní materiál byl upraven do požadovaných rozměrů rámu – 20 x 10 x 3 mm pro modul II. generace a 40 x 40 x 3 mm pro modul III. generace. Poté byl vlepen dvousložkovou epoxidovou pryskyřicí BISON Epoxy do rámu, tak aby horní hrana byla přesně v rovině s hranami rámu.

3.2.6 Čerpadla a roztok

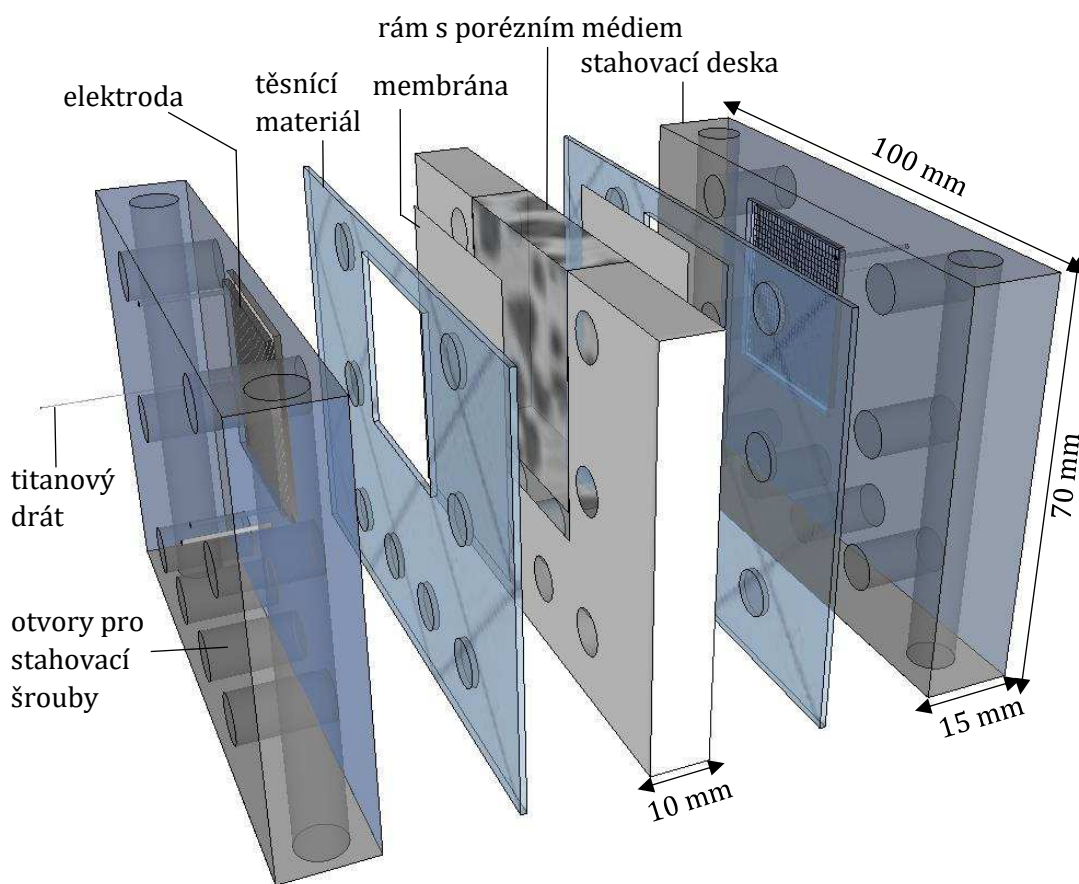
Stabilní přívod 0,01M roztoku síranu sodného Na_2SO_4 do zařízení zajišťovaly tři 60 ml injekční stříkačky stlačované injektomaty SyringePump NE-1000. Dva injektomaty vháněly elektrolyt do elektrodových komor a jeden do rezervoáru. K propojení byly použity lékařské hadičky kompatibilní s konci stříkaček, do modulu napojené prostřednictvím lékařských jehel o průměru 0,8 mm v případě menších, 1,2 mm v případě větších modulů.

Pro delší experimenty, kdy byla kapacita 60 ml i jiných, větších a s injektomaty kompatibilních injekcí nedostatečná, byl zvolen alternativní čerpací pohon – dvoukanálové peristaltické čerpadlo PCD 61.4 pro elektrodové roztoky a PCD 82S pro rezervoár pod porézním materiálem, čerpající roztok z dostatečně velkého zásobníku.

3.2.7 Zdroj napětí, měřící technika a software

Měření chronoampérometrie a voltamperové charakteristiky obstarával potenciostat Bio-Logic SP-300 v případě modulů II. generace a model SP-150 při charakterizaci III. generace modulů, který rovněž sloužil jako zdroj napětí. Obsluhovým softwarem je spolu s potenciostatem dodávaný EC-LAB, verze V10. 44 (SP-300) a V11.18 (SP-150).

Kvalita vzorků, jmenovitě konduktivita a koncentrace solí byla měřena přenosným konduktometrem WTW Cond 3310 s měřící celou WTW TetraCon 25.



Obrázek 16: Modul III. generace a jeho součásti

3.3 Problematika porézního media

V modulu první a druhé generace, které byly vytvořeny na M.I.T. (viz kapitoly 2.1.4.6 a 2.1.4.7) byla porézním médiem fritá z křemičitého skla. Volba tohoto materiálu vyvstala z výskytu záporně nabitých funkčních skupin na vnitřním povrchu vzniklých disociací silanolových skupin SiOH. V prvních modulech, které byly sestaveny na Technické univerzitě v Liberci, byl použit identický materiál.

Po úspěšném ověření byl namátkově vybrán jiný porézní materiál keramického typu (cihla Porotherm společnosti Wienerberger), který rovněž prokázal funkčnost a otevřel cestu ke zkoušení keramických, žáruvzdorných a běžně dostupných materiálů.

3.3.1 Využité materiály

Jak již bylo řečeno, prvním použitým materiálem byla skleněná fritá od Adam & Chittenden Scientific Glass. Cihla Porotherm, která neobsahuje žádné plnicí příměsi pro běžné cihly dostupné, byla vybrána jako druhý materiál pro aplikaci v modulu II. generace. Z provedené Ramanovy spektroskopie lze usoudit obsah oxidu křemičitého a titaničitého. Třetí materiál využití ve II. generaci modulů byla slinovaná silikátová keramika ze skupiny kordieritů – Pormulit® C530 od firmy CeramTec. Složením se jedná o směs 70 % oxidu hlinitého a oxidu křemičitého.

Prvním materiálem pro modul III. generace byla keramika C510 velmi podobná Pormulitu C530 a lze předpokládat i obdobné složení.

Další použité médium tvořila hmota od Výzkumného ústavu stavebních hmot (VUSTAH) charakterem podobná křídě. Z mineralogického hlediska materiál složený ze směsi xonolitu $C_6Si_6O_{17}(OH)_2$ a tobermoritu $C_5Si_6O_{16}(OH)_2$ s příměsí skelného vlákna. Xonolit tvoří v tomto materiálu dominantních 60-70 % a zajišťuje velmi vysokou porozitu a nasákavost a zbylý tobermorit materiál zpevňuje.

Posledním dosud experimentálně otestovaným materiálem byl hurdis, keramická tvarovka. Vybrán byl především pro distribuci velikosti pórů velmi podobnou skleněné fritě. Složení je pravděpodobně kombinací SiO_2 a dalších příměsí včetně, jak dále napovídá Ramanova spektroskopie.

Za účelem testování bylo shromážděno ještě několik materiálů, které se zatím experimentální aplikace nedočkaly. Jedná se o pálenou cihlu od Výzkumného ústavu stavebních hmot, několik žáruvzdorných kusů tvarovek firmy Silike keramika s.r.o. na bázi Al_2O_3 , izolační tvárnice firmy Refrasil s.r.o. Materiály jsou shrnuty dále v tabulce 2.

3.3.2 Charakteristika použitých materiálů

Vzorky vybraných materiálů byly podrobeny charakteristice porozity, velikosti a distribuce pórů na rtuťovém porozimetru Micromeritics AutoPore IV 9500 Ústavu anorganické chemie VŠCHT za pomoci Ing. Ivony Sedlářové, Ph.D. Kompletní frekvenční křivky znázorňující distribuci velikosti pórů lze nalézt v příloze. Pokus o analýzu chemického složení byl proveden pro některé vzorky Ramanovou spektroskopií Ing. Janou Müllerovou, Ph.D. na Ústavu pro nanomateriály, pokročilé

technologie a inovace (CxI). Ani jednou metodou nebyl testován Pormulit® C530, protože vhodný vzorek nebyl k dispozici.

Další charakteristika materiálů zahrnuje hydrodynamický odpor, mechanickou odolnost, odolnost vůči vodní erozi uvnitř modulu a voltampérovou, respektive chronoampérometrickou charakteristiku při provozu. Tyto vlastnosti vyplynuly ze samotného používání materiálů v praxi a jejich důležitost při dalším výběru je diskutována v páté kapitole.

Tabulka 2: Shrnutí informací o shromážděných materiálech

dodavatel	druh materiálu	produktové označení	typický průměr pórů [nm]	porozita [%]
VUSTAH	pálená cihla		842	31
	směs xonolitu a tobermoritu		313	90
Silike keramika s.r.o.	izolační žáruvzdorný	SILTEP 11N	50170	40
	izolační žáruvzdorný	SLT 11	15648	51
	izolační žáruvzdorný	Silikor SK-UL (1)	17886	33
	izolační žáruvzdorný	Silikor SK-UL (2)	17174	42
	izolační žáruvzdorný	Pěnošamot	41753	63
Wienerberger	pálená cihla	Porotherm	17891 a 418	33
Refrasil s.r.o.	izolační tvárnice	Trizol	35813	66
CeramTec	silikátová keramika	Pormulit® C530	?	?
	silikátová keramika	C510	843	33
vlastní zdroj	kachle		313	33
	hurdis		844	35
Adam & Chittenden Scientific Glass	Skleněná fritá	Ultra Fine	843	31

4 Diskuse a výsledky

4.1 Požadavky optimalizace materiálu

Z kapitoly 3.1.4.8. vyplývá možnost použití široké škály materiálů tvořících médium v modulu šokové elektrodialýzy. Při výběru je však nutné brát v úvahu řadu vlastností, které ovlivní funkčnost nejen přímo (porozita a velikost pórů), ale i nepřímo (mechanická, konstrukční stabilita).

4.1.1 Velikost a distribuce pórů, porozita

Prvním kritériem pro úspěšnou propagaci deionizačních šoků v materiálu je přítomnost adekvátně širokých kanálů. Použitá referenční skleněná fritá v modulu II. generace disponuje dle (Schlumpberger 2016) póry o průměru 0,9 až 1,4 μm , což se blíží výsledkům získaným z rtuťové porozimetrie vykazujícím velikost 0,8 – 0,9 μm .

V tomto ohledu se fritě nejvíce blíží pálená cihla VUSTAH, C510 a hurdis. Tyto materiály disponují kanály velmi podobné velikosti (viz tab. 2) a rovněž poměrně úzkou distribucí. Jak je vidět z porovnání grafů A.2 a A.4 s A.1 (příloha A), hurdis a C510 se blíží původní fritě v tomto ohledu velmi blízko, což bylo motivací k experimentálnímu otestování těchto materiálů. Ačkoliv změřená porozita frity je dokonce menší než porozita těchto materiálů, zejména hurdis vykazuje až dvakrát nižší četnost pórů a charakterizuje jej vysoký hydrodynamický odpor, který se projevuje maximálním průtokem do 0,3 ml/min při použití SyringePump NE-1000. Protože grafické znázornění nevypovídá o přítomnosti kanálů jiné velikosti v rámci rozsahu měření, lze předpokládat výskyt dutin (artefaktů) s rozměry přesahujícími horní hranici intervalu měření, tedy 100 μm . U pálené cihly VUSTAH, která dosud nebyla otestována, lze předpokládat podobné vlastnosti jako u hurdisu. C510 je fritě z hlediska velikosti, distribuce a četnosti pórů nejbližší.

Z řady vybočujícím materiálem, na kterém již byla ověřena funkčnost modulu, je pálená cihla Porotherm. Porozimetrie ukazuje relativně vysokou četnost nejen pórů průměru kolem 400 nm, ale především pórů průměru téměř 18 μm . Přítomnost takto široké distribuce, kdy zastoupeny jsou obdobným dílem obě skupiny pórů, může být žádoucí pro propagaci šoku různými cestami viz kapitola 3.1.4.3. Celková

četnost kanálů je však nízká a způsobuje opět vysoký hydrodynamický odpor srovnatelný s fritou, C510 i hurdisem.

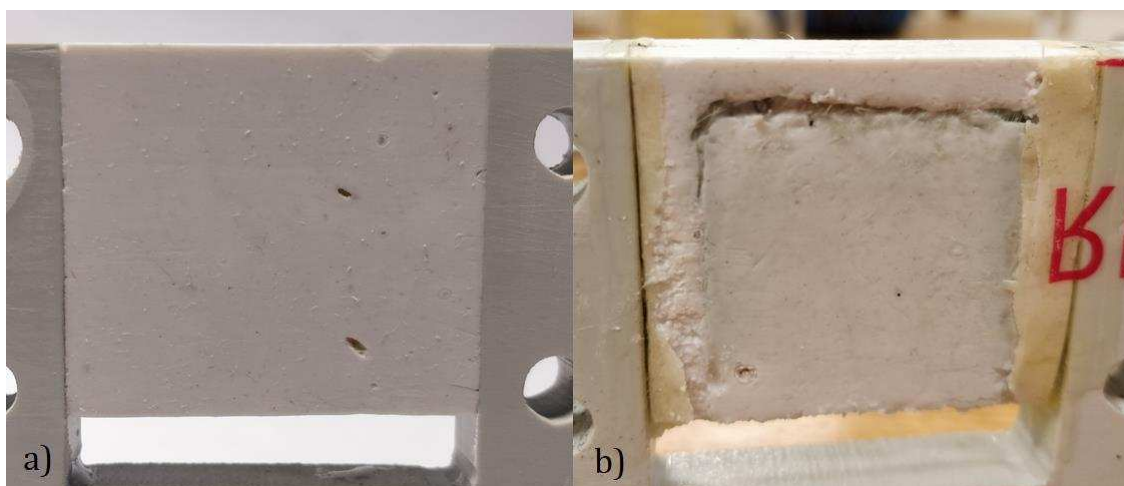
Křídový materiál směsi xonolitu a tobermoritu byl zvolen pro experimentální testování pro svou obrovskou porozitu, která přesahuje 90 %. Průměr pórů tohoto materiálu dosahuje nejčastěji velikosti zhruba 300 nm, tedy třikrát méně v porovnání se skleněnou fritou, avšak díky extrémní porozitě byl předpokládán nízký odpor vůči toku.

