



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

VYUŽITÍ METODY KAPACITNÍ DEIONIZACE PRO ÚPRAVU VODY

USE OF CAPACITIVE DEIONIZATION METHOD FOR WATER TREATMENT

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Martina Švábová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Martina Repková, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1535/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí
Studentka: **Bc. Martina Švábová**
Studijní program: Chemie a technologie ochrany životního prostředí
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí
Vedoucí práce: **Mgr. Martina Repková, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Využití metody kapacitní deionizace pro úpravu vody

Zadání diplomové práce:

1. Zpracování literární rešerše na téma kapacitní deionizace a její využití pro úpravu vody.
2. Na základě literární rešerše provedení měření vybraných ukazatelů na poloprovozní kapacitní deionizační jednotce při úpravě vody.
3. Analýza a vyhodnocení dat, interpretace výsledků.
4. Shmutí dosažených výsledků.

Termín odevzdání diplomové práce: 28.5.2021:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Martina Švábová
student(ka)

Mgr. Martina Repková, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Technologie kapacitní deionizace získaly v posledních letech výraznou pozornost. Rozvoj a dostupnost nejrůznějších materiálů umožnily nárůst výzkumu týkající se elektrosorpce, což kapacitní deionizaci činí stále atraktivnější. Tato technologie má širokou škálu uplatnění, z nichž jsme se v experimentální části této práce zaměřily na změkčování, odsolování a selektivní odstraňování. Teoretická část je věnována problematice fungování kapacitní deionizace, materiálu elektrod a především konkrétní aplikaci. Odsolování vody je velkým tématem, s ohledem na celosvětový nedostatek pitné vody a možnosti použití kapacitní deionizace jako konkurenční metody konvenčním metodám odsolování. Změkčování a selektivní odstraňování iontů může naopak činit každodenní problémy jak při úpravě vody na vodu pitnou nebo předúpravu průmyslových vod, tak i při čištění odpadních vod. V této diplomové práci bylo prokázáno, že metodu kapacitní deionizace lze použít pro řešení všech uvedených problémů. Přestože kapacitní deionizace není zatím v České republice běžně komerčně dostupnou technologií, v budoucnu lze předpokládat její čím dál častější využití.

KLÍČOVÁ SLOVA

kapacitní deionizace, úprava vody, změkčování vody, odsolování vody, odstranění dusičnanů

ABSTRACT

Capacitive deionization technologies have gained significant attention in recent years. The development and availability of a variety of materials have enabled the growth of research on electrosorption, which makes capacitive deionization increasingly attractive. This technology has a wide range of applications, such as softening, desalination and selective removal, each of which has been the focus of the experimental part of this work. The theoretical part is devoted to the issue of functioning of capacitive deionization, electrode material and especially the specific application. Water desalination is a major issue, given the global shortage of drinking water and the possibility of using capacitive deionization as a competitive method to conventional desalination methods. Conversely, softening and selective removal of ions can pose everyday problems both in the treatment of drinking water or pre-treatment of industrial water and in the treatment of wastewater. In this diploma thesis, it was proved that the method of capacitive deionization can be used to solve all the above problems. Although capacitive deionization is not a commercially available technology in the Czech Republic yet, it can be expected to be used more and more in the future.

KEYWORDS

capacitive deionization, water treatment, water softening, water desalination, nitrate removal

ŠVÁBOVÁ, Martina. *Využití metody kapacitní deionizace pro úpravu vody*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131419>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Martina Repková.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych zde upřímně poděkovala vedoucí této diplomové práce, paní Mgr. Martině Repkové Ph.D., za vstřícný přístup, trpělivost, cenné rady a čas, který mi věnovala v průběhu řešení celé diplomové práce. Dále děkuji Bc. Vojtěchu Jaškovi za jeho cenné rady a připomínky. V neposlední řadě bych ráda poděkovala firmě ASIO s.r.o. za zapůjčení poloprovozní jednotky kapacitní deionizace pro experimentální část této práce.

OBSAH

1	ÚVOD.....	9
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	10
2.1	Úprava vody.....	10
2.2	Anorganické látky ve vodách.....	10
2.2.1	Vápník a hořčík.....	11
2.2.2	Chloridy.....	12
2.2.3	Dusičnany.....	12
2.2.4	Legislativní požadavky.....	13
2.3	Princip kapacitní deionizace.....	13
2.3.1	Elektrochemické děje na elektrodách.....	14
2.3.1.1	Nefaradaické děje.....	15
2.3.1.2	Faradaické reakce.....	16
2.3.2	Geometrie uspořádání.....	16
2.3.3	Modifikace metody.....	17
2.4	Materiál elektrod.....	18
2.4.1	Aktivní uhlí.....	19
2.4.2	Uhlíkové aerogely.....	20
2.4.3	Uhlík odvozený od karbidu.....	20
2.4.4	Uhlíkové nanotrubičky.....	20
2.4.5	Grafen.....	21
2.5	Aplikace metody.....	21
2.5.1	Odsolování vody.....	22
2.5.2	Změkčování vody.....	23
2.5.3	Selektivní odstranění iontů.....	25
2.5.3.1	Vybrané těžké kovy.....	25
2.5.3.2	Fosforečnany a dusičnany.....	29
2.5.4	Odstranění organického znečištění.....	30
2.5.5	Dezinfekce vody.....	31
2.5.6	Získávání energie.....	31
2.6	Kombinace s jinými technologiemi.....	32
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	34
3.1	Použité chemikálie, přístroje a pomůcky.....	34

3.2	Charakterizace poloprovozní jednotky kapacitní deionizace.....	34
3.2.1	Elektroda.....	34
3.2.2	Popis funkce poloprovozu.....	35
3.3	Výběr a nastavení elektrody.....	36
3.3.1	Výběr pracovní elektrody.....	36
3.3.2	Nastavení cyklu.....	36
3.3.3	Proplach elektrody.....	37
3.4	Snižování koncentrace vápníku a hořčíku ve vodě.....	37
3.4.1	Pracovní roztoky.....	37
3.4.1.1	Pracovní roztok Ca, c(Ca) ~150 mg/l.....	37
3.4.1.2	Pracovní roztok Mg, c(Mg) ~50 mg/l.....	37
3.4.1.3	Pracovní roztok Ca+Mg, c(Ca) ~ 125 mg/l , c(Mg) ~ 25 mg/l.....	38
3.4.2	Snižování vápníku.....	38
3.4.3	Snižování hořčíku.....	38
3.4.4	Snižování tvrdosti.....	38
3.5	Stanovení vápníku a hořčíku.....	38
3.5.1	Činidla.....	38
3.5.2	Standardizace odměrného roztoku Chelatonu 3.....	39
3.5.3	Stanovení vápníku odměnou metodou se směsí metalochromních indikátorů.....	39
3.5.4	Stanovení hořčíku diferenční metodou.....	40
3.5.5	Stanovení vápníku a hořčíku volumetricky s indikátorem v pevném stavu.....	40
3.6	Snižování a stanovení koncentrace dusičnanů ve vodě.....	41
3.6.1	Pracovní roztok NH ₄ NO ₃ , c(NH ₄ NO ₃) ~ 150 mg/l.....	41
3.6.2	Snižování dusičnanů.....	41
3.6.3	Stanovení dusičnanů.....	41
3.7	Snižování a stanovení koncentrace chloridů ve vodě.....	41
3.7.1	Pracovní roztok Cl ⁻ , c(Cl ⁻) ~ 250 mg/l.....	41
3.7.2	Činidla.....	41
3.7.3	Snižování chloridů.....	42
3.7.4	Stanovení chloridů odměrným argentometrickým stanovením podle Mohra....	42
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	43
4.1	Výběr a nastavení elektrody.....	43
4.2	Snižování koncentrace vápníku a hořčíku ve vodě.....	46

4.3	Snižování koncentrace dusičnanů ve vodě.....	52
4.4	Snižování koncentrace chloridů ve vodě.....	54
5	ZÁVĚR.....	57
6	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	58
7	SEZNAM ZKRATEK	65
8	SEZNAM PŘÍLOH	67
9	PŘÍLOHY	68

1 ÚVOD

S neustálým průmyslovým rozvojem společnosti se zvětšuje i lidská populace. S tím je spojena nejen rostoucí poptávka po pitné vodě, ale i zvýšení znečištění vody. Nedostatek sladké vody představuje zásadní celosvětový problém a jednu z největších hrozeb pro lidstvo. Přestože Organizace spojených národů uznává, že každý člověk má právo na čistou vodu a hygienu, zhruba 2,2 miliardy lidí, což odpovídá 29 % lidské populace, stále nemá přístup k zabezpečené pitné vodě. Touto vodou rozumíme pitnou vodu, která se nachází v místě, je k dispozici v případě potřeby, bez fekálií a chemického znečištění. Vedle potřeby pitné vody jsou v současné době kladeny stále vyšší nároky na vody odpadní, ať už na komunální či průmyslové odpadní vody [1].

Tyto potřeby a požadavky na vodu vedou k vývoji nových technologických metod, které by měly uvedené problémy efektivně řešit. Společným cílem současného výzkumu je učinit technologie energeticky účinnější a nákladově efektivnější.

Kapacitní deionizace (CDI) se v průběhu let ukázala jako robustní, energeticky účinná a cenově přijatelná technologie, která má celou řadu uplatnění. Hlavní oblasti aplikace jsou odsolování vody, změkčování vody a selektivní odstraňování iontů. Ačkoli je použití porézních uhlíkových elektrod pro odsolování vody dokumentováno od 60. let, tehdy známé jako „elektrochemická demineralizace“ nebo „elektrosorpční proces pro odsolování vody“, teprve nedávno akademický zájem o tuto technologii exponenciálně vzrostl a společnosti začaly prodávat komerční technologie CDI. V posledním desetiletí došlo k velkému množství inovací. Jedná se především o architektonické inovace, nové materiály elektrod, optimalizace výkonu, ale i některé nové teoretické poznatky [2].

Se všemi svými výhodami jako je šetrnost k životnímu prostředí, nízká spotřeba energie, dobrá efektivita a snadná regenerace elektrod, je kapacitní deionizace slibnou metodou pro řešení výše uvedených problémů při úpravě i čištění vody.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Úprava vody

Pod pojmem úprava vody rozumíme soubor technologických procesů, kterými se mění vlastnosti vody na úroveň požadovanou spotřebitelem. Tyto procesy mohou zahrnovat např. sedimentaci, flotaci, koagulaci, filtraci, adsorpci, iontovou výměnu, oxidaci, biologické reakce, dezinfekci a další. Vybranou agregací těchto metod vzniká souhrnný upravitelský proces, který po doplnění nezbytného technického vybavení tvoří úpravnu vody. Upravovanou vodou pak může být jakákoli voda – podzemní a povrchová voda jako zdroj pitné vody, komunální odpadní voda, průmyslová odpadní voda, brakická voda, mořská voda atd. Kvalita vody musí vyhovovat především způsobu použití. Upravitelský proces použitý v úpravně vody závisí hlavně na zdrojové vodě a cílových parametrech vody upravené. Dalšími faktory, které proces čištění ovlivňují, jsou především vstupní náklady, provozní náklady, spolehlivost provozu, tradice či současná praxe [3,4].

Kapacitní deionizace je poměrně nová metoda, jejímž cílem je být konkurenceschopnou především membránovým procesům. Mezi membránové procesy patří mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace a reverzní osmóza. Někdy se do této skupiny řadí také elektrodialýza. Tyto procesy jsou založeny na schopnosti semipermeabilních membrán zachycovat ve vodě přítomné částice určité velikosti, případně určitého elektrického náboje. Kapacitní deionizace se vyznačuje šetrností k životnímu prostředí, nízkou spotřebou energie, dobrou efektivitou a snadnou regenerací elektrod, a proto se do budoucna čeká její častější využití [4,5].

2.2 Anorganické látky ve vodách

Pro základní látkovou bilanci, rovnici elektroneutality a základní posouzení vody se používá následující dělení anorganických látek pro přírodní a užitkové vody:

- a) převážně jako kationty – vápník, hořčík, sodík, draslík, amoniakální dusík;
- b) převážně jako anionty – hydrogenuhličitan, sírany, chloridy, dusičnany, dusitany, fluoridy, fosforečnany;
- c) převážně v neiontové formě – křemík, bor.

Pro podrobnou interpretaci výsledků a posouzení chemických a biologických vlastností je nezbytný podrobnější rozbor speciace [6].

Celkovou mineralizací se rozumí součet hmotnostních koncentrací (v mg/l) anorganických látek s výjimkou rozpuštěných plynů (CO_2 , N_2 , O_2). Disociace látek obsažených ve vodě přispívá k výraznému nárůstu elektrické vodivosti. Ta se vyjadřuje jako elektrolytická konduktivita a je definována jako převrácená hodnota odporu roztoku v $\text{m}\Omega$ mezi dvěma elektrodami o ploše 1 m^2 , vzdálenými od sebe 1 m (v mS/m). U vod neobsahující větší

množství organických látek je elektrolytická konduktivita mírou koncentrace anorganických elektrolytů. Těmito bývají ve vodách obvykle kationty Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} a anionty HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- . Elektrolytická konduktivita κ je závislá především na látkové koncentraci iontů, ale do jisté míry i na jejich druhu, takže hodnocení koncentrace elektrolytů ve vodě stanovením κ je pouze přibližné [7].