Jak je zřetelné z tabulky 2 shromážděné žáruvzdorné materiály disponují póry o velikostech několika desítek mikrometrů. Šoková elektrodialýza v takovém měřítku dosud nebyla ověřena, ovšem teorie distribuci šokové vlny napříč nad mikronovými kanály podporuje. Relativně velké kanály rovněž umožňují lepší permeabilitu materiálu.

Z hlediska konkurenceschopnosti metody při úvaze nad škálováním funkčních modulů do komerčních měřítek je permeabilita materiálu, úzce spojená s velikostí pórů a celkovou porozitou coby klíčovou vlastností. Maximální konverzi vody, kterou by ve funkčním modulu III. generace dovolily aplikované materiály, je relativně velmi nízká.

4.1.2 Konstrukční stabilita a odolnost vůči erozi

Klíčovou vlastností materiálu při konstrukci je rovněž stabilita při opakovaném použití i při vyšších tlacích vhaněného roztoku. Skleněné frity, cihly a ostatní běžné keramiky jsou typicky velmi tvrdé. U některých keramik na pomezí přírodních a syntetických materiálů může však po opakovaném použití docházet k erozi a vymílání kanálů zevnitř. V případě materiálu, který je směsí xonolitu a tobermoritu je xonolit dominantní složkou tvořící cca 60-70 % a zajišťuje vysokou poréznost materiálu, avšak dělá materiál velmi křehkým. Po sérii deseti experimentů na modulu III. generace v celkové délce 85 hodin a průtocích 1 ml/min došlo k podstatnému narušení struktury média, materiál se začal vyplavovat a modul přestal těsnit. Uvedený problém měl pravděpodobně i vliv na konduktivitu výstupních roztoků (Kosina 2018).



Obrázek 17: Materiál směsi xonolitu a tobermoritu usazený v rámu před (a) a po (b) používání. Testování trvalo celkem 85 hodin testování při maximálním průtoku, který materiál dovolil.

Z důvodu takto nízké konstrukční stability je tento materiál i při potvrzení schopnosti propagovat šokovou vlnu nevhodný pro dlouhodobé použití. Snížení průtoků může však erozi omezit či dokonce eliminovat, to ale nevyhovuje vyhlídce škálování modulů do provozních měřítek. Vzhledem k mimořádným hydrodynamickým vlastnostem je však materiál velkou inspirací a vhodnou úpravou poměru xonolitu a tobermoritu ve smyslu zvýšení množství tobermoritu, který je zodpovědný za pevnost, může být syntetizován materiál s nižší porozitou, avšak mnohem vyšší odolností.

4.1.3 Náboj porézního média

Pro úspěšnou propagaci deionizační šokové vlny je dle teorie klíčová přítomnost náboje na povrchu kanálů porézního materiálu. V této práci jsou popsány experimenty, kdy byly využity pouze kationově-výměnné membrány, a tedy předpokládán záporný náboj porézního média. Přítomnost kladně nabitých skupin je samozřejmě pravděpodobná, a proto by v dalších krocích optimalizace měly být shromážděné materiály otestovány i s aniontově-výměnnými membránami.

Charakterizace materiálů za účelem zjištění přítomnosti a identifikace funkčních skupin se ukázala velmi problematická. Vzhledem k různorodosti povrchu materiálů nepřipadá v úvahu skenovací elektronová mikroskopie ani metody odvozené. Vzorek by navíc musel být před takovou charakterizací povrchově upraven pro docílení vodivosti.

Vhodným nástrojem by se teoreticky mohla zdát Ramanova či infračervená spektroskopie. Proto byl výběr vzorků aplikovaných materiálů (hurdis a směs xonolitu a tobermoritu, frity, C510 a Porotherm) ve spolupráci s CxI podroben testům v Ramanově spektroskopu. Vzorky frity, xonolitu a tobermoritu a C510 ale vykazují velmi silnou fluorescence, a tudíž nebylo možné zjistit žádné Ramanovo spektrum. Ve vzorku hurdisu byl identifikován oxid titaničitý, siderit (uhličitán železnatý) a křemen (oxid křemičitý) – viz příloha, graf B.1. Pozadí opět nejspíš tvoří silná fluorescence, která znemožňuje bližší určení příměsí. U Porothermu se opět povedlo zjistit přítomnost SiO₂ a TiO₂ s nižším podílem fluorescence (graf B.2) Dle zkušeností Dr. Müllerové je možnou příčinou fluorescence ve spektrech přítomnost právě křemene, přičemž různé druhy křemene se projevují různou mírou fluorescence.

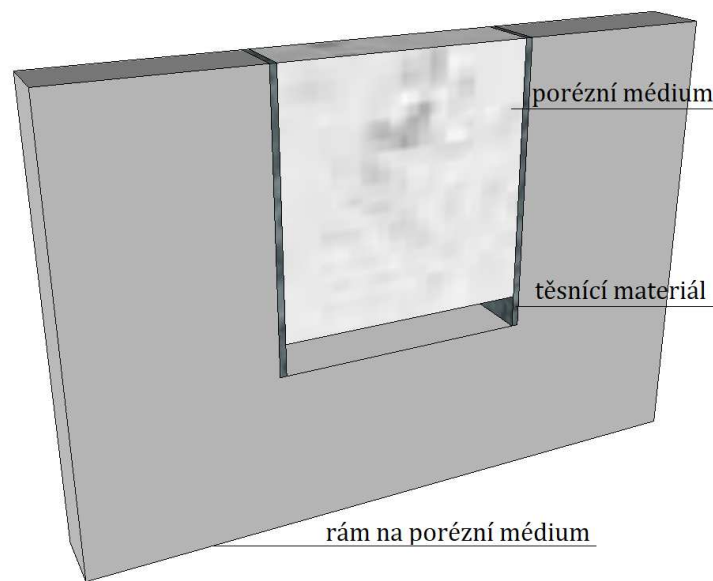
Výsledky z Ramanovy spektroskopie naznačují, avšak neprokazují přítomnost oxidu křemičitého SiO₂. Fluorescence přítomná u vzorku frity, která je tvořena SiO₂ skupinami na povrchu tvořících záporně nabitě funkční skupiny, poukazuje na možnou přítomnost takových skupin i u ostatních charakterizovaných materiálů. Nevylučuje se však i přítomnost jiných záporně či kladně nabitých skupin. Dostupnou metodou, která by mohla charakterizaci prohloubit a přítomnost skupin ověřit, může být strukturní rentgenografie, která využívá difrakce pro přesné zjištění krystalografických parametrů pro korektní fázovou analýzu.

4.1.4 Opracovatelnost a uložení

Nedílnou součástí konstrukce modulu je opracování materiálu do požadovaných rozměrů a tvaru vyhovujícímu dílu pro jeho uložení. Protože zcela zásadní podmínkou fungování modulu je zamezení tzv. úkapů, tedy dokonalé utěsnění, jsou v modulu III. generace nároky na kompatibilitu rámu a příslušného porézního dílu vysoké. Pro optimální uložení musí být materiál vmístěn přesně mezi boční strany rámu. Jeho tloušťka nesmí být menší než tloušťka rámu, naopak žádoucí je nechat médium nepatrně přesahovat tloušťku rámu z obou stran. Při stažení modulu se přesah vtiskne do rozdělovačů, což pomůže k lepšímu zatěsnění. Horní strana média by měla tvořit rovinu s horní stranou rámu.

Optimálním způsobem pro eliminaci nepřesností se ukázalo být vyřezání porézního materiálu automatickými obráběcími nástroji do rozměrů blízkých výřezu v rámu,

následné přesné doladění rozměrů pomocí ručních brusných nástrojů tak, aby bylo díl možné do rámu zasunout, respektive vlepít s minimální vůlí. Po stabilizaci lepidla lze brusnými nástroji případně doladit tloušťka a výška materiálu ve vztahu k rámu. Jednou z možností, jak uložit materiál s ohledem na jeho výměnu a lepší zatěsnění, může být úprava rámu přilepením těsnícího materiálu na jeho boční strany. Pokud bude těsnící materiál dostatečně měkký a bez tvarové paměti, může být porézní médium vloženo a opakovaně vyjmuto.



Obrázek 18: Model rámu na porézní médium s implementací těsnění

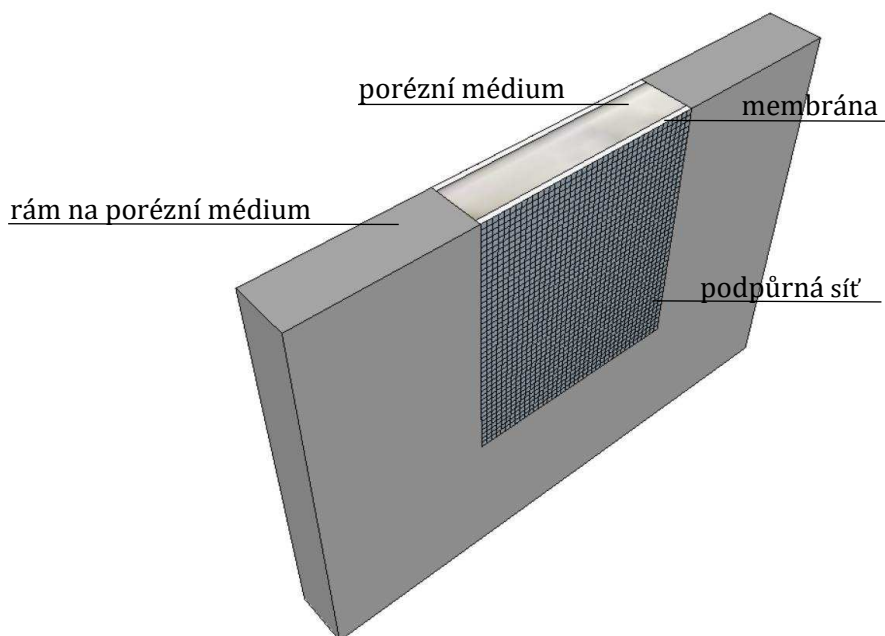
V případě výroby média na míru lze navrhnout produkci materiálu do předpřipravené formy přesných rozměrů a vyhnout se tak pracnému opracování. Takovou cestou se lze vydat jak při formaci porézního média z anorganických materiálů, tak například z polymerů, které rovněž Bazant et al. (2011) zmiňuje. V souvislosti s tím lze uvažovat rovněž o návrhu modelu porézního média z plastické hmoty, jeho následného 3D tisku a funkcionalizace. Ačkoliv se tato technika se však zatím zdá být komplikovaná, při myšlence na větší produkci šokově-elektrodialyzních modulů může být spolu s 3D tiskem rámu modulu ekonomicky zajímavým řešením.

4.2 Aparát

Na funkčnost aparátu má mimo samotných funkčních prvků stejně závažný vliv i uspořádání a pečlivá konstrukce modulu spolu se systémem pohonu elektrolytu elektrodovými komorami a do rezervoáru

4.2.1 Konstrukční řešení

Při provedení scale-up z modulu II. generace na modul III. generace došlo ke zvětšení veškerých komponent zhruba dvojnásobně a dráha toku tekutiny porézním médiem se zvětšila čtyřikrát. Jeden z důvodů provedení scale-up byla vidina snazší montáže komponent a lepší možnost odběru produktu z hrany porézního média, což se potvrdilo. Na úkor toho se však objevili problémy s přilehnutím membrán k poréznímu médiu. Protože k protlačení roztoku rozměrnějším médiem je zapotřebí poměrně vysoký tlak, mohlo by docházet k separaci membrán od média směrem do prostoru k elektrodám. To by znemožnilo propagaci šoku v médiu. Takovou možnost je nutno brát v úvahu a při konstrukci dalších modulů ji ošetřit například přidáním podpůrné sítě na membránu ze strany elektrodové komory, která přilnutí membrány k médiu pojistí.



Obrázek 19: Návrh rámu na porézní médium s implementací membrán a podpůrné sítě

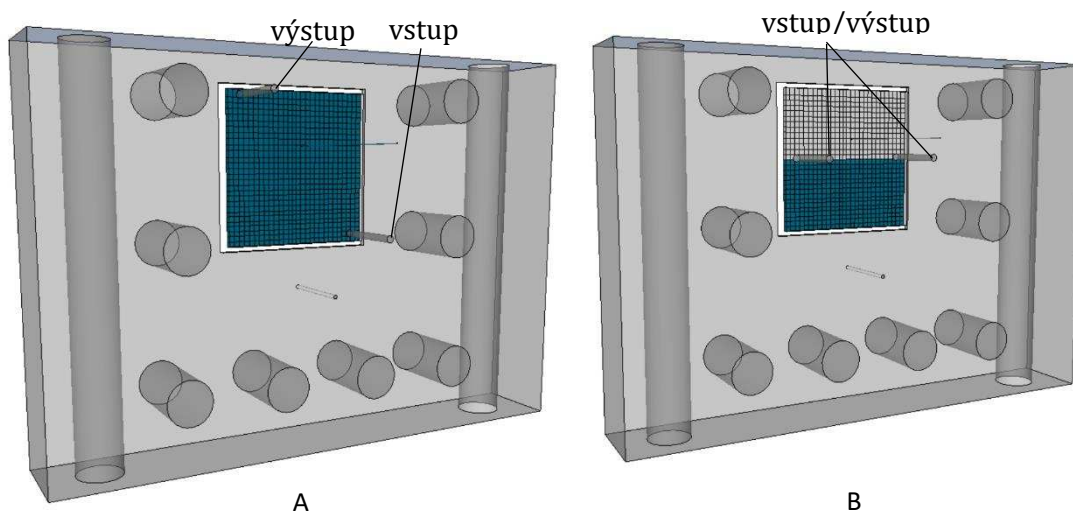
Mimo zatěsnění je největší konstrukční výzvou rozdělovač produktu s otvory pro odběry. První rozdělovač tvořený jen teflonovým těsnícím materiálem a řadou

odběrných jehel na každé straně materiálu působil primitivně, proto byl vytvořen rozdělovač pro modul III. generace vyfrézováním rozdělovacích oken přímo do čelní desky. Tento nový způsob rozdělení a odběru se však neosvědčil, neboť odběr produktu nikdy neprobíhal z více než tří jehel najednou. Roli zde nehrálo umístění modulu (náklon). Odběrná místa se navíc během měření samovolně měnila bez jakékoliv manipulace modulu. Pro vylepšení separační odběrné funkce rozdělovače je vhodné oddělit od sebe jednotlivá odběrná místa. Podélnému oddělení koncentrátu a diluátu pomůže také zapuštění těsnícího materiálu do odběrové hrany, což zabrání případnému smíchání roztoků těsně před výstupem z média. Více se touto problematikou zabývá Kosina (2018).

4.2.2 Čerpadla

Rovnoměrný, stabilní a přesně nastavitelný průtok elektrolytu do rezervoáru zajistí spolehlivé, přesné injektomaty. Použité injektomaty Syringe Pump NE-1000 ale pojmu maximálně 60 ml zásobník, který je pro delší experimenty nedostatečný. Peristaltická čerpadla, kterými byly při experimentech injektomaty nahrazeny, nedokážou vyvinout dostatečný tlak v případech používání médií s vysokým hydrodynamickým odporem (hurdis), a průtoky jsou tudíž nestabilní. Alternativní řešení nabídne například tlakový zásobník s regulací výtoku pomocí škrťacího ventilu, který zatím nebyl aplikován.

Pro pohon elektrolytu elektrodovými komorami postačuje použití jednoho dvoukanálového peristaltického čerpadla s odděleným potrubím pro každou komoru. Tato čerpadla mohou čerpat roztok ze zásobníku, do kterého je roztok z komor opět vracen. Konduktivita ani pH roztoku v zásobníku se během experimentu nijak nemění. Roztok je přitom třeba přivádět do elektrodové komory u dna komory a odvádět jej spolu s plynem, který je na elektrodách vyvíjen, z druhé, horní strany komory (Obr. 20 A). Zajistí se tím dostatečné promíchání uvnitř komory a komora zůstane v průběhu experimentu plná. Při odvodu roztoku a plynu skrz výstup umístěný doprostřed komory (obr. 20 B), dojde ke snížení hladiny elektrolytu a sníží se tím pracovní plocha elektrody.



Obrázek 20: Rozdíl v umístění vstupu a výstupu roztoku do elektrodové komory

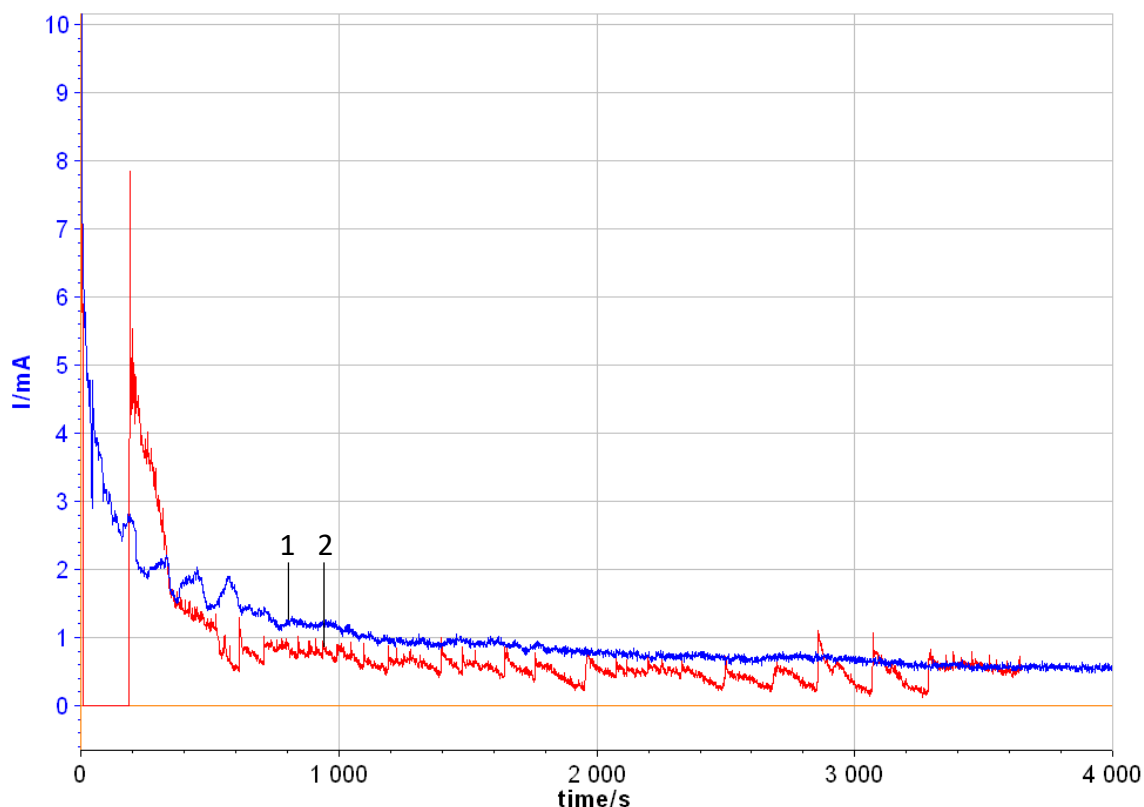
4.3 Použité materiály a kvalita produktu

4.3.1 Chronoampérometrie

Základní sledovanou charakteristikou modulu byla chronoampérometrie. Při vloženém napětí, typicky 0-20 V, byl sledován vývoj proudu v čase a současně odebrání produktu. Vstupním roztokem byl vždy 0,01M Na₂SO₄. Základním předpokladem pro stabilní deionizační funkce bylo ustálení proudu a hladký průběh bez výkyvů dle Bazant et al. (2011).

Moduly II. generace s membránami Nafion 115, 117 nebo 212 a porézními médii skleněnou fritou, cihlou Porotherm nebo keramikou C530 dosahovaly poměrně nestabilních výsledků nezávisle na kombinaci těchto komponent. Některé vykazují vysoké a opakované výkyvy proudu. Jiná měření poskytují stabilní proudovou křivku. Následující graf ukazuje dva experimenty při stejných průtocích 0,1 ml/min porézním médiem a 0,2 ml/min elektrodovými komorami a při aplikovaném napětí 13,5 V. Zatímco modrá křivka (1) se v čase prakticky ihned stabilizuje a konverguje k jedné hodnotě proudu, průběh červené (2) je nestabilní a vykazuje poměrně velké, ale relativně pravidelné výkyvy proudu. Podmínky během měření neměněny.

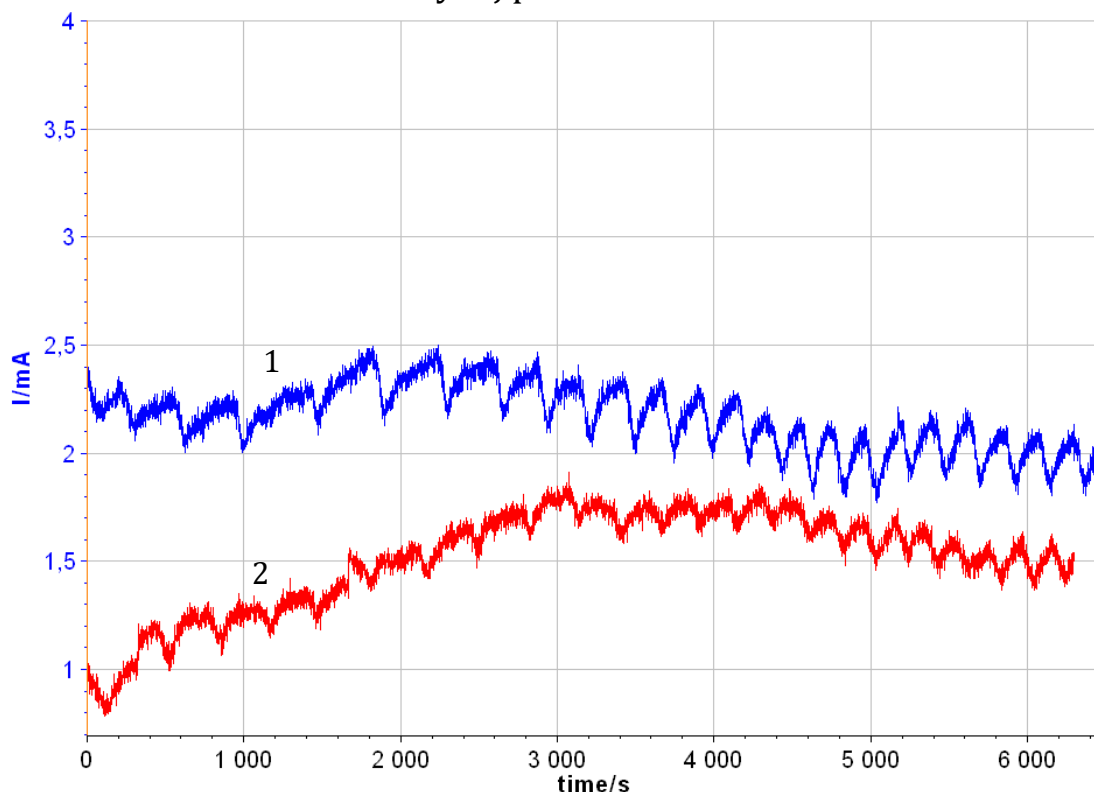
Vývoj proudu v čase



Graf 1: Vývoj proudu v čase, modul II. generace, fritá, membrány Nafion

Rovněž první modul III. generace osazený membránami Nafion a materiálem C510 nezachovává stabilní hodnotu proudu. Při experimentech docházelo k pravidelným opakovaným nárůstům a poklesům, jak je vidět na grafu 2. Protože obě křivky na tomto grafu odpovídají vloženému napětí 7 V a průtokům 0,1 ml/min všemi komorami při použití tří injektomatů, nelze z tohoto hlediska určit důvod rozdílnosti hodnot proudů ke konci experimentů. Ačkoliv bylo porézní médium i elektrodové komory vypláchnuty po každém měření demineralizovanou vodou a modul mezi experimenty ponechán demin. vodou napuštěn, v úvahu připadá odlišná doba proplachu před oběma znázorněnými experimenty, respektive nedostatečný výplach před měřením 1. Po ještě delší době běhu obou experimentů by mohlo dojít k srovnání hodnoty proudu na souhlasných hodnotách.

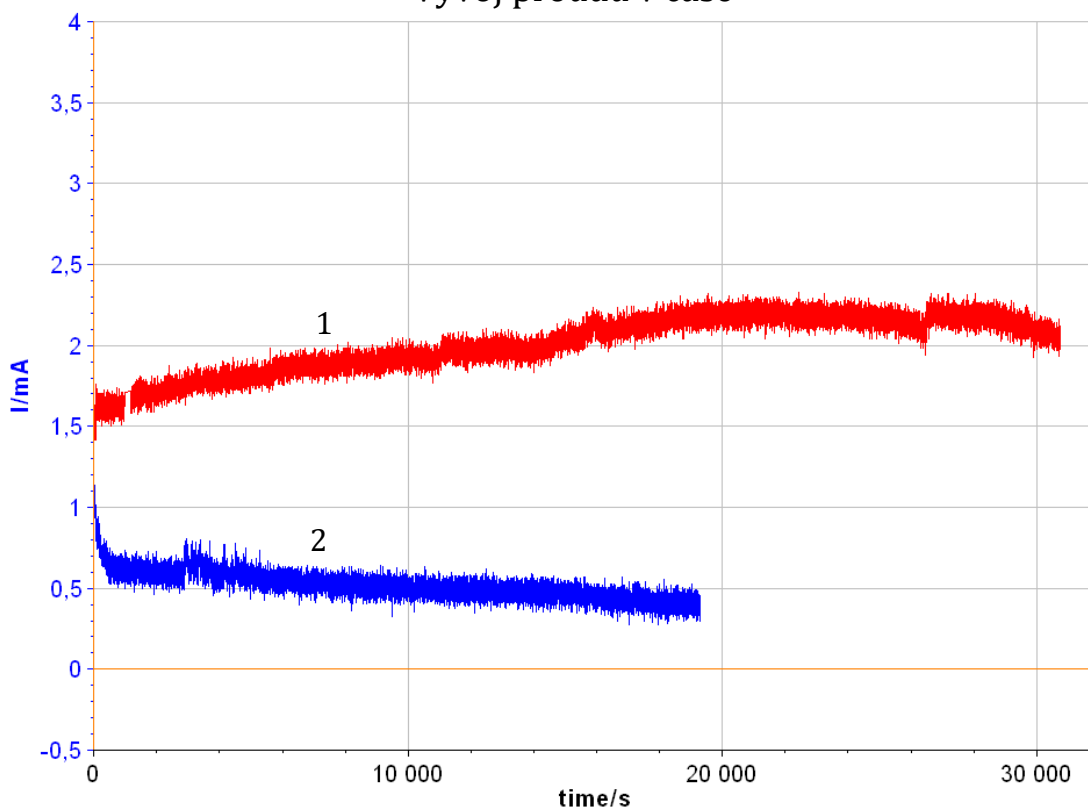
Vývoj proudu v čase



Graf 2: Vývoj proudu v čase, modul III. generace, Ceramtec C-510, membrány Nafion