2.2.1 Vápník a hořčík

Vápník a hořčík jsou v přírodě hojně rozšířeny. Do vody se dostávají rozkladem hlinitokřemičitanů vápenatých a hořečnatých. Ve větších koncentracích rozpouštěním vápence, dolomitu, magnezitu, sádrovce a jiných minerálů. Větší obohacení podzemních vod vápníkem a hořčíkem závisí na rozpuštěném CO_2 , který podstatně zvyšuje rozpustnost minerálů na bázi uhličitanů a podporuje zvětrávání hlinitokřemičitanů [6].

V málo a středně mineralizovaných vodách se vápník a hořčík vyskytují převážně jako jednoduché ionty Ca^{2+} a Mg^{2+} . V prostých podzemních a povrchových vodách se pohybuje koncentrace vápníku řádově od desítek až do několik set mg/l a koncentrace hořčíku od jednotek do několika desítek mg/l. V pitných vodách je průměrná koncentrace vápníku asi 50 mg/l a průměrná koncentrace hořčíku asi 10 mg/l (hmotnostní poměr $\text{Ca}:\text{Mg} = 5$, látkový poměr $\text{Ca}:\text{Mg} = 3$). V porovnání s vápníkem je hořčík méně zastoupen v zemské kůře, dochází k jeho sorpci a k výměně iontů při styku vody s některými horninami a jílovými materiály, a také je využíván rostlinami [6].

Ve spojitosti s vápníkem a hořčíkem se v hydrochemii a technologii vody někdy hovoří o tzv. tvrdosti vody. Tento termín však v literatuře není definován jednotně. Vychází buď z hlediska technologického, nebo analytického. Z technologického hlediska patří pod pojem „tvrdost vody“ všechny ionty kovů s vyšším nábojem, které se nepříznivě projevují v provozních vodách. Z analytického hlediska je „tvrdost“ dána součtem koncentrací buď $\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Sr}+\text{Ba}$, nebo jen $\text{Ca}+\text{Mg}$, který je možné stanovit komplexometrickou metodou. Stupeň tvrdosti vody je důležitý pro estetickou přijatelnost pro spotřebitele i pro ekonomická a provozní hlediska [6,8].

Tabulka 1 Rozdělení vod podle stupně tvrdosti [9].

Kategorie vody	Suma $\text{Ca}+\text{Mg}$ [mmol/l]
velmi měkká	<0,70
měkká	0,70-1,25
středně tvrdá	1,26-2,50
tvrdá	2,51-3,75
velmi tvrdá	>3,75

Více než 99% celkového obsahu vápníku v těle se nachází v kostech a v zubech, kde figuruje jako klíčový stavební prvek. Je nutný pro nervosvalovou dráždivost (snižuje ji), správnou

funkci převodního systému myokardu, srdeční svalovou kontraktilitu (stažitelnost), přenos nitrobuněčné informace a pro srážení krve (převádí protrombin na trombin). Nejznámějším projevem nedostatku Ca je osteoporóza a osteomalacie. Mezi další problémy z nedostatečného příjmu patří ledvinové kameny, hypertenze, inzulínová rezistence a mnoho dalších. Hořčík hraje důležitou roli jako kofaktor a aktivátor pro přibližně 350 enzymatických reakcí včetně glykolýzy, metabolismu ATP, transportu prvků (např. Na, K a Ca) přes membrány, syntézy proteinů a nukleových kyselin, svalové kontrakci atd. Nedostatek hořčíku zvyšuje u člověka riziko různých patologických stavů jako jsou cévní spasmy, hypertenze, srdeční arytmie, arterioskleróza, akutní infarkt myokardu, snížená citlivost na inzulín a osteoporóza [10,11].

2.2.2 Chloridy

Chloridy jsou nejběžněji se vyskytující formou chloru ve vodách a jsou chemicky i biologicky stabilní. Základní druhy hornin a půd obsahují průměrně 10 mg až 500 mg chloridů v 1 kg. Jejich zvětráváním a vyluhováním přecházejí chloridy do vody. Člověk vylučuje močí asi 9 g chloridů denně a ty pak přecházejí do splaškových vod. Velké koncentrace chloridů lze také nalézt v zemědělských odpadech z živočišné výroby. Významným zdrojem chloridů jsou posypové soli. Spolu s hydrogenuhlíčitany, sírany a dusičnany patří chloridy mezi základní anionty vyskytující se v přírodních i užitkových vodách. V prostých podzemních a povrchových vodách dosahuje koncentrace chloridů obvykle jednotek až desítek mg/l, avšak v minerálních vodách až i několik tisíc mg/l. Ve vodách jsou chloridy chemicky i biochemicky stabilní [6,12].

Chloridy jsou hygienicky nezávadné, ale při vyšších koncentracích ovlivňují chuť vody. Prahová koncentrace chuti závisí na přítomných kationtech. Z tohoto důvodu nejsou navrženy žádné směrné hodnoty pro pitnou vodu v závislosti na zdraví, ale pouze na chuti vody [6,8].

2.2.3 Dusičnany

Dusičnany patří mezi čtyři hlavní anionty vod. Vyskytují se ve všech druzích vod, ovšem v různé koncentraci, a to, od desetin až jednotek mg/l ve srážkových vodách a jednotek až desítek mg/l v podzemních a povrchových vodách, až po stovky mg/l v některých odpadních průmyslových vodách. V minerálech jsou dusičnany obsaženy jen velmi zřídka. Vznikají hlavně sekundárně při nitrifikaci amoniakálního dusíku a jsou konečným stupněm rozkladu dusíkatých organických látek v oxickém prostředí. Hnojiva ze zemědělsky obhospodařované půdy jsou dalším zdrojem dusičnanů. Koncentrace dusičnanů v povrchových vodách se mohou rychle měnit v důsledku odtoků hnojiv, absorpce fytoplanktonem nebo působením denitrifikačních bakterií. V podzemních vodách se změny projevují pomaleji [6,8,12].

Dusičnany jsou samy o sobě málo škodlivé. Mohou však škodit nepřímo tím, že se v gastrointestinálním traktu mohou redukovat bakteriální činností na toxičtější dusitany.

Ty následně reagují s hemoglobinem za vzniku methemoglobinu, který nemá schopnost přenášet kyslík. To je nebezpečné především pro kojence do 3 měsíců věku [6,8].

2.2.4 Legislativní požadavky

Vápník i hořčík jsou pro lidské zdraví nezbytné. Nedostatečný příjem kteréhokoliv z nich může poškodit zdraví. Doporučené denní dávky každého prvku byly stanoveny na národní a mezinárodní úrovni. Naopak dusičnany ve vodě mohou být škodlivé a chloridy mohou negativně ovlivňovat jakost vod. V České republice jsou hygienické požadavky na pitnou vodu stanoveny ve Vyhlášce č. 70/2018 Sb. O vypouštění odpadních vod do vod podzemních nebo povrchových rozhoduje vodohospodářský úřad. Přímé vypouštění OV do podzemních vod není povoleno. Při povolování vypouštění OV do povrchových vod se příslušný orgán řídí Nařízením vlády č. 401/2015 Sb. Povolené množství a kvalitu průmyslových vod vypouštěných do veřejných kanalizací stanovuje její správce v kanalizačním řádu [11].

Tabulka 2 Vybrané chemické ukazatele pitné vody a jejich hygienické limity [13].

Ukazatel	Jednotka	Limit	Typ limitu
Ca	mg/l	30	MH
		40-80	DH
Mg	mg/l	10	MH
		20-30	DH
Ca+Mg	mmol/l	2-3,5	DH
Cl ⁻	mg/l	100	MH
NO ₃ ⁻	mg/l	50	NMH

Použité zkratky:

MH – mezní hodnota

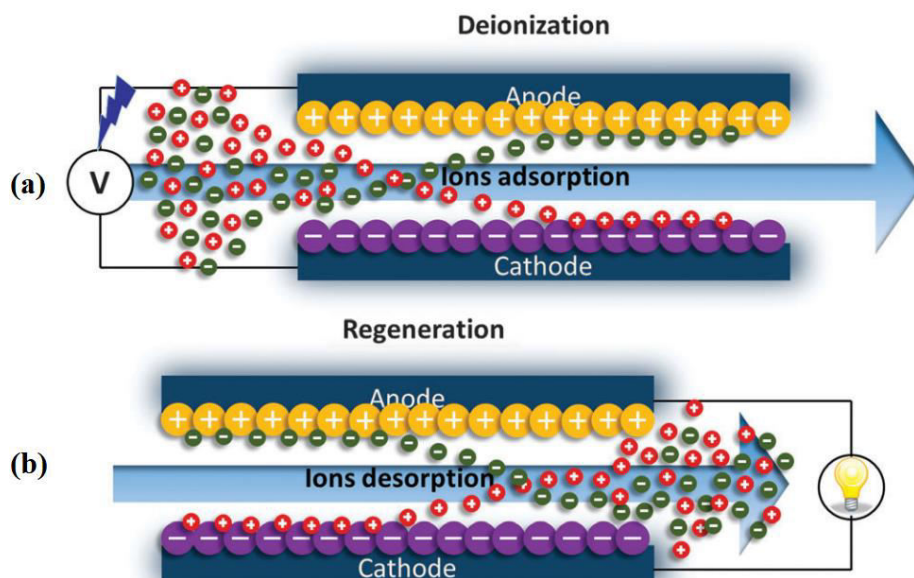
NMH – nejvyšší mezní hodnota

DH – doporučená hodnota podle § 3 odst. 1 zákona č. 258/2000 Sb., o ochraně veřejného zdraví a o změně některých souvisejících zákonů, ve znění pozdějších předpisů.

2.3 Princip kapacitní deionizace

Kapacitní deionizace je elektrochemická metoda založená na sorpci iontů na vysoce porézní elektrody. Tyto elektrody jsou opačně nabitě a v roztoku vzniká elektrické pole, které způsobuje migraci iontů směrem k elektrodám. Anionty jsou přitahovány ke kladně nabitě elektrodě a kationty k záporně nabitě elektrodě. Tyto ionty jsou na elektrodě zadrženy vlivem vzniku elektrické dvojvrstvy a vzniká tak proud s nižší koncentrací solí. Tento děj je schematicky zobrazen na obrázku 1(a). Po nějaké době dojde k vyčerpání všech přístupných pórů a je dosaženo maximální elektrosorpční kapacity elektrod. Ta je silně závislá na struktuře

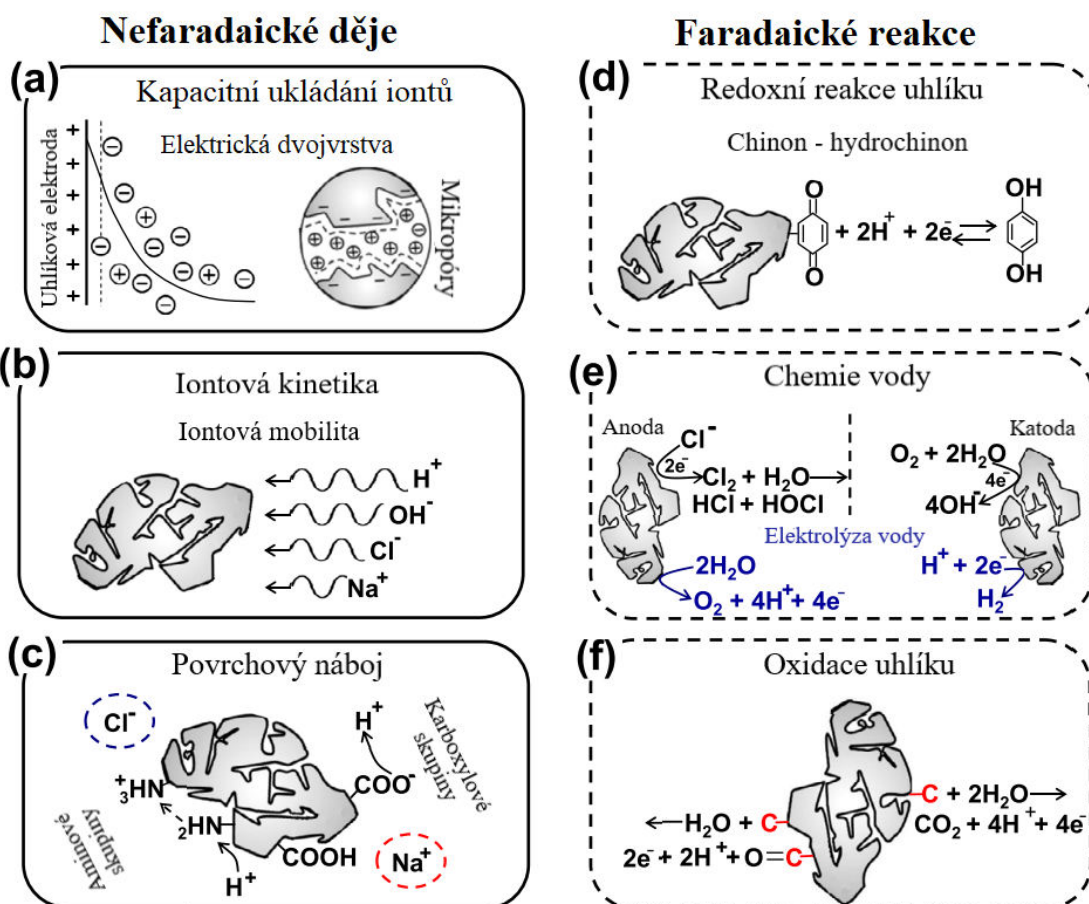
pórů materiálu elektrod. Elektrody jsou regenerovány desorpcí iontů buď snížením napětí nebo změnou polaritý elektrod. Při tomto kroku jsou ionty uvolňovány zpět do roztoku a vzniká tak proud s vyšší koncentrací solí, což je znázorněno na obrázku 1(b). Elektrody tak získávají svoji počáteční kapacitu. V ideálním případě, bez přítomnosti chemických reakcí, je tento proces čistě fyzikální povahy [2,5,14].