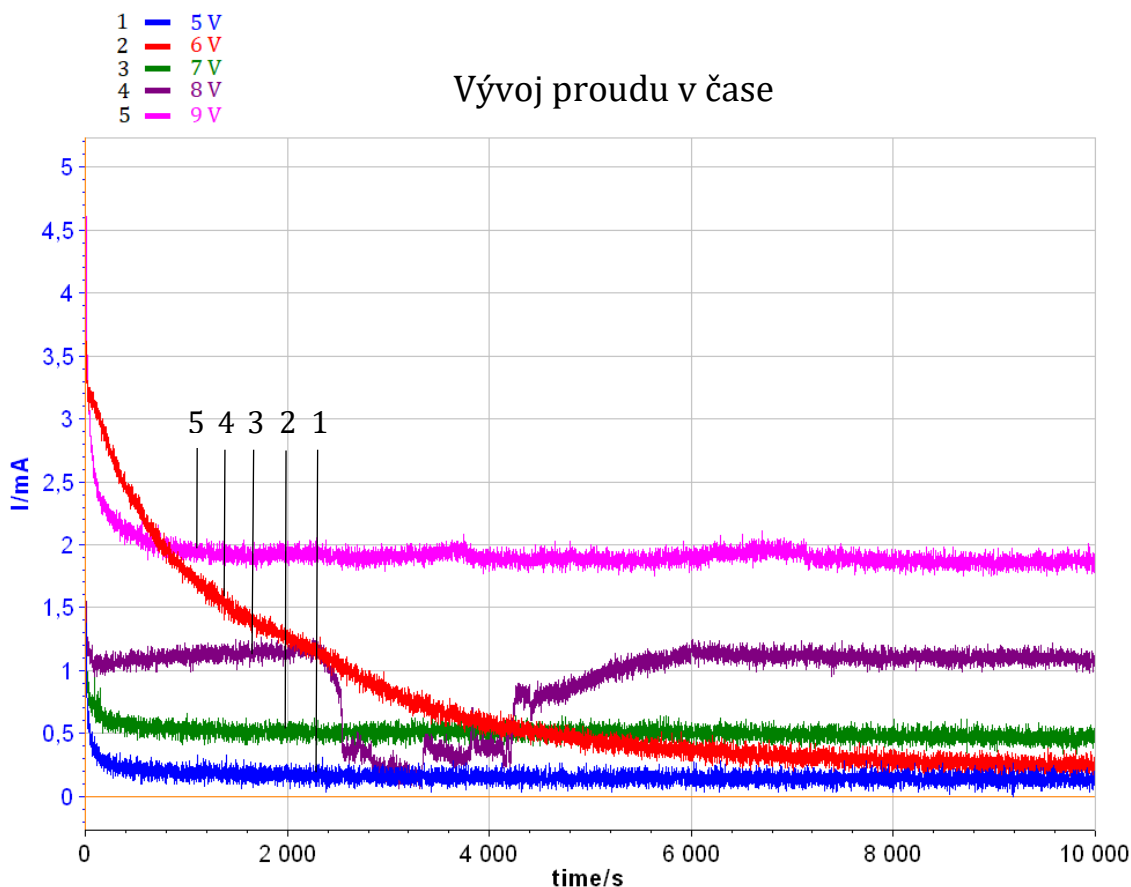
Modul III. generace osazený hurdisem a membránami Ralex CF-R-14 charakterizuje hodnota proudu stabilnější než v případě předchozího odstavce, avšak reprodukovatelnost takových výsledků je nízká. Při některých experimentech nedošlo k ustálení proudu ani po několika hodinách. Na rozdíl od modulů II. generace jsou přítomné výkyvy rozdílné a nepravidelné. Následující graf odpovídá dvěma experimentům při vloženém napětí 5 V. V případě červené křivky (1) byl průtok nastaven na 0,15 ml/min porézním médiem (injektomat), zhruba 6 ml/min elektrodovými komorami (peristaltika). V případě experimentu modré křivky (2) – 0,3 ml/min porézní médiem (injektomat), zhruba 0,9 ml/min elektrodovými komorami (peristaltika).

Vývoj proudu v čase



Graf 3: Vývoj proudu v čase, modul III. generace, hurdis, membrány Ralex CF-R-14

Charakteristika modulů III. generace s porézní výplní ve formě materiálu směsi xonolitu a tobermoritu vykazuje stabilní proudovou křivku při aplikovaném napětí v rozmezí 5 až 9 V. Křivky zpočátku měření zaznamenávají velké změny v proudu, posléze dochází k ustalování. Po zhruba dvou hodinách je vidět již téměř konstantní hodnota proudu. K mírnému klesání dochází v některých případech ještě dále v průběhu měření, ovšem pokles od druhé až třetí hodiny experimentu dále není více než 10%. Graf 4 ukazuje ustálení proudu na hodnotách typických pro různá aplikovaná napětí 5-9 V, přičemž křivky experimentů opakovaných pro stejná napětí se téměř neliší a proud se ustálí na stejné hodnotě. Průtoky byly totožné, zhruba 1 ml/min porézním médiem, 8 ml elektrodovými komorami (2x peristaltika).



Graf 4: Srovnání měření proudu v čase, modul III. generace, směs xonolitu a tobermoritu, membrány Ralex CF-R-14

Výsledky chronoampérometrie v rámci experimentů, kdy byl úspěšně jímán částečně odsolený produkt i koncentrát, a tedy potvrzeno fungování šokové elektrodialýzy, neukazují stabilní hodnoty proudu. Pro příklad křivka 2 v grafu 1 i graf 2 odpovídají takovým úspěšným experimentům (viz dále). Z toho vyplývá, že stabilní hodnotu proudu během experimentu nelze považovat za úspěšné zprovoznění modulu – naopak porézní materiál (xonolit a tobermorit) s nejstabilnějšími proudovými křivkami neprodukoval žádné výsledky potvrzující propagaci šokové vlny. Pro jednoznačný závěr použití této metody je třeba nasbírat více dat z funkce schopných modulů a porovnat je, avšak ukazuje se, že pravidelné prudké výkyvy proudu do vyšších hodnot mohou souviset s průnikem do oblasti nadlimitních proudů.

4.3.2 Kvalita produktu

Na prototypch II. generace bylo opakovaně naměřeno odsolení při odběru z katodové strany rozdělovače a zvýšení koncentrace roztoku odebíraného

z anodové strany rozdělovače. Hodnota konduktivity částečně odsoleného roztoku odpovídá snížení konduktivity o 30 % proti vstupujícímu roztoku (0,01M Na₂SO₄) o konduktivitě 2,11 mS/cm. Tyto výsledky odpovídají modulu s membránami Nafion 117, nastaveným průtokům 0,1 ml/min pracovní komorou a 0,2 ml/min komorami elektrodovými při použití injektomatů SyringePump NE-1000 a pro všechny tři aplikované materiály – tedy fritu, C530 i Porotherm jsou si velmi blízké viz tabulka 3. Produkt byl odebírán ze třech odběrových míst na anodové i katodové straně rozdělovače a dosažené výsledky v rámci jedné strany se shodovaly.

Tabulka 3: Dosažené výsledky pro modul II. generace

typ porézního média	konduktivita [mS/cm]		Odsolení [%]
	odběr z katodové strany	odběr z anodové strany	
skleněná fritu	1,4	2,2	36
cihla Porotherm	1,6	2,9	24
Porulit® C530	1,6	2,7	24

V jednom případě bylo při použití frity změřeno odsolení 99 %. Tento roztok byl ale odebrán z katodové komory, přičemž z anodové komory byl odebrán roztok 3,2 mS/cm a z hrany porézního média roztok jen s velmi malou změnou mezi katodovou a anodovou stranou. Tento výsledek nebyl reprodukován a je považován za anomálii.

Na prvním modulu III. generace (membrány Nafion, médium C510) byl z katodové strany odběrové hrany odebírán roztok odsolený o cca 30-50 %. Konkrétní výsledek po 100 minutách experimentu 1,83 mS/cm odpovídá proti původním 3,04 mS/cm 40% odsolení. Z anodové strany byl v tomto případě odebrán roztok konduktivity 3,13 mS/cm, který nevykazuje vyšší zasolení. Příčinou nejspíš bude hromadění iontů uvnitř modulu či přesun do elektrodových roztoků, které nebyly měřeny.

Modul s pracovní náplní v podobě materiálu směsi xonolitu a tobermoritu a membránami Ralex CF-R-14 produkoval roztok odsolený minimálně nebo vůbec, nezávisle na průtocích i aplikovaném napětí. Čím experiment běžel déle, tím nižších odsolení produkt dosahoval. Při aplikovaných průtocích porézním médiem (0,1 – 1 ml/ min) může být příčinou prvotních hodnot ředění vstupního roztoku destilovanou vodou, která v materiálu zůstala z oplachu a postupně docházelo k její úbytku. Po jedné hodině došlo zpravidla k ustálení konduktivity produktu na hodnotě rovné konduktivitě vstupního roztoku. Prvotní hodnoty můžou tedy jen

zdánlivě naznačovat odsolení. Ačkoliv modul zřejmě neodsoloval, katodová a anodová strana odběrové strany vykazovala před ustálením odlišné hodnoty, jak je vidět z tabulky 4, a oddělení potencionálního diluátu a koncentrátu je patrné. Netypický je pokles konduktivity dvou odběrů z anodové strany. Jedná se o odběry z totožného odběrového místa a naznačuje možné zpětné míchání oddělených produktů v rozdělovači.

Tabulka 4: Vývoj konduktivity produktu v čase, směs xonolitu a tobermoritu, III. generace

čas odběru od začátku experimentu [s]	strana výtokové hrany	konduktivita [mS/cm]
0	referenční (vstupní)	2,09
1000	anodová	1,92
	katodová	1,69
2000	anodová	2,05
	katodová	1,78
3000	anodová	2,11
	katodová	1,98
4000	anodová	1,90
	katodová	2,08

poznámka: průtok nastavený rezervoárem 1 ml/min, elektrodovými komorami 8 ml/min

Totožně sestavený modul jako v přechozím případě s využitím hurdisu jako porézní výplně vykazoval pravidelné zasolování výstupního roztoku jak z katodové, tak anodové strany odběrové hrany porézní výplně a nulové odsolení. Tabulka 5 ukazuje hodnoty odběrů z anodové a katodové strany v průběhu času. Před začátkem experimentu byl modul ošetřen průplachem destilovanou vodou jak porézním médiem, tak elektrodovými komorami pro odstranění zbytků roztoku z předchozího experimentu. Zasolování může znamenat vyplachování materiálu. Vnitřní povrch materiálu může obsahovat funkční skupiny, které reagují se síranem sodným za uvolnění látek zvyšujících konduktivitu produktu.

Tabulka 5: Vývoj konduktivity produktu v čase, hurdis, III. generace

čas odběru od začátku experimentu [s]	strana výtokové hrany	konduktivita [mS/cm]
0	referenční (vstupní)	2,45
1800	katodová	2,63
	anodová	4,21
3300	katodová	3,00
	anodová	3,91
4500	katodová	3,25
	anodová	4,61

poznámka: průtok nastavený rezervoárem = 0,3 ml/min, elektrodovými komorami 0,9 ml/min

4.3.3 Množství produktu

Množství produktu obecně odpovídá množství roztoku, které je materiál schopný propustit. Permeabilita materiálu je úměrná porozitě, a jak lze vyčíst z tabulky 2, porozita testovaných materiálů frity, C510, hurdisu, pálené cihly Porotherm je velmi blízká. Při experimentálních testech tyto materiály vykazaly zhruba stejný hydrodynamický odpor – s použitím čerpadla SyringePump NE-1000 propustily materiály maximálně 0,2 - 0,3 ml/min. Při vyšších nastavených průtocích již objem roztoku odebraný z výtokové strany média nedosahoval nastavených hodnot. Ačkoliv nebyl totožný materiál testován v modulu II. i III. generace, lze předpokládat jen minimální rozdíl mezi průtoky modulů obou velikostí.

Netestované žáruvzdorné keramiky Silike keramika s.r.o. a izolační tvárnice Trizol disponují vyšší porozitou, a tudíž i nižším odporem vůči průtoku a z hlediska zvýšení konverze vody modulem tudíž nabízí žádoucí vlastnosti.

Výjimkou byl materiál směsi xonolitu a tobermorit. Při své vysoké porozitě, respektive celkové četnosti pórů však materiál klade jen nízký hydrodynamický odpor, je velmi dobře propustný. Průtoky při použití SyringePump NE-1000 mohou v modulu III. generace dosahovat až 1,3 ml/min. Takto vysoká teoretická konverze vody však dosud nebyla úspěšně změřena.

Ačkoliv je vysoký průtok pro škálování do vyšších měřítek žádoucí, dosud nebyla úspěšně ověřena konverze vody při průtocích vyšších než 0,3 ml/min a nelze vyloučit, že vyšší průtoky již neumožňují dostatečné propagaci deionizační šokové vlny. Aplikace vyšších průtoků vysoce propustným materiálem a zároveň zajištění dostatečné doby k vytvoření šokové vlny může zajistit prodloužení dráhy toku kapaliny. Druhou variantou zvýšení průtoků je rozšíření funkční zóny při zachování optimální délky toku. To by však vyžadovalo nátok z více vstupů a aplikaci vyšších tlaků či několika čerpadel.

4.3.4 Oddělení koncentráту a diluátu

Velkou výzvou, jak již bylo zmíněno, je samotný odběr roztoku separovaného na koncentrát a diluát. Není jasné, jak se liší propagace šokové vlny v rámci jednoho materiálu při různě dlouhých drahách toku. Z dosavadních poznatků vyplývá, že prodloužení dráhy toku roztoku mezi vstupem do porézního média a výstupem z odběrové strany může zajistit více prostoru pro vznik a oddělení koncentráту a diluátu. Zároveň to může usnadnit samotný odběr obou produktů, neboť dle současné představy (obr. 10) o propagaci šokové vlny vychází, že čím dále šoková vlna dorazí, tím větší jednotlivé zóny jsou. I to však má svůj limit, za kterým již prodloužení nemusí být efektivní.

Protože rozdělovač umístěný podél odběrové strany byl umístěn doprostřed této strany porézní destičky, byl předpokládán rovnoměrný objem z katodové i anodové řady odběrových míst. Při experimentálním testování modulů II. generace, kdy rozdělovač tvořila jen teflonová přepážka, nikdy nebyl výtok rovnoměrný a téměř nikdy nedocházelo k výtoku ze všech šesti odběrných míst. Ačkoliv jednou z motivací zvětšení modulu byl právě obtížný odběr produktů, snazší postup se v modulech III. generace nepotvrdil. Prostor vyfrézovaný v čelní desce rozdělovače pro jímání výtoku a vlepení rozdělovací gumy nepomohl ustálení výtoku, naopak umožnil odběr pouze z maximálně tří odběrových míst. Tím pádem mohlo mnohem snáze docházet k míchání produktů po oddělení a zkreslení výsledků funkce šokové elektrodialýzy. I na modulu III. generace se více osvědčilo rozdělení odběrových stran pouze teflonovým rozdělovačem a jímání produktů jehlami v přímém kontaktu s porézním médiem, bez prostoru v čelní desce. Dalším návrhem řešení rozdělovače se zabývá ve své bakalářské práci Kosina (2018).

5 Závěr

Hlavním cílem práce bylo vytipování porézních materiálů a získání poznatků z experimentálního otestování ve vlastních prototypech modulů šokové elektrodialýzy. Protože inspirací pro prvotní výběr byla skleněná frita použitá v prvním prototypu šokově-elektrodialyzního modulu na M.I.T., výběr materiálů zahrnoval převážně porézní keramické materiály s dobrou dostupností na trhu. Vybrané vzorky byly charakterizovány metodou rtuťové porozimetrie, která ukázala vysokou podobnost některých materiálů původní fritě. U materiálů běžně využívaných jako cihly byla překvapujícím zjištěním úzká distribuce velikosti pórů a také velikost pórů, která odpovídá velikostem potřebným pro propagaci šokové vlny. Důležitým aspektem se ukázala být porozita, která má přímý vliv na hydrodynamický odpor materiálu a u frity a jí podobných materiálů se pohybuje kolem 30 %. Mimořádnými vlastnostmi vystupuje materiál směsi xonolitu a tobermoritu, který při zachování úzké distribuce a kanálů o velikosti do 1 μm disponuje porozitou 90 %.

Zásadní částí práce byl návrh a konstrukce prototypů modulu pro aplikaci materiálů. Technicky náročné se ukázalo být zatěsnění modulu, které bylo úspěšně vyřešeno, a separování diluátu od koncentrátu, které stále nefunguje optimálně. Při instalaci materiálů do modulu a následném opakovaném provozu se projevila nutnost dostatečné mechanické odolnosti a také odolnosti vůči vnitřní erozi kapalinou v kombinaci s relativně snadnou opracovatelností materiálu. Frita, Pormulit® C530 a cihla Porotherm byly aplikovány v modulu II. generace, který vykazoval úspěšné odsolení v rozmezí 24–36 %. Navržen byl rovněž větší modul III. generace, který v přítomnosti C510 produkoval až o 40 % méně vodivý roztok. Aplikace hurdisu a směsi xonolitu a tobermoritu nedosahovala v oblasti odsolení pozitivních výsledků. To může být dáno nevhodným nastavením podmínek: průtoků, rozměrů materiálu a nevhodně zvolenými (kationtově-výměnnými) membránami. Tyto aspekty vyplývají jako nejdůležitější pro optimalizaci funkce propagace šokových vln.

Potenciostatická charakteristika materiálů metodou chronoampérometrie nekoreluje s dosaženými výsledky odsolení. Předpoklad o nutnosti stabilního proudu modulem nebyl potvrzen, naopak úspěšného odsolení bylo v několika případech dosaženo při pravidelných výkyvech proudu. Tato metoda charakterizace se zdá být jen orientační.

Při optimalizaci porézního média byla nalezena charakterizační metoda (Ramanova spektroskopie). Pro získání dalších informací nejen o povrchových vlastnostech materiálů by bylo v budoucnu vhodné využít i další analytické metody (Mössbauerovu spektroskopii, strukturní rentgenografické metody). Materiály aplikované v rámci této práce je nutné otestovat při použití aniontově-výměnných membrán. V úvahu je třeba brát také proměnlivost propagace šokových vln napříč různými materiály, respektive nastavení optimální délky toku a tloušťky porézního média (vzdálenosti membrán). Vedle porézního média je nutné optimalizovat i konstrukční komponenty modulu k minimalizaci vedlejších vlivů na deionizační schopnosti a odběr produktu.

Reference

BAKER, Richard W., 2012. Ion Exchange Membrane Processes – Electrodialysis. In: *Membrane Technology and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd, s. 417–451 [vid. 2018-03-16]. ISBN 978-1-118-35968-6. Dostupné z: doi:10.1002/9781118359686.ch10

BAZANT, Martin Z., Ethelmae Victoria DYDEK, Daosheng DENG a Ali MANI, 2011. Method and apparatus for desalination and purification. 20110308953. [vid. 2017-12-14]. Dostupné z: <http://www.freepatentsonline.com/y2011/0308953.html>

BERNAUER, Bohumil, Miroslav BLEHA, Karel BOUZEK, Karel ČERNÍN, Vlastimil FÍLA, Karel FRIESS, Pavel IZÁK, Hana JIRÁNKOVÁ, Magda KÁRÁZSOVÁ, Milan KOČÍŘÍK, Petr MIKULÁŠEK, Luboš NOVÁK, Martin PAIDAR, Jan SCHAUER a Milan ŠÍPEK, Zdeněk PALATÝ, ed. 2012. *Membránové procesy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. ISBN 978-80-7080-808-5.

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*. [vid. 2018-03-15]. **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*. [vid 2018-03-11]. **29**(52), 16167–16177. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/la4040547

DRIOLI, Enrico a Lidietta GIORNO, ed., 2016. *Encyclopedia of Membranes*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag. ISBN 978-3-662-44323-1.

DUDÁK, Michal a Marek VÁCLAVÍK. *Rtuťová porozimetrie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. [vid. 2018-04-25]. Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/RP.pdf?redirected>

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

DYDEK, E. Victoria a Martin Z. BAZANT, 2013. Nonlinear dynamics of ion concentration polarization in porous media: The leaky membrane model. *Aiche Journal*. **59**(9), 3539–3555. ISSN 0001-1541. Dostupné z: doi:10.1002/aic.14200

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

GLEICK, Peter H., 1993. *Water in Crisis: A Guide to the World's Fresh Water Resources*. 198 Madison Avenue, New York, New York 10016: Oxford University Press. ISBN 0-19-507627-3.

GREENLEE, Lauren F., Desmond F. LAWLER, Benny D. FREEMAN, Benoit MARROT a Philippe MOULIN, 2009. Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges. *Water Research*. **43**(9), 2317–2348. ISSN 0043-1354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2009.03.010

HO, Winston a Kamallesh SIRKAR, 1992. *Membrane Handbook*. Boston, MA: Springer US. ISBN 978-0-412-98871-4. Dostupné z doi:10.1007/978-1-4615-3548-5

JELÍNEK, Luděk, Helena PARŠCHOVÁ, Martin PAIDAR a Eva MIŠTOVÁ, 2008. *Desalinační a separační metody v úpravě vody*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická. ISBN 978-80-7080-705-7.

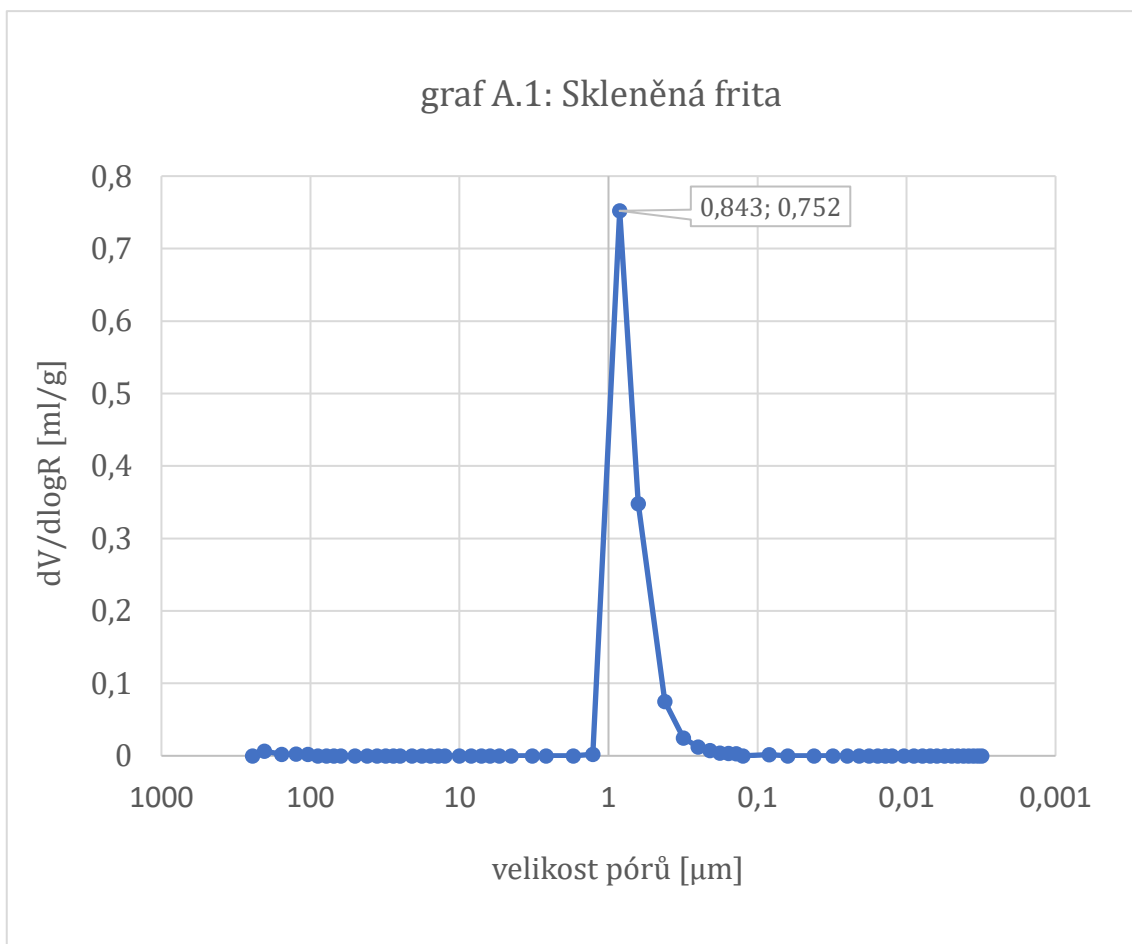
- JEON, Hyungkook, Horim LEE, Kwan Hyoung KANG a Geunbae LIM, 2013. Ion concentration polarization-based continuous separation device using electrical repulsion in the depletion region. *Scientific Reports*. **3**, 3483. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/srep03483
- KORYTA, Jiří a Vlasta BOHÁČKOVÁ, 1975. *Elektrochemie*. Praha: Academia.
- KOSINA, Jakub, 2018. *Separace diluátu a koncentrátu v modulu šokové elektrodialýzy*. Liberec. Bakalářská práce. Technická Univerzita v Liberci.
- KWAK, Rhokyun, Guofeng GUAN, Weng Kung PENG a Jongyoon HAN, 2013a. Microscale electro dialysis: Concentration profiling and vortex visualization. *Desalination*. **308**, New Directions in Desalination, 138–146. ISSN 0011-9164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2012.07.017
- KWAK, Rhokyun, Van Sang PHAM, Kian Meng LIM a Jongyoon HAN, 2013b. Shear Flow of an Electrically Charged Fluid by Ion Concentration Polarization: Scaling Laws for Electroconvective Vortices. *Physical Review Letters*. **110**(11), 114501. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.110.114501
- MANI, Ali a Martin Z. BAZANT, 2011. Deionization shocks in microstructures. *Physical Review E*. **84**(6), 061504. 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. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/la803317p
- 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 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 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
- NIKONENKO, Viktor V., 2015. Electromembrane processes - modelling. In: *EMS Summer School*. Kuban State University, Krasnodar, Russia.
- RICA, Raúl A. a Martin Z. BAZANT, 2010. Electrodiffusiophoresis: Particle motion in electrolytes under direct current. *Physics of Fluids*. **22**(11), 112109. ISSN 1070-6631. Dostupné z: doi:10.1063/1.3496976
- 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 0011-9164. Dostupné z: doi:10.1016/0011-9164(88)80013-4
- 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

- SCHLUMBERGER, Sven, 2016. *Shock Electrodialysis for Water Purification and Electrostatic Correlations in Simple and Polyelectrolytes*. B.m. Disertační práce. Massachusetts Institute of Technology.
- SCHLUMBERGER, Sven, Nancy B. LU, Matthew E. SUSS a Martin Z. BAZANT, 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
- SIMONS, R., 1984. Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes. *Electrochimica Acta*. **29**(2), 151–158. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/0013-4686(84)87040-1
- STRATHMANN, H., 2004. *Ion-Exchange Membrane Separation Processes*.: Elsevier. **9**(1). ISBN 978-0-08-050940-2.
- STRATHMANN, Heinrich, 1992. Ion-Exchange Membranes. In: *Membrane Handbook*. Boston, MA: Springer, s. 230–245. ISBN 978-1-4613-6575-4. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4615-3548-5_18
- TANAKA, Yoshinobu, 2015a. 1 - Preparation of Ion Exchange Membranes. In: *Ion Exchange Membranes (Second Edition)*. Amsterdam: Elsevier, s. 3–28. ISBN 978-0-444-63319-4. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-444-63319-4.00001-8
- TANAKA, Yoshinobu, 2015b. 18 - Electro-Deionization. In: *Ion Exchange Membranes (Second Edition)*. Amsterdam: Elsevier, s. 393–413. ISBN 978-0-444-63319-4. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-444-63319-4.00018-3
- VALERO, Fernando, Angel BARCELÓ a Ramón ARBÓS, 2011. Electrodialysis Technology - Theory and Applications. *Desalination, Trends and Technologies*. [vid. 2018-03-14]. Dostupné z: doi:10.5772/14297
- WERNER, Beate a Nihat ZAL, 2015. Pan European Water Assets Accounts and Regionalized Water Exploitation Index (WEI+). In: *WG WA Meeting*. Brussels. [vid. 2018-04-24]. Dostupné z: <http://slideplayer.com/slide/9305007/>
- 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 electrodialysis. *Separation and Purification Technology*. **14**(1), 255–267. ISSN 1383-5866. Dostupné z: doi:10.1016/S1383-5866(98)00080-X
- 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. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/la803318e