Obrázek 1 Schematické zobrazení kapacitní deionizace. Na obrázku (a) je znázorněna deionizace vody způsobena sorpcí procházejících iontů na elektrody. Na obrázku (b) potom regenerace elektrod desorpcí iontů zpět do roztoku [15].

2.3.1 Elektrochemické děje na elektrodách

Během procesu kapacitní deionizace hraje roli řada důležitých procesů. Jejich význam závisí na aplikovaném napětí, materiálu elektrod, obsahu kyslíku ve vodě a na hodnotě pH. Některé z těchto procesů jsou základním kamenem této metody, jiné jsou nežádoucí a je nutné jejich účinky minimalizovat. Mohou totiž vést ke snižování účinnosti, z dlouhodobého hlediska dokonce ke ztrátě výkonu. Obecně lze tyto procesy rozdělit do dvou skupin: nefaradaické procesy a faradaické procesy. Jejich další rozdělení a schematické zobrazení je uvedeno na obrázku 2. Hlavní rozdíl je v tom, že v druhé skupině se elektrony účastní elektrochemických reakcí a dochází tak k současné oxidaci a redukci na povrchu elektrody [2].



Obrázek 2 Elektrochemické děje probíhající na elektrodách: Efekty (a-c) jako nefaradaické děje, reakce (d-f) jako faradaické. Převzato z [2].

2.3.1.1 Nefaradaické děje

Jádrem procesu je ukládání iontů v pórech elektrody, které je založeno na principu elektrické dvojvrstvy. Elektrická dvojvrstva se skládá ze Sternovy vrstvy a difúzní vrstvy. Sternova vrstva je tenká vrstva mezi povrchem uhlíkové elektrody a difúzní vrstvou, která funguje jako kondenzátor, který lze nabíjet a vybíjet. Tloušťka Sternovy vrstvy odpovídá hydratovanému poloměru iontu a adsorbované protionty stíní část náboje nabitého povrchu. V difúzní vrstvě zůstávají ionty difúzně distribuovány a kompenzují zbylý náboj. Po aplikaci napětí jsou ionty zachyceny elektrostaticky a kapacitně uloženy v difúzní vrstvě. Dalším z těchto efektů je iontová kinetika, která odkazuje na rozdíl v mobilitě různých iontů. Při úpravě reálné vody je v roztoku přítomno současně mnoho různých druhů iontů (chloridy, dusičnany, sírany, sodné a vápenné ionty a mnoho dalších). Jejich adsorpční rychlost se výrazně mění během procesu transportu iontů z makropórů před mezopóry až do mikropór. Tento efekt lze pozitivně využít k selektivnímu odstraňování různých iontů. Mezi nefaradaické děje patří i přítomnost různě nabitých funkčních skupin na fázovém rozhraní elektroda/elektrolyt. Jedná se zejména o karboxylové (negativní náboj) a aminové skupiny

(pozitivní náboj). Pokud existují tyto dvě skupiny současně, materiál bude amfoterní, což znamená, že jeho výsledný náboj bude závislý na hodnotě místního pH. Tento děj vede k adsorpci H^+/OH^- a kolísání pH v průtokovém kanálu [2].

2.3.1.2 Faradaické reakce

Redoxní reakce uhlíku odrážejí skutečnost, že určité skupiny uhlíku na povrchu elektrody jsou schopné měnit svůj redoxní stav při současném zachování elektro-neutrality na fázovém rozhraní. Mezi ně nejčastěji patří interkonverze chinonu na hydrochinon. Tyto reakce mohou přispět ke kolísání pH a k ukládání náboje bez adsorpce iontů. Pojem chemie vody označuje všechny procesy, při nichž ve vodě se vyskytující složky (H_2O , H^+ , OH^- , Cl^- , rozpuštěný kyslík) a sekundární produkty (např. H_2O_2 , Cl_2 , $HClO$), reagují s povrchem elektrody. Mezi běžné redoxní procesy patří elektrolyza vody, katodická redukce rozpuštěného kyslíku, katodická redukce H_2O_2 , anodická oxidace Cl^- , hydrolyza Cl_2 , které jsou popsány v následujících rovnicích [2,16].

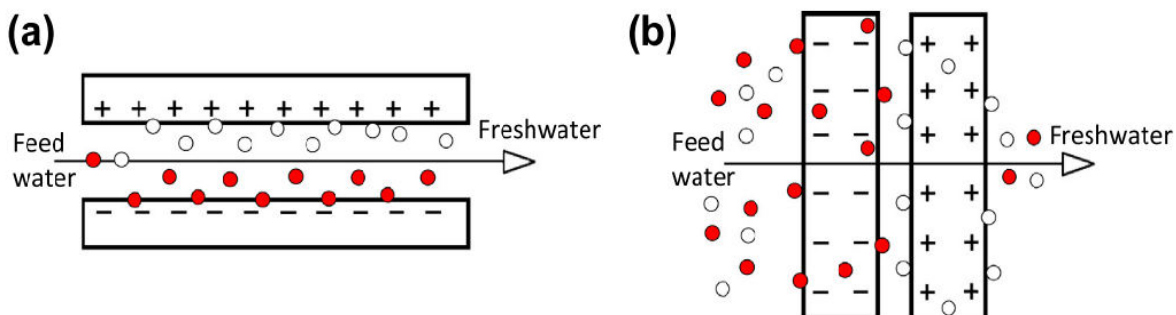


Vzhledem k velké pravděpodobnosti výskytu mají tyto reakce v celém procesu velký význam. Dále je jednou z nejdůležitějších anodických faradaických reakcí celého systému oxidace uhlíku, protože tato reakce má negativní dopad na výkon, stabilitu a životnost elektrody. I přes problémy, které faradaické reakce způsobují, mohou přispívat i ke zvýšení výkonu a/nebo mohou přispět k dosažení multifunkčnosti CDI (současné odsolování a dezinfekce/degradace) [2,16].

2.3.2 Geometrie uspořádání

Většina experimentálních prací využívá design se dvěma rovnoběžně umístěnými elektrodami, mezi nimiž je ponechána mezera, kterou protéká upravovaná voda. Tento design je klasickou geometrií CDI a nejčastěji je nazýván jako průtokový, „flow-by“, a je zobrazen na obrázku 3(a). Další možností jsou průtokové elektrody, „flow-through“. Tato geometrie je znázorněna na obrázku 3(b). Zde jsou statické elektrody nahrazeny průtokovými

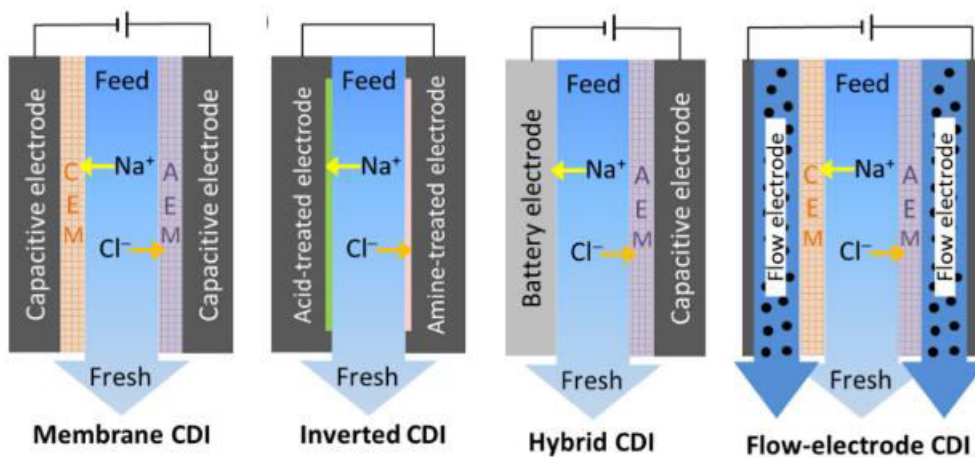
elektrodami složenými ze suspenze uhlíkových částic v elektrolytu soli. Nejčastějším elektrolytem bývá chlorid sodný do koncentrace 0,5M. Nejstabilnější výkon nastává, když je iontová síla dávkované vody co nejvíce podobná iontové síle elektrolytu v průtokové elektrodě [2,17].



Obrázek 3 Schematické zobrazení nejčastější geometrie CDI cel. (a) "flow-by" CDI design, (b) "flow-through" CDI [2].

2.3.3 Modifikace metody

S rozvojem této metody přichází i celá řada jejích modifikací. Mezi hlavní a doposud nejvíce zkoumané modifikace patří membránová CDI (MCDI), obrácená CDI (i-CDI), hybridní CDI (HCDI) a průtoková CDI (FCDI). Schéma všech těchto metod je uvedeno na obrázku 4. Stejně jako u klasické CDI, dochází k odstranění iontů u MCDI, i-CDI a FCDI na základě nefaradaických dějů. U HCDI se využívá faradaického procesu – reverzibilní redoxní reakce [5,18].



Obrázek 4 Schematické zobrazení modifikovaných metod CDI. Zleva membránová kapacitní deionizace, obrácená kapacitní deionizace, hybridní kapacitní deionizace a kapacitní deionizace s průtokovými elektrodami. Převzato z [18].

Membránová kapacitní deionizace, označovaná jako MCDI, pracuje na stejném principu jako klasická CDI. V této metodě jsou však přidány iontově selektivní membrány, které omezují

zpětnou sorpci koiontů (ionty stejné polaroty jako elektroda) při fázi regenerace. Tím zlepšují adsorpční kapacitu elektrod po regeneraci. Ionově selektivní membrány také brání pronikání rozpuštěného kyslíku, což vede ke zmírnění degradace uhlíkové elektrody. Na povrchu katody je umístěna katexová membrána a na povrchu anody membrána fungující na principu anexu [2,19–21].

V invertní CDI dochází k odstranění iontů na základě povrchového náboje elektrody bez přivedení externího zdroje energie. Napětí se zde aplikuje až k desorpci iontů. Anoda získává záporný povrchový náboj v důsledku tvorby- COO^- skupin z disociace -COOH skupin. Katoda disponuje povrchovým nábojem $-\text{NH}_3^+$ skupiny vznikající protonací $-\text{NH}_2$ skupiny. Systém i-CDI může vést k významnému zlepšení stability systému pro dlouhodobý provoz CDI díky zmírnění problémů s oxidací anody [18,22].

Systém HCDI se obecně skládá z faradaické elektrody pro adsorpci/desorpci kationtů a kapacitní elektrody pro adsorpci/desorpci aniontů. Ionty jsou zde zachyceny pomocí chemických vazeb namísto elektrické dvojvrstvy. Typickým zástupcem faradaické elektrody je oktadekaoxidtetrasodno-tetramanganito-pentamanganicitý (pyroluzit) ($\text{Na}_4\text{Mn}_4\text{Mn}_5\text{O}_{18}$), dalším například difosforečnanželeznato-sodný ($\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$). HCDI prokázala téměř dvojnásobnou sorpční kapacitu v porovnání s klasickou CDI. Kromě toho bylo zjištěno, že systém odstraňuje ionty s velkou rychlostí a je velice stabilní [18,23].

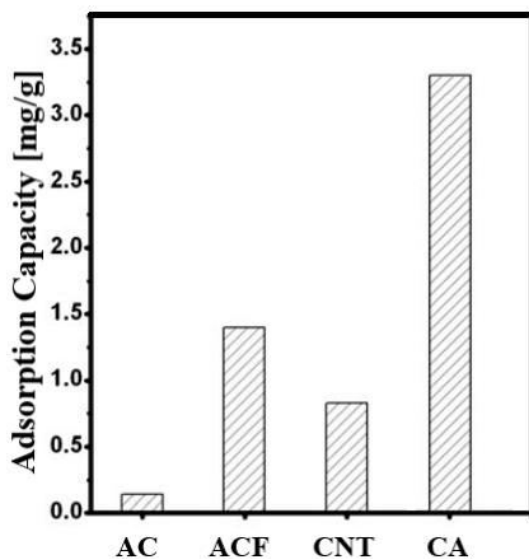
Systém FCDI je kombinací geometrie flow-through a systému MCDI. Hlavní výhodou tohoto systému je možnost kontinuálního odstraňování iontů a stabilní produkce odsolené vody, protože regenerace elektrod může nastat až za samotnou celou. Je také vhodnější pro vody s vyšší salinitou, díky nekonečné iontové adsorpční kapacitě průtokové elektrody. Jedním z omezení FCDI je špatná konduktivita průtokových elektrod v důsledku diskontinuální sítě uhlíkových částic. Tato vodivost je o mnoho řádů nižší než u vodivosti dosažené statickými elektrodami. Transport náboje přes elektrodu je tedy hlavním problémem technologie FCDI. To omezuje dosažitelnou rychlost odstraňování solí a energetickou účinnost [18,24,25].

2.4 Materiál elektrod

Nejčastěji využívané elektrody jsou z materiálu na bázi uhlíku. Používají se různé formy uhlíku, včetně jeho alotropů a kompozitů. Nejčastěji se jedná o aktivní uhlí, uhlíkový aerogel, uhlíkové nanotrubičky, uhlík odvozený od karbidu, grafen, uhlíkovou tkaninu. V následujících bodech jsou shrnuty klíčové parametry a jejich význam pro výběr vhodného materiálu elektrod:

- specifický povrch,
- velikost a distribuce pórů,
- konduktivita,
- stabilita,
- náklady [2,26].