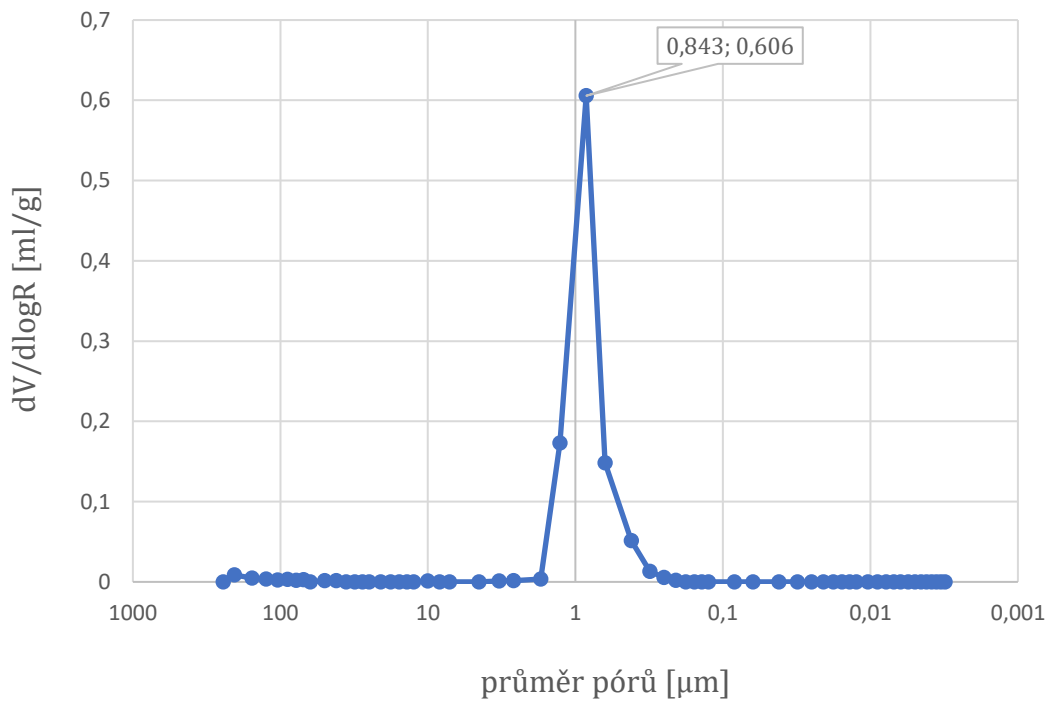
Přílohy

Příloha A

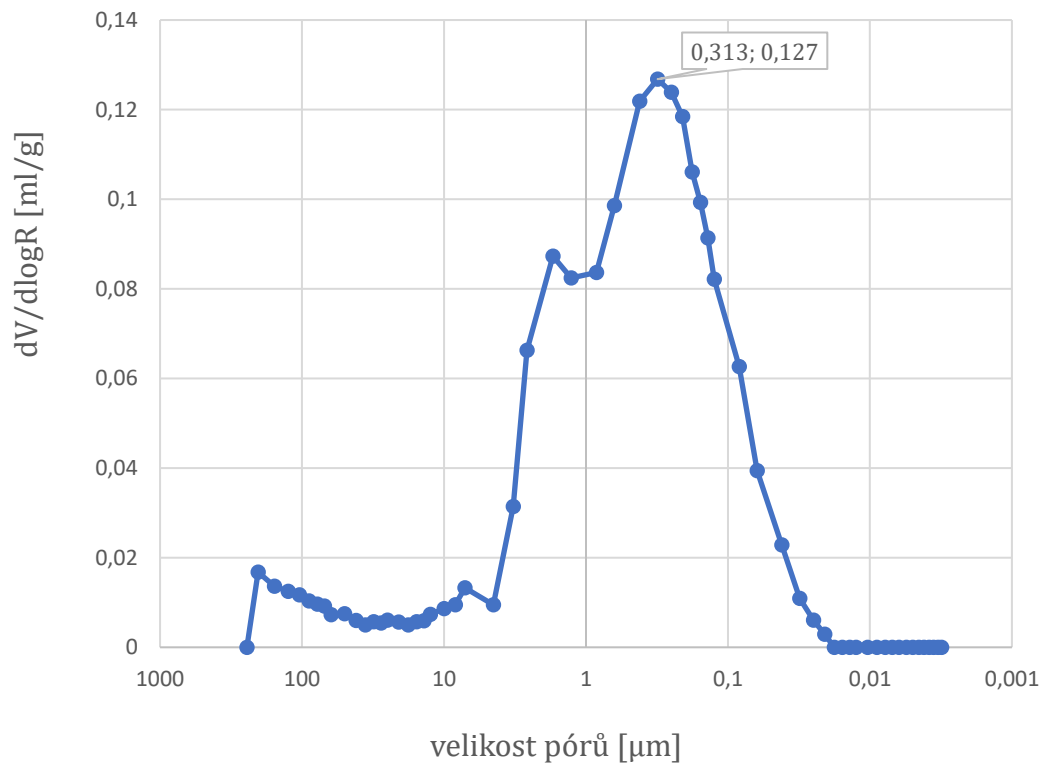
Příloha A obsahuje frekvenční křivky pro vzorky všech uvedených materiálů (vyjma Pormulitu C530) získané rtuťovou porozimetrií. Jedná se o závislost, kterou lze číst jako četnost pórů závislou na jejich průměru. V každém grafu je označena hodnota průměru a četnosti nejvíce se vyskytujících pórů, kde horní číslo odpovídá velikosti průměru, spodní četnosti.