Jedním z nejdůležitějších parametrů je specifický povrch materiálu. Ten je nutný k poskytnutí prostoru pro adsorpci iontů na povrch elektrody. Ne celá plocha povrchu vypočítaná experimentálními metodami musí být však přístupná pro ionty. Velikost pórů a jejich distribuce je důležitá pro selektivní odstraňování iontů. Póry menší, než cílové ionty přispějí k celkovému povrchu, ale nebudou účinné pro odstranění těchto iontů. Vyšší vodivost nebo nižší hodnoty odporu vedou k rychlejšímu přenosu náboje, a tím k rychlejší adsorpci a desorpci. Elektroda musí být také stabilní v rozsahu aplikovaného napětí vůči okolním chemickým reakcím. V neposlední řadě je nutné brát v úvahu náklady spojené s výrobou těchto elektrod [2,26].



Obrázek 5 Graf adsorpčních kapacit vybraných materiálů elektrod. Zleva AC (aktivní uhlí), ACF (uhlíková vlákna), CNT (uhlíkové nanotrubic), CA (uhlíkové aerogely). Test byl proveden při stejných podmínkách. Převzato z [27].

2.4.1 Aktivní uhlí

AC v dnešní době patří mezi velice používané materiály v celé řadě odvětví. Při úpravě vody je jeho role nepostradatelná. Kombinace velkého povrchu a nízkých nákladů na výrobu činí tento materiál velice cenným. Rozmanitost výchozích materiálů a podmínek syntézy se promítá do výsledných vlastností AC. To obvykle vede k široké škále distribuce pórů. Rozdělení pórů podle velikosti dle IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) je následující:

- makropóry > 50 nm
- mezopóry 2-50 nm
- mikropóry < 2 nm [2].

Lze také provádět různé povrchové úpravy, které mohou výsledné vlastnosti AC ještě vylepšit. V práci od Zou a kol. [28] byly porovnány vlastnosti čistého aktivního uhlí s modifikací KOH a TiO₂. V případě KOH se jednalo o zavedení hydrofilních povrchových skupin do hydrofobního AC. Specifický povrch a průměrná velikost pórů se však příliš nezměnily. S povlakem z TiO₂ měl výsledný materiál mírně nižší specifický povrch i průměrnou velikost pórů, což je patrné z tabulky 3. V obou případech však došlo ke zvýšení elektrosorpční kapacity, v případě KOH o 5%, u TiO₂ o 10%. U těchto modifikací bylo zlepšení vysvětleno hydrofilnější povahou materiálu, což vedlo k lepšímu smáčení elektrod [28].

Tabulka 3 Informace o specifickém povrchu a průměrné velikosti pórů aktivovaného uhlí před a po modifikaci [28].

Materiál	Specifický povrch [m²/g]	Průměrná velikost pórů [nm]
AC	932,4	4,20
AC s KOH	889,1	4,19
AC s TiO₂	821,3	4,07

2.4.2 Uhlíkové aerogely

Aerogely jsou vysoce porézní látky vyrobené z kapalného gelu odpařením kapalné složky za nadkritické teploty a tlaku. Střední hodnota specifického povrchu se pohybuje nejčastěji v interval 400-1100 m²/g a dobrou elektrickou vodivost, 25-100 S/cm. Především tyto vlastnosti vedou k velice dobré elektrosorpční kapacitě. Struktura a vlastnosti uhlíkových aerogelů (CAs) závisí na podmínkách syntézy, teplotě pyrolýzy a procesu aktivace [29,30].

2.4.3 Uhlík odvozený od karbidu

Jedná se o uhlíkový materiál odvozený od prekurzorů karbidů, které se transformují na čistý uhlík. K tomu se nejčastěji využívají fyzikální (tepelný rozklad) nebo chemické metody (halogenoční procesy). Právě u halogenovaných karbidů je možná vysoká úroveň kontroly nad výslednou porézní strukturou díky změně podmínek syntézy a prekurzoru karbidu. Mezi využívané karbidy patří především karbid křemíku a karbid titanu. Chlorovým zpracováním s následným žiháním vodíkem (za účelem odstranění zbytkových sloučenin chloru) se získává specifický povrch v rozmezí 1200-2000 m²/g. Avšak aktivací se tento povrch může zvýšit až na 3200 m²/g [31,32].

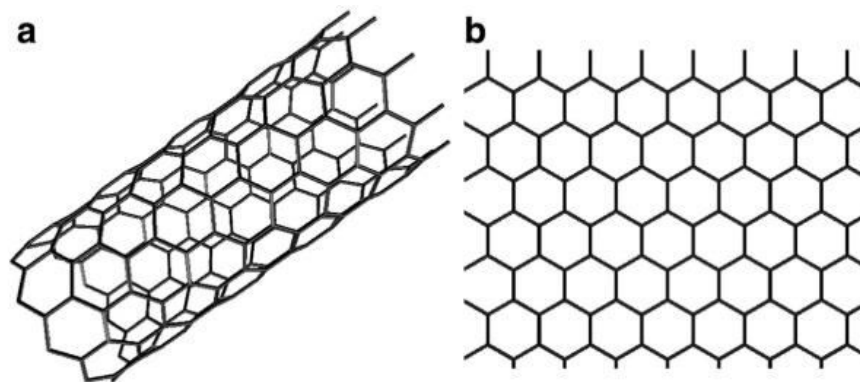
2.4.4 Uhlíkové nanotrubic

Uhlíkové nanotrubic (CNTs) jsou podlouhlé útvary, jejichž stěny jsou tvořeny atomy uhlíku. V podstatě se jedná o grafenový list svinutý do válce o průměru nanometrů, což je možné vidět na obrázku 6. Nanotrubic se dělí podle počtu stěn na jednostěnné (SWCNT),

dvoustěnné (DWCNT) a vícestěnné (MWCNT). Elektrody z CNT se vyznačují mezoporézní strukturou, jsou chemicky stabilní a mají dobrou mechanickou pevnost. Teoretické výpočty ukazují, že hodnoty specifických povrchů jsou ve velmi širokém rozmezí 50-1315 m²/g. Závisí především na počtu stěn a na průměru. Specifický povrch svazku se snižuje, pokud se zvyšuje počet CNTs tvořících tento svazek [27,33,34].

2.4.5 Grafen

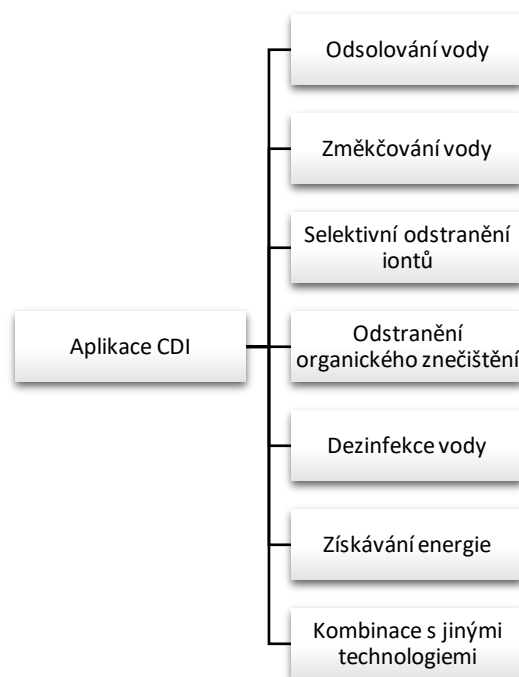
Grafen je materiál složený z vrstvy atomů uhlíku, které jsou uspořádány do hexagonální struktury pomocí sp² vazeb. Díky svým vlastnostem nachází uplatnění v mnohých aplikacích. Uvádí se, že hodnota jeho specifického povrchu je kolem 2630 m²/g a vodivost až 7200 S/m. Jedna z nejpoužívanějších metod syntézy je redukce oxidu grafenu (GO), která má však několik omezení jako je například toxicita, a proto je nevhodná pro následné využití v CDI. Pro tuto aplikaci se jeví jako vhodná pyridinová tepelná syntéza [27,35,36].



Obrázek 6 Strukturální zobrazení uhlíkové nanotrubičky (a), konkrétně SWCNT; a grafenu (b) [37].

2.5 Aplikace metody

Tato metoda byla primárně zamýšlena především pro odsolování vod, avšak s rozvojem materiálu elektrod a geometrií cel byla publikována celá řada dalších aplikací. Širší možnost využití napomáhá konkurenceschopnosti této metody vůči metodám ostatním. V současné době je rozvoj kapacitní deionizace stále předmětem výzkumu a dá se tak očekávat, že dojde ke zdokonalení současných aplikací, případně k vývoji aplikací zcela nových [5].



Obrázek 7 Schematické zobrazení aplikace metody kapacitní deionizace.

2.5.1 Odsolování vody

Odsolování je proces odstranění chloridu sodného a nečistot z vody. Zahrnuje širokou škálu technologií, avšak v současné době jsou nejčastěji využívanými komerčním technologiemi reverzní osmóza a termická destilace. Tyto technologie však nejsou vhodné pro vody s nižší salinitou, jako jsou vody brakické. A to především z důvodu relativně vysokých nákladů na energii a nutnosti následné mineralizace vody pro lidskou spotřebu. Právě pro odsolení brakické vody může být vhodné použití kapacitní deionizace, protože při ní dochází k odstranění iontů soli z vody při pokojové teplotě, atmosférickém tlaku a nízkém napětí [5,31].

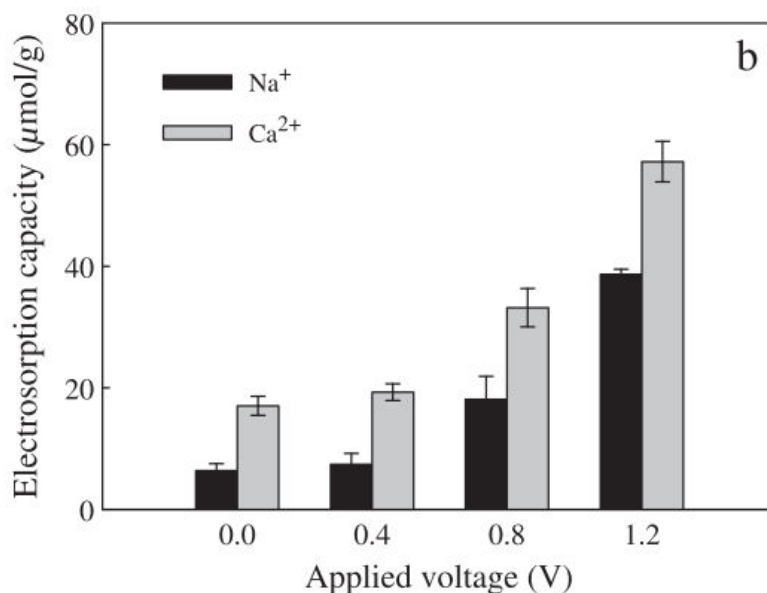
Po polarizaci elektrod se kationty Na^+ přesouvají a jsou adsorbovány na katodě, a anionty Cl^- na anodě. Takto se získá pouze částečně odsolená voda, kterou již není potřeba mineralizovat. Problémem při odsolování brakických vod může být rozpuštěná organická hmota, zejména huminové kyseliny. Z provedených studií je patrné, že organické látky znečišťují povrch elektrod, a tím snižují jejich sorpční kapacitu. Proto je z dlouhodobého hlediska nutné pravidelné čištění, ke kterému postačí 0,01 M roztok hydroxidu sodného [31,38,39].

Zatímco klasická flow-by CDI a MCDI jsou velice účinné pro odsolování brakické vody, pro vodu mořskou jsou tyto systémy nedostačující. A to především z důvodu omezené adsorpční kapacity iontů. Pro systémy s vyšší salinitou je možné použít modifikace FCDI a HCDI. Obě tyto techniky jsou však zatím v počátku vývoje a je pravděpodobné, že budou patřičně zkoumány [5,39].

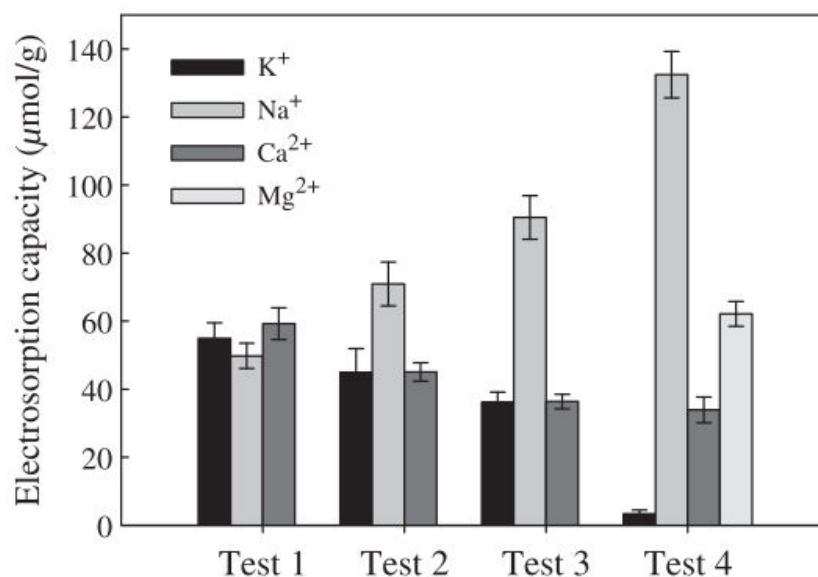
2.5.2 Změkčování vody

Tvrdość vody je jedním z běžných problémů týkající se kvality vody po celém světě. Více než 85 % přístupné sladké vody je považováno za vodu tvrdou. Vysoká tvrdość ve vodě je nežádoucí jak ze zdravotního, tak i z technologického hlediska. Mezi konvenční technologie změkčování vody patří především chemické srážení a použití iontoměníčů. Nicméně tyto technologie vyžadují přísavky chemikálií, a proto je snaha o jejich nahrazení. Jako další jsou používány nanofiltrace a reverzní osmóza, ty však mají velké nároky na energii. Za vhodnou alternativu, která řeší limitace předešlých metod, lze považovat i kapacitní deionizaci [40,41].