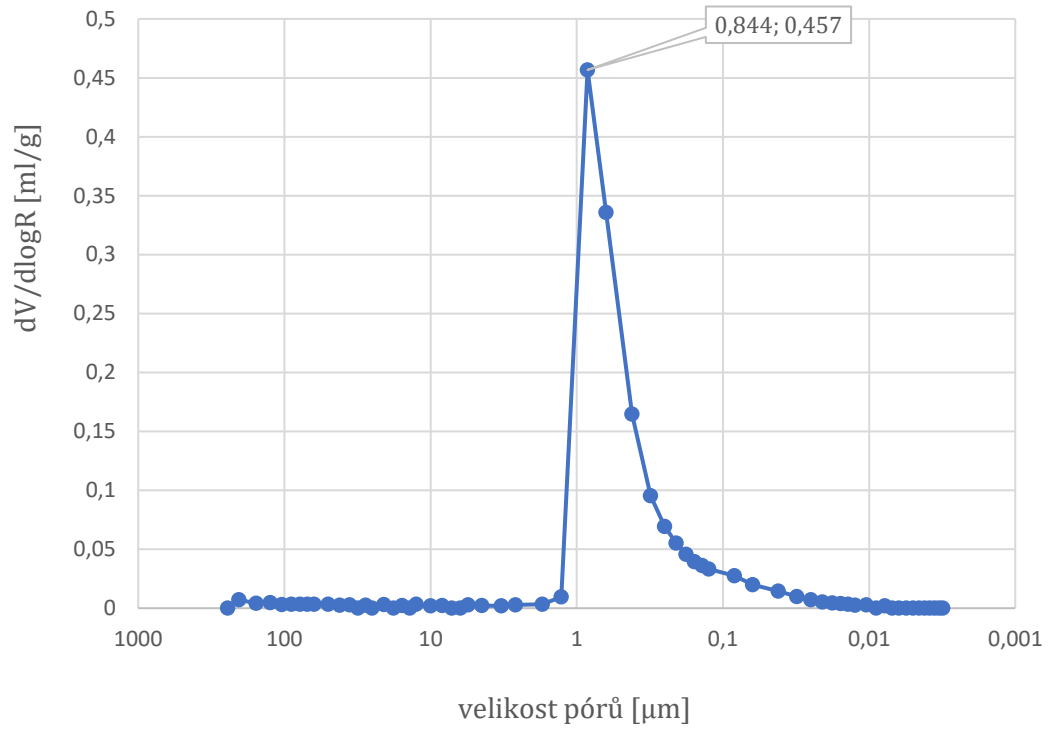
Graf A.2: C510



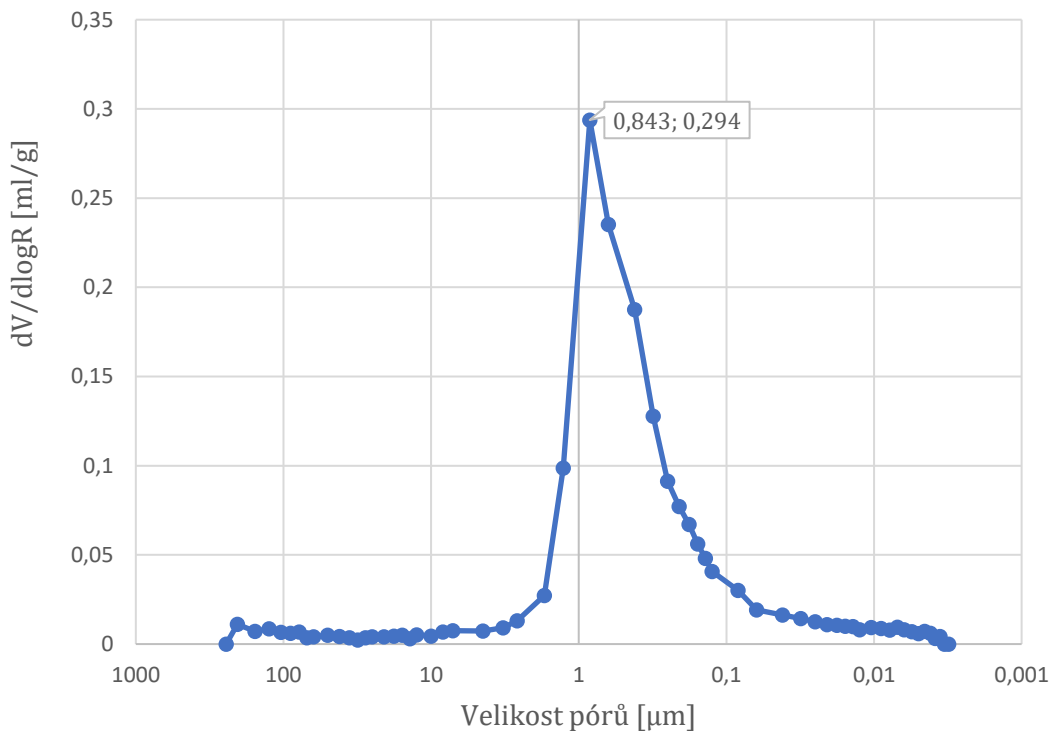
Graf A.3: Kachle



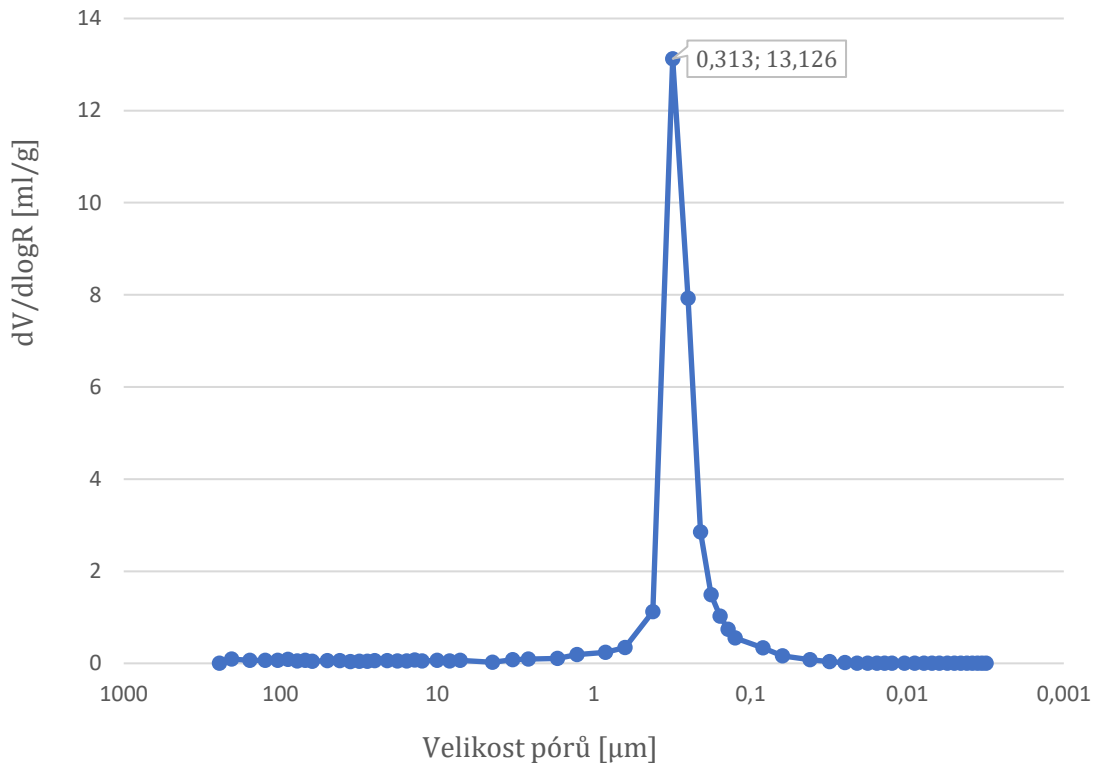
Graf A.4: Hurdis



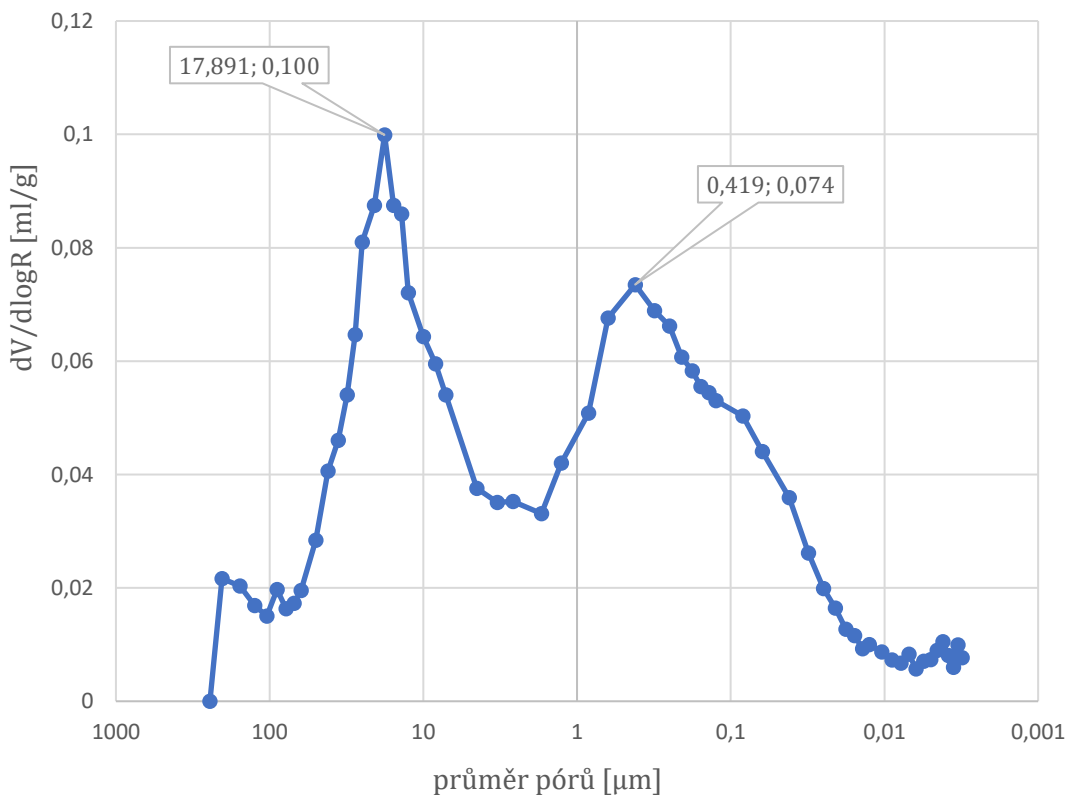
graf A.5: Pálená cihla (VUSTAH)

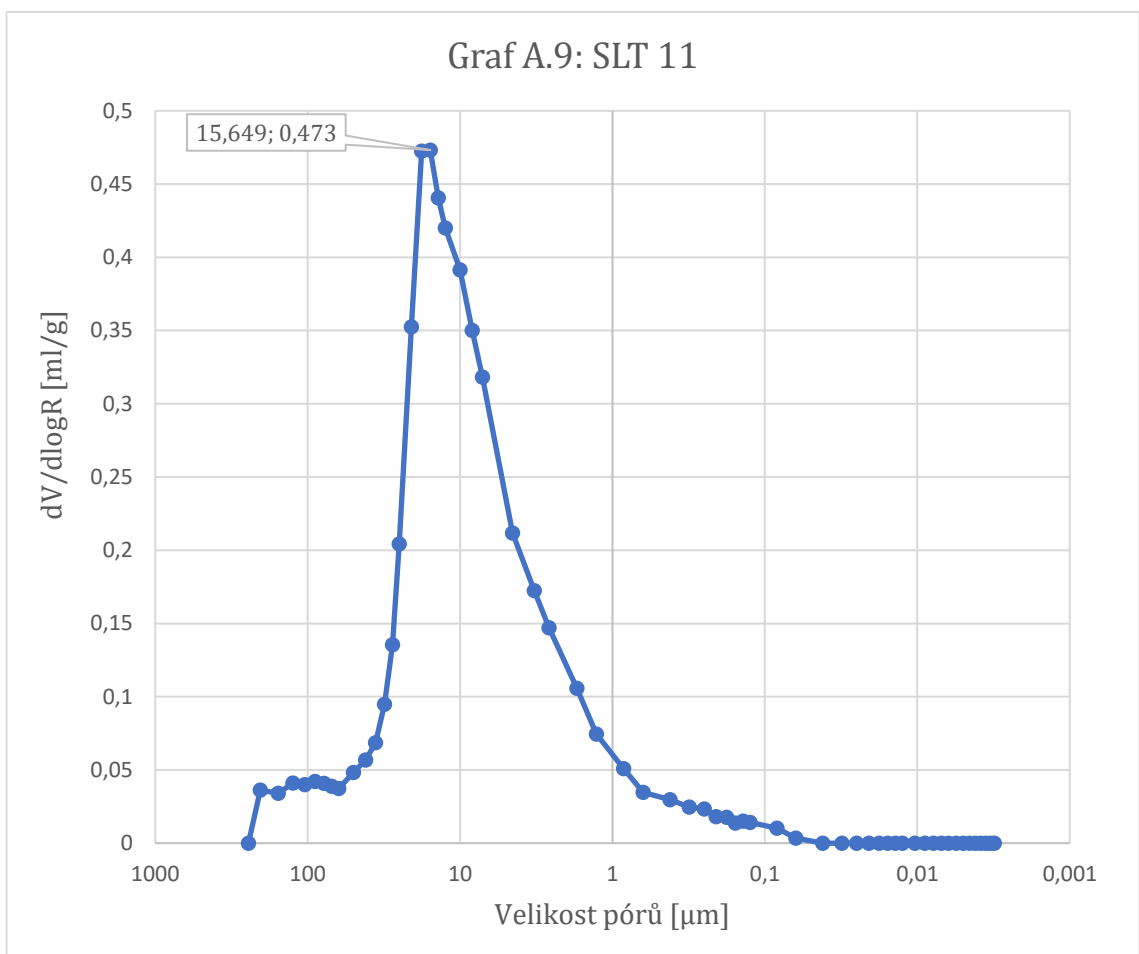
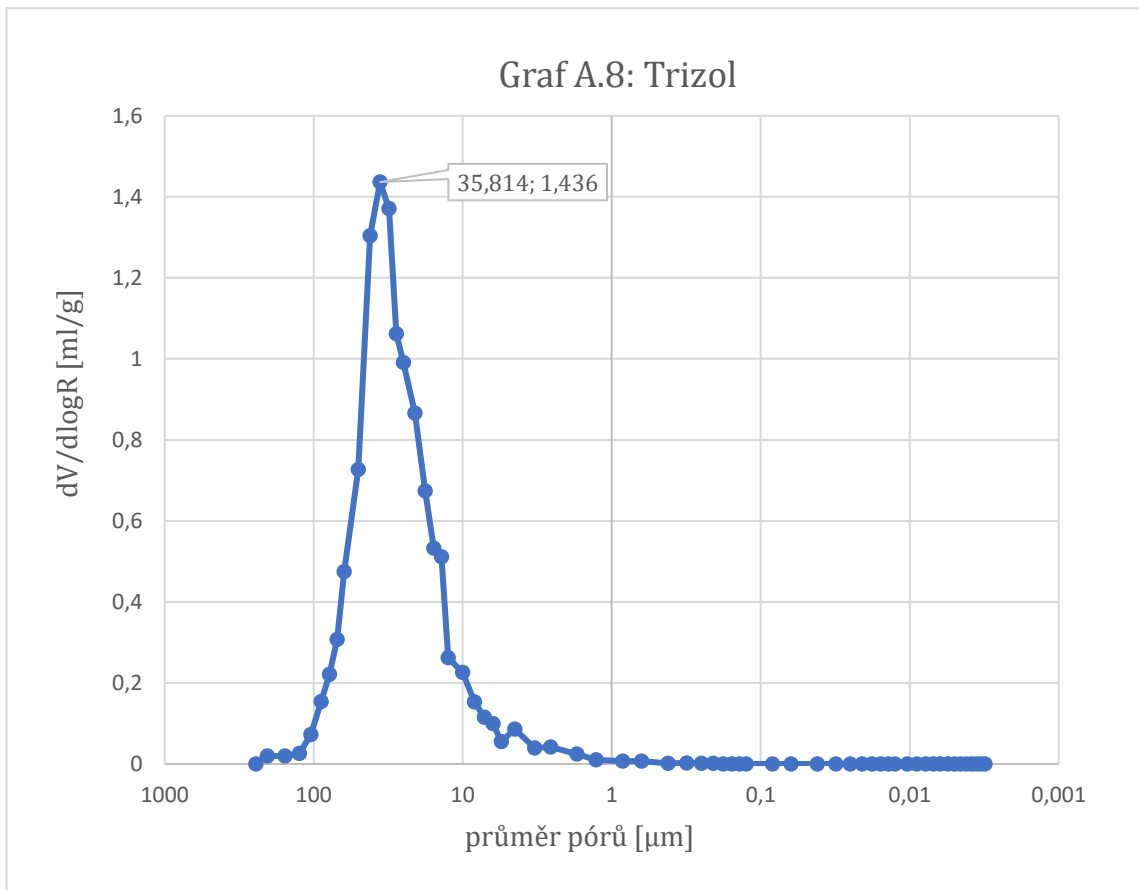