Při cíleném změkčování vody je nutné brát v potaz iontovou selektivitu celého procesu. Lze využít MCDI, kde membrána vykazuje větší afinitu k Ca^{2+} než k Na^+ . Z různých studií [14,42–45] je také patrné, že Ca^{2+} jsou při elektrosorpci zachyceny podstatně více než Na^+ . Elektrosorpční kapacita je silně závislá na náboji iontu, hydratovaném poloměru a počáteční koncentraci iontů. Dvojmocné kationty jsou na elektrodu sorbovány přednostně a rozdíl v kapacitě roste s aplikovaným napětím. Jednomocné kationty mají menší hydratovaný poloměr, a tak mají větší přístup k pórům elektrody. Avšak náboj iontu má větší vliv na elektrosorpci než hydratovaný poloměr iontu, což je patrné z obrázku 8. Vliv počáteční koncentrace iontů v roztoku, kde je přítomno více druhů iontů, je shrnut na obrázku 9 a v tabulce 4. Na základě charakteristik daného iontů není možná dosažení vyšší účinnosti, protože vliv valence iontu není příliš velký, a proto se vyvíjejí selektivní elektrodové materiály [14,46,47].



Obrázek 8 Vliv vlastností kationtu Na^+ a Ca^{2+} na elektrosorpční kapacitu při aplikaci různého napětí. Experiment byl proveden pomocí roztoku NaCl a CaCl_2 , počáteční koncentrace 2 mM [14].

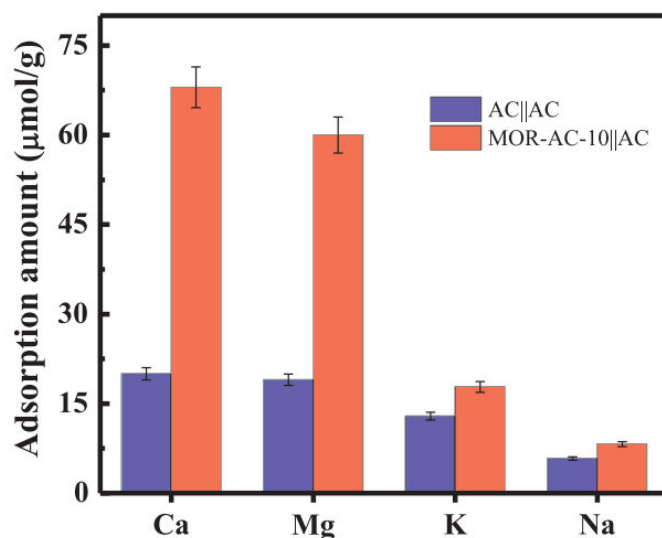


Obrázek 9 Vliv počáteční koncentrace různých kationtů v roztoku, kde bylo přítomno více iontů, na elektrosorpční kapacitu, aplikované napětí 1,2V [14].

Tabulka 4 Charakteristické údaje pro použité kationty a specifikace počátečních koncentrací jednotlivých testů. Všechny testy byly provedeny s elektrodou z aktivního uhlí při aplikovaném napětí 1,2V [14].

Ion	Náboj	Hydratovaný poloměr [Å]	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4
			Počáteční koncentrace [mM]	Počáteční koncentrace [mM]	Počáteční koncentrace [mM]	Počáteční koncentrace [mM]
Na ⁺	+1	3,31	2	2	2	0,26
K ⁺	+1	3,58	2	4	6	10,57
Ca ²⁺	+2	4,12	2	2	2	1,45
Mg ²⁺	+2	4,28	0	0	0	2,41

Pro vytvoření selektivního elektrodového materiálu pro změkčování vody může být použit mordenit. Jedná se o typ zeolitu, které jsou často využívány při běžné fyzikální adsorpci. Tento materiál má velkou výměnnou kapacitu (nadbytek volného Na⁺), je hydrofilní a levný. Z tohoto důvodu se jeví jako atraktivní pro využití v CDI. Využití spočívá v tvorbě kompozitní elektrody z aktivního uhlí modifikovaného právě mordenitem. Takováto elektroda je obecně vyrobena smícháním různého poměru aktivního uhlí (matrice), přídatného materiálu (aditivum), v tomto případě mordenitu, a plniva. Směs se vysuší a je vytvořena elektroda požadovaného tvaru. Z obrázku 10 plyne, že množství odstraněného Ca²⁺ je mnohonásobně vyšší v porovnání s klasickou uhlíkovou elektrodou. Výměna iontů Na⁺ je oproti dvojmocným kationtům zanedbatelná, což má za následek selektivní odstranění iontů způsobujících tvrdost vody [48].



Obrázek 10 Množství adsorbovaných iontů v systému s katodou z aktivního uhlí a mordenitu (červená) a s katodou vyrobenou pouze z aktivního uhlí (fialová). Roztok obsahoval všechny soli, koncentrace každé byla 2,5 mM [48].

Místo komerčně dostupných iontoměničových membrán lze využít i coating elektrod. Systém poté funguje na podobném principu, ale bez limitací, které s sebou přináší aplikace komerčně dostupných membrán. Pro změkčování vody lze využít coating pomocí alginátu. Alginát je ekologický iontoměničový polymerní materiál, který lze pomocí jednoduché substituce modifikovat na Ca-alginát. Tento materiál je běžně využíván v potravinářství a medicíně. Po použití tohoto coatingu na běžnou elektrodu bylo dosaženo vyšší deionizační kapacity v porovnání s elektrodou bez coatingu a to téměř o 45 % [49].

2.5.3 Selektivní odstranění iontů

V posledních letech patří selektivní odstraňování iontů k aktuální problematice čištění vod. Zejména pro průmysl je toto odvětví velice důležité, a to zejména kvůli regeneraci kovů jakožto cenných zdrojů nebo odstranění toxických iontů z důvodu přísných limitů na vypouštění vod. Naopak pro úpravu pitných a čištění odpadních vod jsou nastaveny přísné limity, co se týče aniontů různých forem dusíku, fosforu a chloru. K řešení těchto problémů byla použita celá řada různých technologií, avšak mnohé z nich se potýkají s produkcí velkého objemu sekundárního odpadu, vyšší spotřebou energie či vysokými investičními náklady. Kapacitní deionizace má však široké uplatnění a v mnohých případech může stávajícím technologiím konkurovat [50,51].

2.5.3.1 Vybrané těžké kovy

Těžké kovy je obecný termín pro skupinu kovů s hustotou vyšší než 5 g/cm³. V povědomí je tento název spíše pro kovy, které mají nepříznivý vliv na životní prostředí, a to bez ohledu na jejich hustotu. Některé z nich jsou v malých koncentracích nezbytné pro lidský

organismus, ale jejich vyšší koncentrace může působit toxicky a vést k různým zdravotním rizikům. Jedná se především o arsen, kadmium, kobalt, chrom, rtuť, nikl, měď a další [52].

Arsen je kvůli svým vlastnostem jako je vysoká hustota a toxicita často řazen k těžkým kovům i když se jedná o polokov. Do životního prostředí se uvolňuje především z minerálů obohacených arsenem. Pitná voda kontaminovaná arsenem ohrožuje více než 100 milionů lidí zejména v Jižní a Východní Asii. Světová zdravotnická organizace (WHO) stanovila doporučený limit arsenu na 10 µg/l. V České republice je tato hranice akceptována a je vedena jako NMH. V životním prostředí arsen běžně najdeme v oxidačním stavu +3 a +5, přičemž As(III) je více toxický než As(V). Forma výskytu záleží na oxidačních podmínkách a hodnotě pH. Nejvíce běžné formy jsou H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , H_3AsO_3 . Dle očekávání roste účinnost odstraňování všech forem s rostoucím aplikovaným napětím. Bylo pozorováno, že sorpční kapacita As(V) je vyšší než sorpční kapacita As(III) za všech provozních podmínek právě kvůli formám, ve kterých se dané oxidační stavy vyskytují. Aby As(III) mohl být odstraněn pomocí elektrického pole, musí být nejdříve oxidován na anodě na As(V). Avšak například přítomnost NaCl nebo přírodní organické hmoty (humínové kyseliny) snižuje účinnost odstranění v důsledku konkurenčních pochodů. K potlačení konkurenční sorpce Cl^- bylo využito coatingu CNTs pomocí redoxně aktivního polymeru poly(vinylferocenu). Takto upravené elektrody adsorbují přednostně oxyanionty arsenu před chloridovými anionty [13,50,51,53,54].

Kadmium je velmi toxický těžký kov a je jednou z hlavních znečišťujících látek pocházející ze zemědělství, těžby a průmyslové činnosti. Chronická expozice je spojena s onemocněním ledvin, osteoporózou, kardiovaskulárními onemocněními a rakovinou. Kontaminace a expozice kadmíem jsou nejčastější v asijských zemích, zejména kvůli zavlažování vodou po proudu od průmyslových areálů. Doporučený limit od WHO pro Cd v pitné vodě je 3 µg/l, v České republice je NMH 5 µg/l. Experimentální výsledky ukazují, že elektrosorpce kadmia roste s rostoucím pH a s aplikovaným napětím. V přítomnosti dalších iontů však dochází ke konkurenčním pochodům a pro sorpci jsou upřednostněny ionty s větším nábojem či nižším hydratovaným poloměrem. To bylo potvrzeno v konkurenci iontů Pb^{2+} a Cr^{3+} , kdy oba z těchto iontů vykazovaly větší sorpční kapacitu. Vlastnosti těchto iontů můžete vidět v tabulce 5. Několikanásobně větší sorpce je prokázána při použití modifikovaných elektrod oxidem manganičitým nebo přímo při použití elektrod z birnesituči kombinované elektrody polypyrol/chitosan [13,51,55,56].

Tabulka 5 Charakteristické údaje kationtů Cd^{2+} , Pb^{2+} a Cr^{3+} pro účel testování konkurenčních pochodů při elektrosorpci [55].

Ion	Náboj	Hydratovaný poloměr [Å]
Cd^{2+}	+2	4,26
Pb^{2+}	+2	4,01
Cr^{3+}	+3	4,61

Chrom patří k nejběžnějším a nejvíce řešeným těžkým kovům kvůli jeho rozšířenému průmyslovému použití. Se zvýšenými hladinami chromu ve vodě se lze setkat po celém světě. Ve vodním prostředí se chrom nejčastěji vyskytuje v oxidačních stavech +3 a +6. Téměř veškerý Cr(VI) se v životním prostředí nachází v důsledku lidské činnosti a jeho formy jsou vysoce rozpustné, toxické a karcinogenní. Nejběžnější formy výskytu Cr(VI) jsou $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , HCrO_4^- a H_2CrO_4 . Spécie Cr(III) jsou méně toxické a mohou být z roztoku odstraněny jako $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Nejčastěji se jedná o Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ a $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$. Cr(VI) spécie jsou anionty, naopak Cr(III) spécie kationty, proto každá z forem bude odstraněna na rozdílné elektrodě. Směrná hodnota od WHO pro Cr ve vodě je 50 $\mu\text{g}/\text{l}$, v České republice je tato hodnota stanovena jako nejvyšší mezní. Pro elektrosorpci chromu je nejběžnější použití elektrod z aktivního uhlí, které jeví například větší elektrosorpční kapacitu v porovnání s CNTs. Velice dobrou sorpci vykazují elektrody z CAs, přičemž celý proces je velice závislý na hodnotě pH. Elektrosorpci Cr často doprovází redukce Cr(VI) na Cr(III), proto se s oblibou používají redoxně aktivní elektrody. Příkladem může být již zmiňovaného poly(vinylferocenu) [13,51,57].

Měď má široké uplatnění v mnoha průmyslových odvětvích (těžba, metalurgie, povrchová úprava atd.), a především právě z nich se dostává do životního prostředí. Vysoká hladina ve vodě může způsobit problémy s trávicí soustavou, poškození jater i rakovinu. Směrná hodnota WHO v pitné vodě je 2 mg/l , v České republice je NMH 1 mg/l . V elektrosorpčních procesech patří měď k nejvíce studovaným. Obecně je odstranění Cu z roztoku neúčinnější v mírně kyselém prostředí pH 4-5. V kyselejších roztocích dochází ke konkurenci mezi Cu^{2+} a H^+ , naopak v alkalickém prostředí může měď tvořit nerozpustný hydroxid. Běžně dostupné elektrody z aktivního uhlí jeví dobrou sorpční kapacitu mědi i v přítomnosti NaCl a NOM. U použití mezoporézního uhlíku přidání chelatačního činidla do roztoku (kyselina citrónová, kyselina ethylendiamintetraoctová) může zvýšit elektrosorpční kapacitu mědi. Zatímco volný Cu^{2+} je sorbován na katodu, komplex Cu-EDTA je negativně nabitý a je přitahován k anodě. Využívají se také kompozitní elektrody s Fe_3O_4 nebo MnO_2 [13,51,58].

Železo je čtvrtý nejrozšířenější prvek na zemi (podle hmotnosti). Běžně se nachází v podzemní vodě v oxidačním stavu +2. Pokud je voda ve styku se vzduchem, železo se snadno oxiduje na +3. Avšak železo se dostává do životního prostředí prostřednictvím odpadních vod, převážně průmyslových. V konkurenci jiných iontů je Fe(III) sorbováno přednostně kvůli náboji. Navzdory největšímu hydratovanému poloměru bylo Fe^{3+} sorbováno na grafenové elektrody rychleji než Ca^{2+} , Mg^{2+} i Na^+ . Přítomnost železa obecně zhoršuje účinnost CDI pro odsolování vody. Dochází k ucupávání mikropórů elektrod vysráženým Fe_2O_3 , což vede k menším plochám přístupným pro další ionty a zvýšeným elektrickým odporům. Přestože přítomnost NOM má na elektrosorpci většiny látek negativní vliv, v případě problémů s železem může být využito jejích vlastností. V takovémto roztoku je vytvořen komplex NOM-Fe, a proto jsou elektrody přístupné pro ostatní ionty [13,51,59].

Olovo patří v průmyslu mezi široce využívané prvky. Jedná se zejména o využití při výrobě munice, baterií, barev, slitin a mnoho dalších. Do vody se dostává především z těchto odvětví, a to kvůli nedostatečné kontrole. Jeho obsah ve vodě je typický pro méně rozvinuté země. Spotřeba takového vody může způsobit poškození jater, ledvin, mozku a nervového systému. Kvůli vysoké toxicitě a tendenci k akumulaci uvedla EPA olovo jako jednu z prioritních znečišťujících látek. WHO stanovila směrnou hodnotu pro olovo v pitné vodě na 10 µg/l a tato hodnota je v ČR jako NMH. Elektrosorpce Pb^{2+} může být ovlivněna hodnotou pH kontaminovaného roztoku. Nejvyšší hodnoty odstraňování byly prokázány při pH 6-7 a naopak nejnižší v silně kyselém prostředí kolem hodnoty pH 2. Pomalá rychlost odstraňování v kyselém prostředí je způsobena konkurencí mezi H_3O^+ a Pb^{2+} ionty. Naopak při vyšších pH (>6) může být problém srážení olova za vzniku hydroxidu olovnatého. Pro odstranění Pb^{2+} z vody byla využita celá řada materiálů elektrod: AC, grafen, CNTs, GAs a další. Vhodné je využití úpravy elektrod pomocí EDTA, jež má za následek zachycení olova pomocí chelatační reakce. Lze také využít různé polymerní materiály, které se vyznačují zejména svojí vysokou stabilitou. Jedná se například o polyanilin (PANI), který se využívá pro chelatační reakci. Tento materiál je možné dále modifikovat, například attapulgitem (ATP). Attapulgit je přírodní jílový materiál a vyznačuje se vysokým specifickým povrchem a afinitou vůči těžkým kovům. V elektrodě PANI/ATP se pak uplatňují mechanismy chelatace a elektrostatických interakcí [13,51].

Uran je významnou složkou jaderné energie. Její výroba a rozvoj způsobily uvolňování uranu do životního prostředí, zejména jako šestimocné ionty U(VI). Tyto ionty představují kvůli své vysoké chemické a radiologické toxicitě velkou hrozbu pro ŽP. Směrná hodnota WHO pro uran v pitné vodě je 30 µg/l, v České republice je NMH 15 mg/l. Pro elektrosorpce uranu jsou běžně využívány materiály na bázi uhlíku. Materiály mohou být různě modifikovány, a tím může být zvýšena jejich selektivita vůči uranu. Jako příklad lze uvést fosfátem funkcionalizovaný grafenový hydrogel nebo amidoximem modifikovaná uhlíková elektroda. Pro odstranění z brakické vody bylo úspěšně využito metody FCDI [5,13,51].

V následující tabulce je shrnutí a porovnání různých aplikací pro odstranění některých těžkých kovů při různých výchozích koncentracích s různými elektrodami. Je patrné, že účinnost odstranění je silně závislá na materiálu elektrody.

Tabulka 6 Příklady vybraných konkrétních aplikací elektrosorpce těžkých kovů pomocí CDI. Převzato z [51].

Polutant	Počáteční koncentrace	Aplikované napětí [V]	Elektrody	Účinnost odstranění [%]
As(III, V)	100 µg/l	1,5	GAU	83,2
As(III, V)	0,13 mg/l	1,2	AC	77
As(V)	1 mg/l	2,0	AC- poly(vinylidenfluorid)	98,8
Cd(II)	200 mg/l	1,2	CA	97,5
Cd(II)	1000 mg/l	1,5	polypyrol/chitosan	51,1
Cd(II)	5,62 mg/l	1,2	AC textilie	41,9
Cr(VI)	10 mg/l	1,2	AC	97,1
Cr(III, VI)	35 µg/l	0,9	CA	71
Cr(VI)	6,41 mg/l	2,5	SW-CNT	99,6
Cr(III)	26 mg/l	1,2	AC textilie	52,5
Cu(II)	477 mg/l	1,2	AC textilie	62
Cu(II)	151 µg/l	1,4	CNT	90,7
Cu(II)	250 mg/l	0,8	polypyrol/chitosan/CNT	47,4
Pb(II)	155 mg/l	1,4	AC vlákna	47,3
Pb(II)	100 mg/l	1,4	3D-grafen	99,9
U(VI)	10 mg/l	5,0	AC vlákna	76
Zn(II)	100 mg/l	1,2	AC textilie	40

2.5.3.2 Fosforečnany a dusičnany

S rozvojem ekonomiky a lidské populace je spojený nárůst odpadních vod komunálních i průmyslových. Fosfor se ve vodách vyskytuje ve formě organických i anorganických fosfátů. Přestože je fosfor nezbytný pro primární produkci vodních ekosystémů, jeho nadbytek může vést k eutrofizaci. Pro odstraňování fosforu je známá celá řada metod, obecně je lze rozdělit na biologické a fyzikálně-chemické. U biologických metod je problém s nízkou účinností, používané mikroorganismy jsou citlivé na změny pH, teploty a zdroj uhlíku. Mezi fyzikálně-chemické metody patří především chemické srážení, při kterém ale vzniká velké množství kalu a je závislé na přidavku chemikálií. Kromě toho je fosfor neobnovitelný zdroj, kdy se předpokládá, že fosfátové horniny mohou být vyčerpány v příštích 50-100 letech. Z tohoto důvodu je nutné fosfor recyklovat a na odpadní vody, případně kaly, pohlížet jako na cennou surovinu [50,60,61].

Při odstraňování fosforu pomocí CDI je proces velmi ovlivněn hodnotou pH. Se změnou pH roztoku dominují v roztoku různé formy fosfátů. Následující tři rovnovážné reakce popisují speciální formy fosfátů:



Obecně adsorpce fosfátů klesá se zvyšujícím se pH roztoku. Tato tendence je pravděpodobně způsobena konkurencí mezi fosfáty a hydroxylovými ionty. Se zvyšujícím se pH koncentrace OH^- v roztoku roste, a tak snižuje přístup k adsorpčním místům elektrody [60,61].

Dusičnany patří k nejzávažnějším problémům znečištění vod kvůli intenzivní aplikaci v zemědělství a vysoké rozpustnosti ve vodě. Dalšími zdroji mohou být komunální odpadní vody a různé druhy průmyslu. Vzhledem k jejich nízké adsorpční afinitě k různým druhům půd je často najdeme právě v podzemní vodě. Mezi nepříznivé účinky na zdraví patří především blokování přenosu kyslíku v krevních buňkách po redukcí na dusitany. Příjem vysokých koncentrací je dále spojen s různými druhy rakoviny. V povrchových vodách vedou vysoké koncentrace k eutrofizaci. Běžně využívané technologie k odstranění dusičnanů lze rozdělit na biologické a fyzikálně-chemické. Biologické čištění je hojně využíváno při čištění odpadních komunálních vod. Tento proces je levný, avšak vyžaduje velký prostor a mikroorganismy jsou senzitivní ke změnám pH, teploty a přítomnosti toxických látek. Z fyzikálně-chemických metod lze zmínit iontoměniče a membránové technologie. Vysokou selektivitu k odstranění dusičnanů prokázala uhlíková elektroda s coatingem anoxové pryskyřice BHP55. Tato pryskyřice selektivně adsorbuje dusičnany i v konkurenci jiných aniontů. Byla také vyvinuta elektroda Pd/NiAl-LMO, která kombinuje sorpci a redukcí. Při aplikovaném napětí dochází k sorpci dusičnanů a při regeneraci elektrody k redukcí dusičnanů na dusík [50,62,63].

2.5.4 Odstranění organického znečištění

V současné době je organické znečištění vod stále větším problémem. Jedná se většinou o mikropolutanty, které jsou ve vodách v nízkých koncentracích, avšak potenciálně představují vysoké riziko pro vodní ekosystém a lidské zdraví. Proto se jejich výskytu a kontrole věnuje čím dál větší pozornost. Jejich vlastnosti jako je toxicita, perzistence a bioakumulace vedou k narušení místního prostředí a narušení biosystému. Zejména se jedná o farmaceutické výrobky, výrobky osobní péče, steroidní hormony, průmyslové chemikálie a pesticidy. Do vodního prostředí se nejčastěji dostávají odtokem z čistíren odpadních vod, neboť současné ČOV nebyly navrženy tak, aby toto znečištění odstraňovaly. V současné době chybí zákony a směrnice, které by regulovaly vypouštění většiny mikropolutantů do životního

prostředí. Použitím elektrooxidačních metod lze však docílit úplné mineralizace organických látek, což je výhoda oproti konvenčním membránovým technologiím [5,64].

Řada současně používaných antibiotik je ionizovatelná při hodnotách pH běžných pro životní prostředí. Elektroasistovaná adsorpce tří běžně používaných antibiotik, sulfadimethoxinu, ciprofloxacinu a klaritromycinu, na vláknech aktivního uhlí v režimu kontinuálního toku, prokázala potenciál využití této metody pro asistovanou adsorpci skutečných antibiotik z vod. Díky elektrostatickým interakcím mezi adsorbentem a kontaminujícími látkami se adsorpční kapacita antibiotik zvýšila zhruba pětikrát při aplikovaném napětí 1V ve srovnání s prostou adsorpcí [5].

2.5.5 Dezinfekce vody

Dezinfekce pitné vody nepostradatelným procesem celosvětového významu, neboť každoročně umírají miliony lidí na nemoci souvisejícími s mikroorganismy přenosnými vodou. Současně je pro dezinfekci vody dostupná celá řada technologií včetně použití UV záření, chloru, ozonu a dalších. Použité chemikálie však mohou být samy o sobě toxické nebo mohou produkovat škodlivé vedlejší produkty [5,64].

Během elektrochemického procesu může dojít k dezinfekci vody přímými i nepřímými cestami. Při použití nemodifikovaných elektrod z aktivního uhlí se dezinfekční vlastnost připisuje zejména elektrosorpci bakteriálních buněk, které nesou záporný náboj díky přítomnosti fosfolipidů v buněčných membránách. V oblasti katody také vzniká hypertonický roztok, který buňky dehydratuje a tím inhibuje jejich aktivitu. Elektrody mohou být také povrchově upraveny například antibakteriálními materiály. Jedná se například o elektrody potažené poly(4-vinylpyridinem). Tyto systémy vykazovaly vysoký dezinfekční účinek, kdy došlo k usmrcení 99 % bakterie *Escherichia coli*. Pokud je aplikované napětí dostatečně velké, mohou být mikroby inaktivovány nepřímou oxidační cestou. V závislosti na složení elektrolytu a elektrodovém potenciálu mohou vznikat vedlejší produkty (chlor, peroxid vodíku, oxidační radikály), které následně interagují s přítomnými mikroorganismy [5,64].

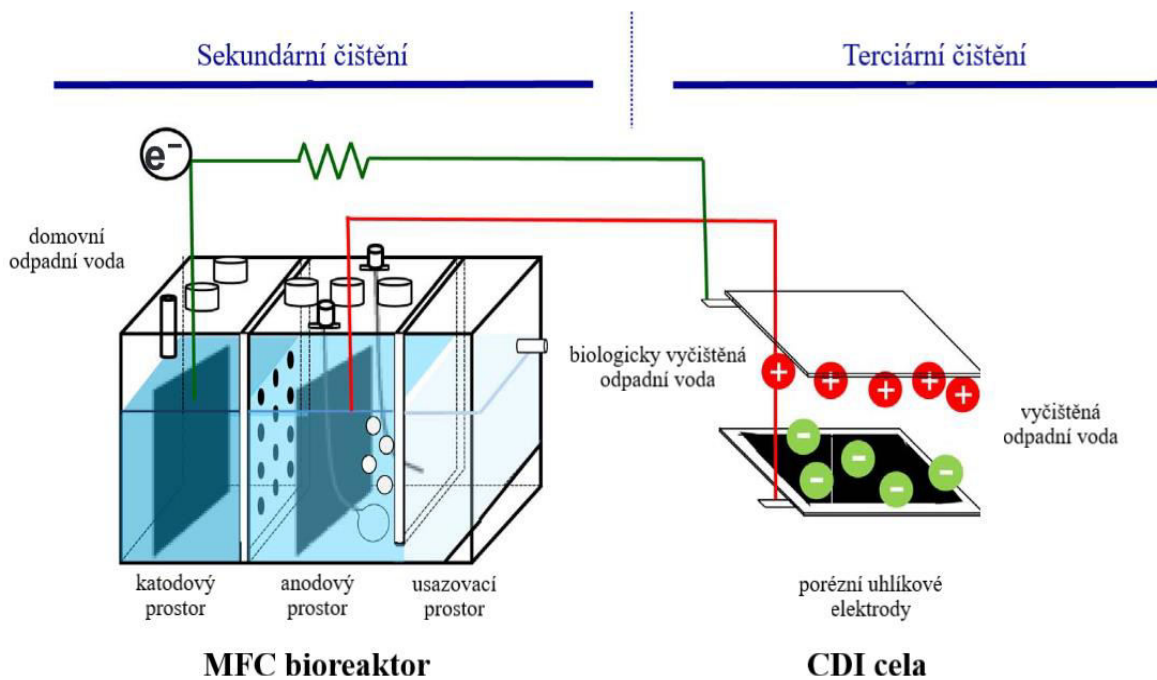
2.5.6 Získávání energie

Metoda CDI nabízí vedle odsolování vody při procesu sorpce také částečné získání energie při procesu desorpce neboli regenerace elektrod. Obnovená energie pak může být využita v dalším cyklu pro potřeby CDI jednotky nebo může být uložena například v superkondenzátoru pro další využití. Protože spotřeba energie je klíčovým parametrem v současných technologiích odsolování vody, je zpětné využití energie v CDI podstatnou výhodou [5,65].