Graf A.6: Směs xonolitu a tobermoritu

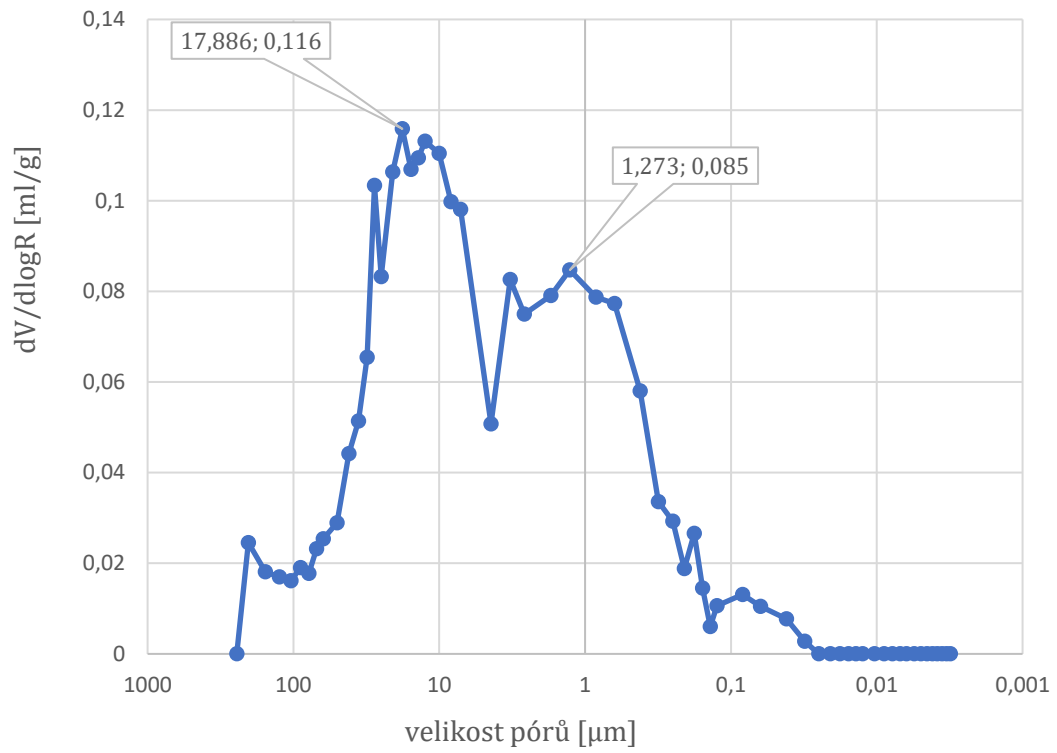


Graf A.7: Porotherm

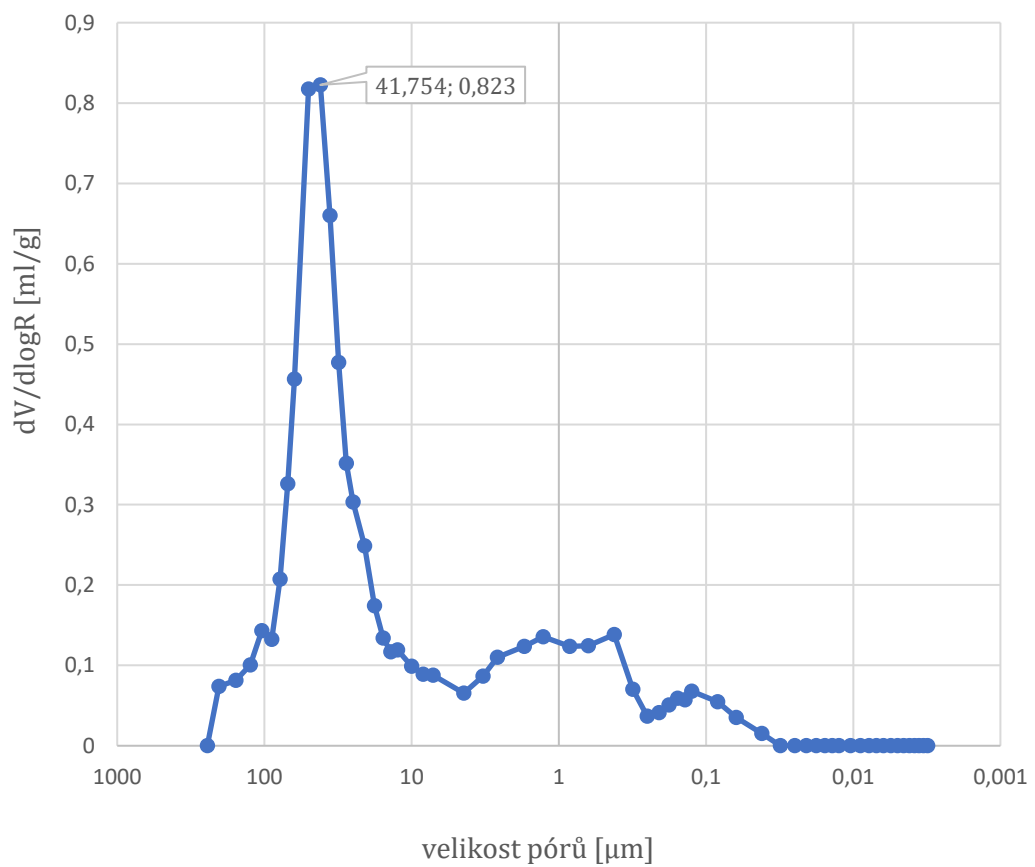




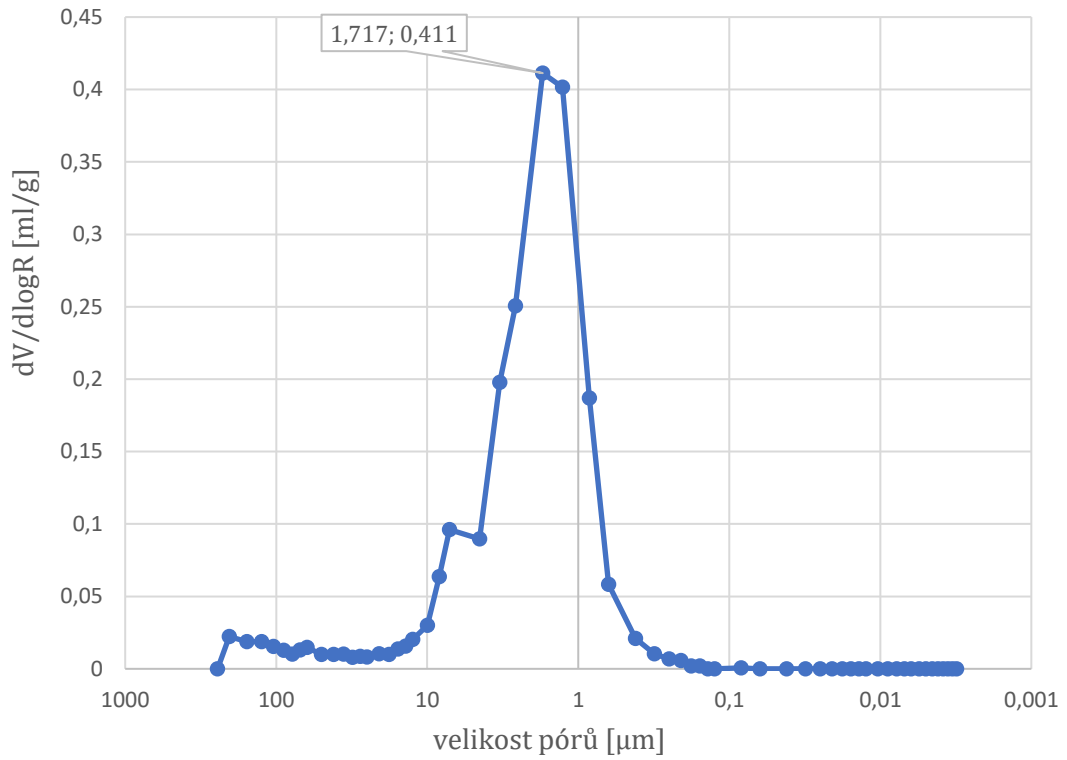
Graf A.10: SK-UL (1)



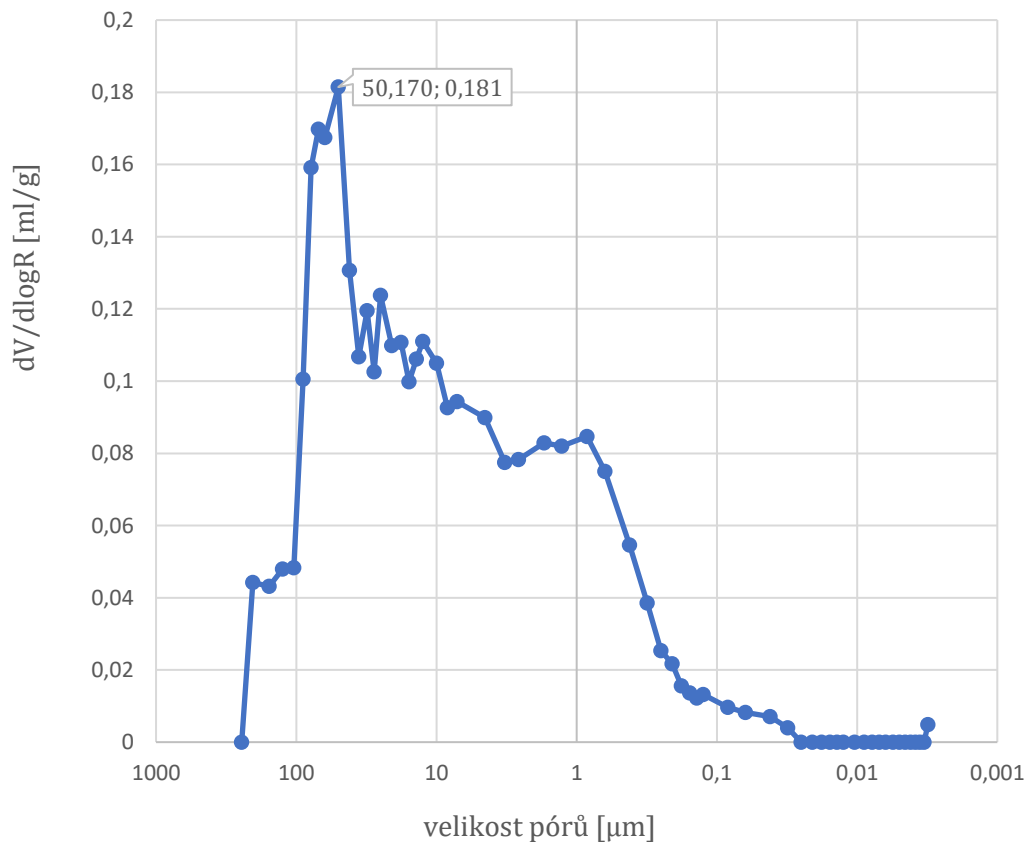
Graf A.11: Pěnošamot



Graf A.12: SK-UL (2)



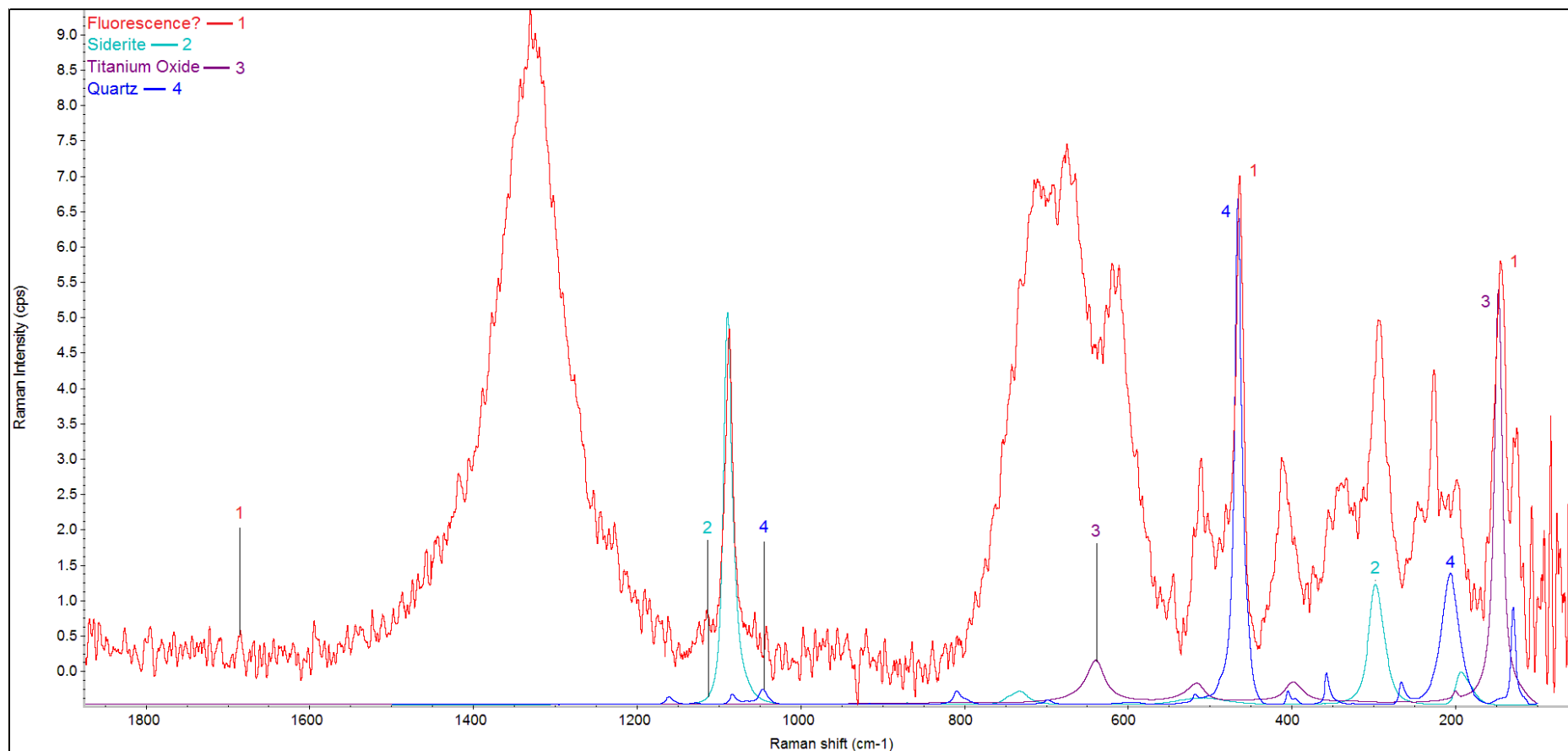
Graf A.13: Siltep 11N



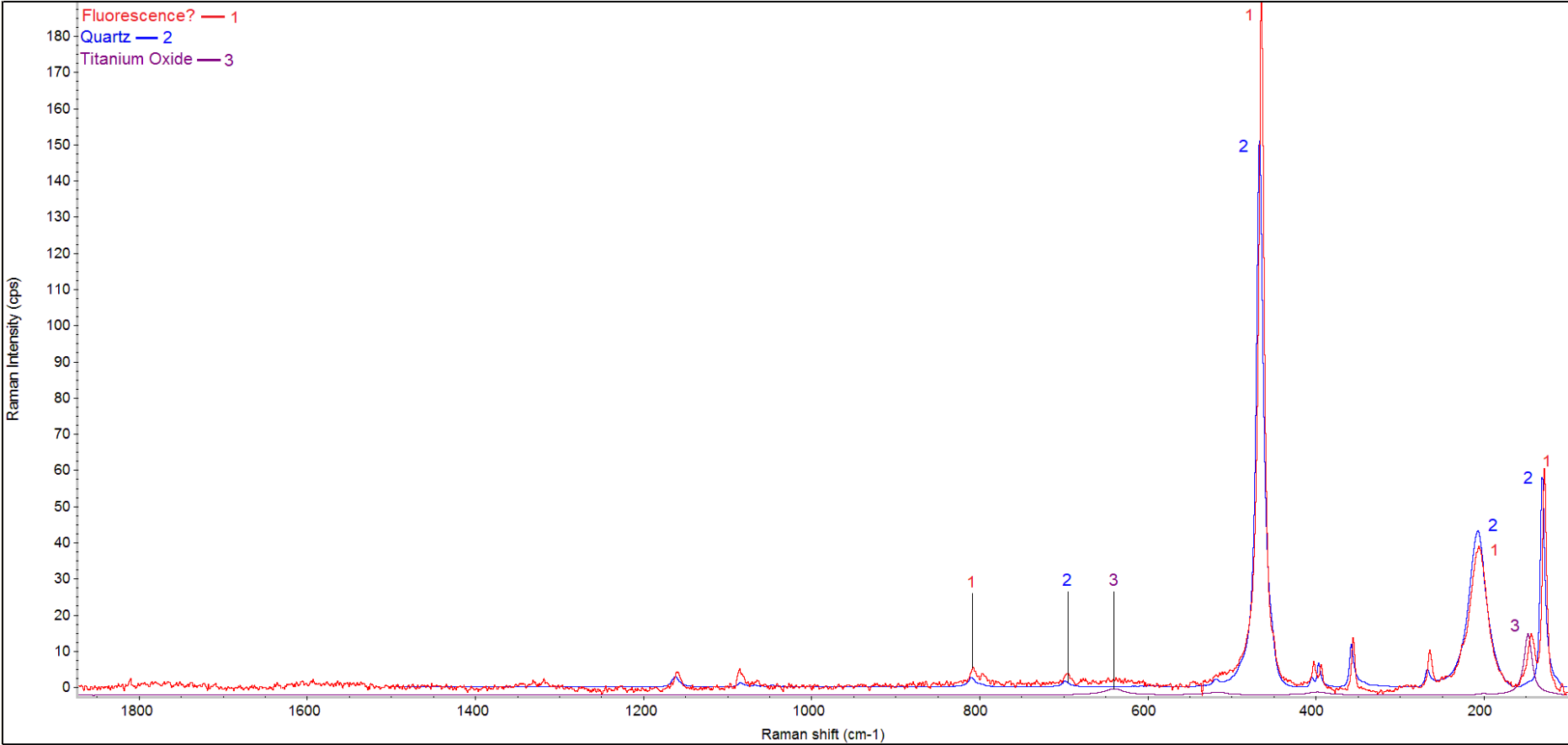
Příloha B

Příloha B obsahuje dva grafy z Ramanovy spektroskopie pro dva vzorky – hurdis a cihlu Porotherm. Jedná se o závislost intenzity Ramanova spektra na vlnóčtu.

Graf B.1: Ramanova spektroskopie - hurdis



Graf B.2: Ramanova spektroskopie - Porotherm



Příloha CD

Příloha CD obsahuje disk CD-ROM se souborem *Čížek_Jan_Bakalářská_práce.pdf*. Jedná se o elektronickou verzi této práce. Disk se nachází na pravé straně desek práce.