2.6 Kombinace s jinými technologiemi

Kombinace CDI s dalšími technologiemi je v posledních letech předmětem výzkumu. Pro dosažení různých konečných cílů lze zvolit nejrůznější technologie a dosáhnout tak synergického efektu [5].

Spojení CDI se solární energií nabízí možnost využití této metody i tam, kde není přístup k elektrické energii. Jednotky CDI obvykle vyžadují nízké provozní napětí, a tak lze pro tyto požadavky úspěšně využít obnovitelných zdrojů energie. Systém MCDI s fotovoltaickým napájením, zejména v kombinaci s rekuperací energie, je považován za konkurenceschopnější vůči vyspělejšími technologiím úpravy vody pro konkrétní místa a aplikace. Kombinace CDI s membránovými technologiemi jako je reverzní osmóza (RO), nanofiltrace (NF), mikrofiltrace (MF) a reverzní elektrodialýza (RED) přináší dobré výsledky v odsolování vody i úspory energie. Například vytvořením dvoustupňového systému RO/MCDI-RED je MCDI využita i k výrobě energie ze solanky z prvního stupně RO. Tento systém v porovnání s klasickým dvojestupňovým systémem RO dokáže snížit spotřebu energie téměř o 40 %. Systém FCDI-NF pak prokázal velký potenciál při odsolování brakické vody s vysokým obsahem solí. V porovnání s RO dokonce s nižší spotřebou energie. CDI lze kombinovat i se systémem mikrobiálního palivového článku (MFC). MFC je technologie využívající mikroorganismy pro odstranění organického znečištění a současně produkty jejich metabolismu k výrobě elektrické energie. S nízkým požadavkem napětí CDI může být elektřina vyrobená pomocí MFC kontinuálním zdrojem napájení jednotky CDI. Tento systém umožňuje současné odstraňování organické hmoty a salinity v odpadních vodách. Pomocí této technologie je také možné odstranit amonný dusík. V bioreaktorech MFC dochází k nitrifikaci a dusičnany jsou následně sorbovány v jednotce CDI. Schéma kombinace těchto metod je zobrazeno na obrázku 11. Také kombinace CDI s fotokatalýzou ukázaly dobré výsledky pro čištění odpadních vod znečištěných například roztoky barviv nebo antibiotiky [5,66,67].



Obrázek 11 Schematické zobrazení kombinace techniky MFC a CDI navržené pro čištění domovní odpadní vody jako sekundární a terciární čištění. Převzato z [66].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie, přístroje a pomůcky

Chemikálie:

- Destilovaná voda, FCH VUT
- Hydroxid sodný, LACHEMA, ČR
- Chelaton 3, LACHEMA, ČR
- Fluorexon, LACHEMA, ČR
- Murexid, LACHEMA, ČR
- Dusičnan draselný, LACHEMA, ČR
- Chlorid vápenatý, Lach-Ner, s.r.o., ČR
- Hexahydrát chloridu hořečnatého, LACHEMA, ČR
- Dusičnan amonný, LACHEMA, ČR
- Dusičnan stříbrný, LACHEMA, ČR
- Chroman draselný, LACHEMA, ČR
- Dusičnan olovnatý, PENTA, ČR
- Eriochromová čerň, LACHEMA, ČR
- Chlorid amonný, LACHEMA, ČR
- Chelatonáthořečnato-disodný, Lach-Ner, s.r.o., ČR
- Amoniak, vodný roztok, PENTA, ČR
- Chlorid sodný, PENTA, ČR
- Kyselina dusičná, ANALYTIKA, ČR
- Urotropin, LACHEMA, ČR
- Xylenová oranž, MERCK, DE

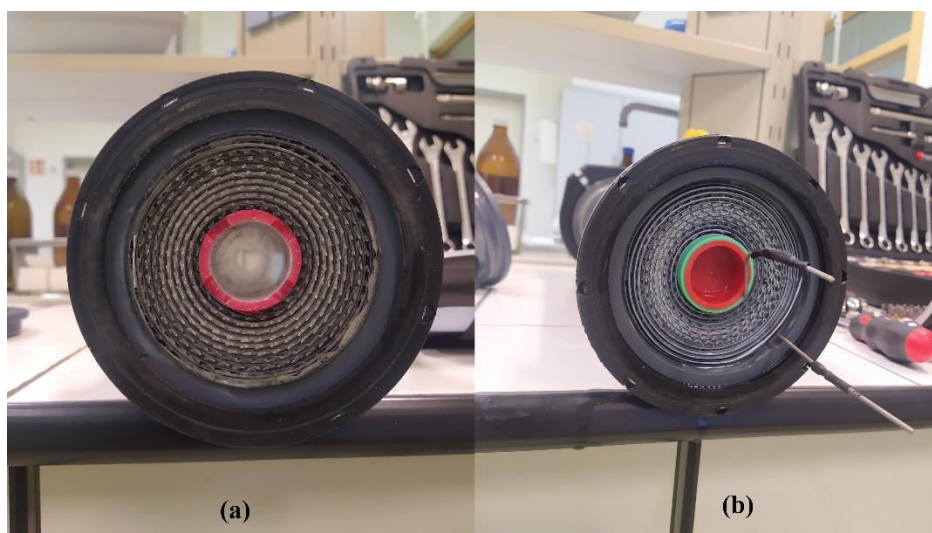
Přístroje a pomůcky:

- Předvážky
- Analytické váhy
- Běžné laboratorní sklo
- 50 l barel
- 5 l kanystr
- Souprava Spectroquant pro stanovení dusičnanů, Merck spol. s.r.o., ČR
- Fotometr Spectroquant NOVA 60, Merck spol. s.r.o., ČR
- Poloprovodní jednotka kapacitní deionizace, ASIO, spol. s.r.o.

3.2 Charakterizace poloprovodní jednotky kapacitní deionizace

3.2.1 Elektroda

Výchozí materiál aktivní uhlíkové vrstvy tvořila směs běžně komerčně dostupného aktivního uhlí. Jako polymerní pojivo byl použit polyvinylidenfluorid (PVDF). Tloušťka porézní uhlíkové vrstvy je cca 200 μm . Vinuté cely elektrody jsou od sebe odděleny polypropylenovou (PP) mřížkou (tzv. spacer).



Obrázek 12 Spirálně vinutá elektroda pro kapacitní deionizaci. (a) pohled zdola, (b) pohled shora.

3.2.2 Popis funkce poloprovozu

Surová voda je čerpána čerpadlem, jehož výkon byl regulován podle požadovaného aktuálního průtoku. Na vstupu do spirálně vinutého modulu pro kapacitní deionizaci jsou měřeny parametry: vodivost, teplota, pH, tlak. Následně voda prochází mezielektrodovým prostorem, ve kterém je částečně odsolena/zakoncentrována v závislosti na probíhající fázi sorpce/desorpce. Na výstupu z modulu jsou měřeny parametry: vodivost, pH, tlak. Podle probíhajícího cyklu, a tedy výstupní vodivosti, přepíná trojcestný ventil cestu buď do zásobníku upravované vody, nebo do odpadu. Zařízení je ovládáno a veškeré hodnoty jsou vizualizovány na dotykovém displeji a ukládány ve formě tabulek editovatelných v MS Excel na paměťovou kartu. Poloprovoz je také možné ovládat přes webové rozhraní z počítače. Schematické zobrazení jednotky s popisem je uvedeno v příloze A.



Obrázek 13 Poloprovozní jednotka kapacitní deionizace. Na fotografii malá (vlevo), aktuálně připojená, a velká elektroda (vpravo).

3.3 Výběr a nastavení elektrody

3.3.1 Výběr pracovní elektrody

Každá z elektrod byla proměřena s pracovním roztokem $c(\text{Ca}) \sim 150 \text{ mg/l}$ připraveným podle kapitoly 3.4.1.1. Na každé elektrodě proběhlo 6 cyklů v cyklickém módu podle nastavení v tabulce 7.

3.3.2 Nastavení cyklu

Cyklus byl nastaven pro 45 l pracovního roztoku. Shrnutí výsledných parametrů nastavení je v následujících tabulkách.

Tabulka 7 Nastavení provozních parametrů pro porovnání elektrod.

Označení	Čas [min]	Vkládané napětí [V]	Průtok [l/min]
Zvýšení 0,5 V	2	0,5	0,2
Doba provozu	120	1,2	0,2
Snížení 0,5V	2	0,5	0,2
Doba nula	0,5	0	0,2
Snížení -0,5V	1	-0,5	0,2
Doba nula	75	0	0,2

Tabulka 8 Nastavení provozních parametrů pro testování snižování obsahu vápníku, hořčíku, tvrdosti, dusičnanů a chloridů z vody.

Označení	Čas [min]	Vkládané napětí [V]	Průtok [l/min]
Zvýšení 0,5 V	2	0,5	0,2
Doba provozu	90	1,2	0,2
Snížení 0,5V	2	0,5	0,2
Doba nula	0,5	0	0,2
Snížení -0,5V	1	-0,5	0,2
Doba nula	75	0	0,2

3.3.3 Proplach elektrody

Před každou změnou pracovního roztoku byl proveden proplach elektrody při nulovém vloženém napětí dle následující tabulky. Proplach č.1 byl proveden s 5 l destilované vody při průtoku 0,5 l/min, kde výstupní voda byla vedena do odpadu. Proplach č. 2 byl proveden s 5 l destilované vody při průtoku 0,2 l/min, kde výstup i vstup byly vedeny do jednoho kanystru a proplach tak probíhal v cyklickém módu. Tento proplach probíhal, dokud se nevyrovnala vstupní a výstupní vodivost. Oba proplachy probíhaly při režimu „doba nula“, tedy při napětí 0 V.

Tabulka 9 Shrnutí nejdůležitějších parametrů pro proplachy elektrody.

Proplach č. 1			Proplach č. 2		
Objem [l]	Průtok [l/min]	Režim	Objem [l]	Průtok [l/min]	Režim
5	0,5	Odpad	5	0,2	Cirkulace

3.4 Snižování koncentrace vápníku a hořčíku ve vodě

3.4.1 Pracovní roztoky

3.4.1.1 Pracovní roztok Ca, $c(\text{Ca}) \sim 150 \text{ mg/l}$

Zásobní roztok byl připraven ze 40 l destilované vody a vody, která zůstala po proplachu v elektrodě. V barelu s destilovanou vodou bylo rozpuštěno 18,69 g chloridu vápenatého.

3.4.1.2 Pracovní roztok Mg, $c(\text{Mg}) \sim 50 \text{ mg/l}$

Zásobní roztok byl připraven ze 40 l destilované vody a vody, která zůstala po proplachu v elektrodě. V barelu s destilovanou vodou bylo rozpuštěno 18,81 g hexahydrátu chloridu hořečnatého.

3.4.1.3 Pracovní roztok Ca+Mg, $c(\text{Ca}) \sim 125 \text{ mg/l}$, $c(\text{Mg}) \sim 25 \text{ mg/l}$

Zásobní roztok byl připraven ze 40 l destilované vody a vody, která zůstala po proplachu v elektrodě. V barelu s destilovanou vodou bylo rozpuštěno 15,58 g chloridu hořečnatého a 9,42 g hexahydrátu chloridu hořečnatého.

3.4.2 Snižování vápníku

Byl připraven zásobní roztok podle 3.4.1.1 měření probíhalo celkem 3 cykly, dle nastavení v tabulce 8. Během 2. a 3. cyklu byly v režimu „doba provozu“ odebírány vzorky na výstupu. První vzorek byl odebrán v čase 0 a poslední v 85. minutě, celkem se jednalo o 18 vzorků. V každém čase bylo odebráno cca 10 ml vzorku. Objem vzorku, který nebyl spotřebován na analytické stanovení, byl po jeho provedení vrácen zpět do zásobního roztoku.

3.4.3 Snižování hořčíku

Byl připraven zásobní roztok podle 3.4.1.2 a měření probíhalo celkem 3 cykly, dle nastavení v tabulce 8. Během 2. a 3. cyklu byly v režimu „doba provozu“ odebírány vzorky na výstupu. První vzorek byl odebrán v čase 0 a poslední v 85. minutě, celkem se jednalo o 18 vzorků. V každém čase bylo odebráno cca 20 ml vzorku. Objem vzorku, který nebyl spotřebován na analytické stanovení, byl po jeho provedení vrácen zpět do zásobního roztoku.

3.4.4 Snižování tvrdosti

Byl připraven zásobní roztok podle 3.4.1.3 a měření probíhalo celkem 3 cykly, dle nastavení v tabulce 8. Během 2. a 3. cyklu byly v režimu „doba provozu“ odebírány vzorky na výstupu. První vzorek byl odebrán v čase 0 a poslední v 85. minutě, celkem se jednalo o 18 vzorků. V každém čase bylo odebráno cca 20 ml vzorku. Objem vzorku, který nebyl spotřebován na analytické stanovení, byl po jeho provedení vrácen zpět do zásobního roztoku.

3.5 Stanovení vápníku a hořčíku

3.5.1 Činidla

- Hydroxid draselný, roztok, $c(\text{KOH}) = 5 \text{ mol/l}$

28,0528 g hydroxidu draselného bylo rozpuštěno v destilované vodě a po ochlazení byl roztok doplněn na 100 ml.

- Chelaton 3, odměrný roztok, $c(\text{Ch 3}) = 0,005 \text{ mol/l}$

1,8612 g Chelatonu 3 (disodná sůl kyseliny ethylendiamintetraoctové) bylo rozpuštěno v destilované vodě a doplněno na objem 1 l. Přesná koncentrace tohoto činidla byla stanovena prostřednictvím standardního roztoku dusičnanu olovnatého. Roztok byl uchován v tmavé lahvi z borokřemičitanového skla.

- Indikátorová směs

Indikátorová směs je složena z fluorexonu, thymolftalexonu, murexidu a dusičnanu draselného. K 50,00 g dusičnanu draselného bylo přidáno 0,30 g fluorexonu, 0,60 g thymolftalexonu a 0,10 g murexidu. Směs byla dokonale rozetřena v třecí misce.

- Tlumivý roztok, pH = 10

Roztok I. 54,0 g chloridu amonného bylo za tepla rozpuštěno ve 100 ml vody, bylo přidáno 350 ml vodného roztoku amoniaku ($\rho = 0,91 \text{ g/ml}$) a po ochlazení byl tento roztok doplněn destilovanou vodou na objem 500 ml.

Roztok II. 0,896 g chelatonu disodno-hořečnatého bylo rozpuštěno v 200 ml destilované vody.

Tlumivý roztok byl připraven smísením roztoku I a II a doplněním destilovanou vodou na objem 1 l.

- Eriochromová čern T, indikátor

0,5 g eriochromové černi T bylo přidáno ke 100 g chloridu sodného a směs byla rozetřena v třecí misce.

- Dusičnan olovnatý, roztok, $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,05 \text{ mol/l}$

Navážka 1,6461 g dusičnanu olovnatého byla rozpuštěna ve vodě, předem okyselené 3 kapkami 2 mol/l HNO_3 . Roztok byl převeden do odměrné baňky a doplněn po rysku.

- Kyselina dusičná, roztok, $c(\text{HNO}_3) = 2 \text{ mol/l}$

Do 25 ml odměrné baňky bylo napipetováno 3,5 ml 65% HNO_3 ($\rho = 1,39 \text{ g/ml}$) a doplněno destilovanou vodou po rysku.

3.5.2 Standardizace odměrného roztoku Chelatonu 3

Do titrační baňky bylo napipetován 1 ml 0,05 M roztoku dusičnanu olovnatého a objem zředěn na 100 ml destilovanou vodou. Bylo přidáno 0,5 ml 10% roztoku urotropinu a indikátor xylenová oranž do slabě fialového zbarvení. Tento roztok byl titrován 0,005 M odměrným roztokem Chelatonu 3 do citronově žlutého zbarvení.

3.5.3 Stanovení vápníku odměrnou metodou se směsí metalochromních indikátorů

Do titrační baňky bylo odpipetováno 5 ml vzorku, které byly doplněny asi na 100 ml destilovanou vodou. K tomuto roztoku bylo přidáno 0,2 ml 5M KOH. Roztok byl promíchán a byla přidána indikátorová směs do zřetelně zeleného odstínu. Následně byl roztok titrován odměrným roztokem Chelatonu 3 do fialově růžového zbarvení.

Obsah vápníku byl vypočten podle následujícího vztahu:

$$c(Ca) = \frac{a \cdot c(Ch3) \cdot 10^3}{V}$$

$c(Ca)$... látková koncentrace vápníku v mmol/l

a ... spotřeba odměrného roztoku Chelatonu 3 v ml

$c(Ch3)$... látková koncentrace odměrného roztoku Chelatonu 3 v mol/l

V ... objem vzorku v ml

3.5.4 Stanovení hořčíku diferenční metodou

Ke stanovení obsahu hořčíku diferenční metodou jsou použity výsledky komplexometrického stanovení sumy vápníku a hořčíku (viz 3.5.5) a komplexometrického stanovení samotného vápníku (viz 3.5.3).

Obsah hořčíku byl vypočten podle následujícího vztahu:

$$c(Mg) = c(Ca + Mg) - c(Ca)$$

$c(Mg)$... látková koncentrace hořčíku v mmol/l

$c(Ca+Mg)$... látková koncentrace sumy vápníku a hořčíku v mmol/l

$c(Ca)$... látková koncentrace vápníku v mmol/l

3.5.5 Stanovení vápníku a hořčíku volumetricky s indikátorem v pevném stavu

Do titrační baňky bylo odpipetováno 5 ml vzorku, které byly doplněny asi na 100 ml destilovanou vodou. K tomuto roztoku byl přidán 1,0 ml tlumivého roztoku. Roztok byl promíchán a byla přidána Eriochromová čerň T do zřetelně vínově fialového odstínu. Následně byl roztok titrován odměrným roztokem Chelatonu 3 do jasně modrého zbarvení.

Obsah vápníku byl vypočten podle následujícího vztahu:

$$c(Ca + Mg) = \frac{a \cdot c(Ch3) \cdot 10^3}{V}$$

$c(Ca+Mg)$... celková látková koncentrace vápníku a hořčíku v mmol/l

a ... spotřeba odměrného roztoku Chelatonu 3 v ml

$c(Ch3)$... látková koncentrace odměrného roztoku Chelatonu 3 v mol/l

V ... objem vzorku v ml

3.6 Snižování a stanovení koncentrace dusičnanů ve vodě

3.6.1 Pracovní roztok NH_4NO_3 , $c(\text{NH}_4\text{NO}_3) \sim 150 \text{ mg/l}$

Pracovní roztok byl připraven ze 40 l destilované vody a vody, která zůstala po proplachu v elektrodě. V barelu s destilovanou vodou bylo rozpuštěno 6,75 g dusičnanu amonného.

3.6.2 Snižování dusičnanů

Měření probíhalo celkem 3 cykly, dle nastavení v tabulce 8 s pracovním roztokem dusičnanu amonného. Během 2. a 3. cyklu byly v režimu „doba provozu“ odebrány vzorky na výstupu. První vzorek byl odebrán v čase 0 a poslední v 85. minutě, celkem se jednalo o 18 vzorků. V každém čase bylo odebráno cca 10 ml vzorku. Objem vzorku, který nebyl spotřebován na analytické stanovení, byl po jeho provedení vrácen zpět do zásobního roztoku.

3.6.3 Stanovení dusičnanů

Koncentrace dusičnanů ve vzorku byla stanovena pomocí setu mobilní analytiky Spectroquant Nitrate Test. Do suché zkumavky byla nadávkována 1 dávka reagentu $\text{NO}_3\text{-1}$. Bylo přidáno 5 ml reagentu $\text{NO}_3\text{-2}$ a obsah zkumavky byl po dobu jedné minuty protřepáván, dokud reagent $\text{NO}_3\text{-1}$ nebyl zcela rozpuštěn. Poté byl pomalu přidán 1,5 ml 2x zředěného vzorku. Obsah zkumavky byl promíchán a ponechán 10 minut stát. Následně byl vzorek přelit do kyvety s optickou dráhou 10 mm. Ve fotometru byla načtena metoda pro stanovení dusičnanů, vložena kyveta se vzorkem a změřena koncentrace dusičnanového dusíku (N-NO_3) v mg/l.

Pro přepočítání dusičnanového dusíku na dusičnany byl použit následující vzorec:

$$c(\text{NO}_3^-) = c(\text{N} - \text{NO}_3^-) \cdot 4,4267$$

3.7 Snižování a stanovení koncentrace chloridů ve vodě

3.7.1 Pracovní roztok Cl^- , $c(\text{Cl}^-) \sim 250 \text{ mg/l}$

Pracovní roztok byl připraven ze 40 l destilované vody a vody, která zůstala po proplachu v elektrodě. V barelu s destilovanou vodou bylo rozpuštěno 18,54 g chloridu sodného.

3.7.2 Činidla

- Dusičnan stříbrný, standardní odměrný roztok, $c(\text{AgNO}_3) = 0,02 \text{ M}$

3,3978 g dusičnanu stříbrného bylo rozpuštěno v 1 l destilované vody.

- Chroman draselný, indikátorový roztok, $c(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 100 \text{ g/l}$

5,01 g chromanu draselného bylo kvantitativně převedeno do 50 ml odměrné baňky a doplněno destilovanou vodou po rysku.

3.7.3 Snižování chloridů

Měření probíhalo celkem 3 cykly, dle nastavení v tabulce 8 s pracovním roztokem chloridu sodného. Během 2. a 3. cyklu byly v režimu „doba provozu“ odebírány vzorky na výstupu. První vzorek byl odebrán v čase 0 a poslední v 85. minutě, celkem se jednalo o 18 vzorků. V každém čase bylo odebráno cca 15 ml vzorku. Objem vzorku, který nebyl spotřebován na analytické stanovení, byl po jeho provedení vrácen zpět do zásobního roztoku.

3.7.4 Stanovení chloridů odměrným argentometrickým stanovením podle Mohra

Do titrační baňky bylo napipetováno 10 ml vzorku a tento objem byl doplněn na 100 ml destilovanou vodou. Byl přidán 1 ml roztoku chromanového indikátoru a za stálého míchání byl vzorek titrován standardním odměrným roztokem dusičnanu stříbrného do právě vzniklého červenohnědého zbarvení. Množství standardního odměrného roztoku dusičnanu stříbrného, potřebného k postižitelnému vzniku červenohnědého zbarvení, bylo zjištěno slepým stanovením, které se provedlo stejným postupem, ale se 100 ml destilované vody.

Hmotnostní koncentrace chloridů ve vzorku byla vypočtena podle vzorce:

$$c(Cl^-) = \frac{c(AgNO_3) \cdot (V_t - V_s) \cdot 10^3}{V_v} \cdot M(Cl^-)$$

$c(Cl^-)$... hmotnostní koncentrace Cl^- ve vzorku v mg/l

$c(AgNO_3)$... látková koncentrace standardního roztoku dusičnanu stříbrného v mol/l

$M(Cl^-)$... molární hmotnost Cl^- v g/mol

V_t ... objem standardního roztoku dusičnanu stříbrného, spotřebovaný do konce titrace v ml

V_s ... objem standardního roztoku dusičnanu stříbrného, spotřebovaný při slepém stanovení v ml

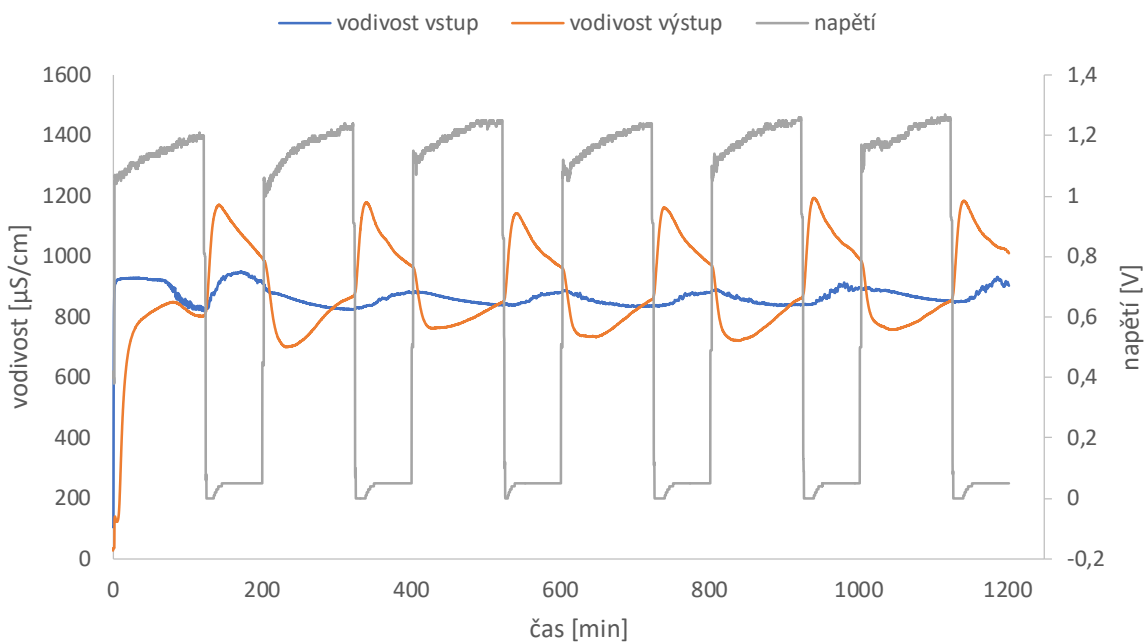
V_v ... zkoušený objem vzorku při titraci v ml

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

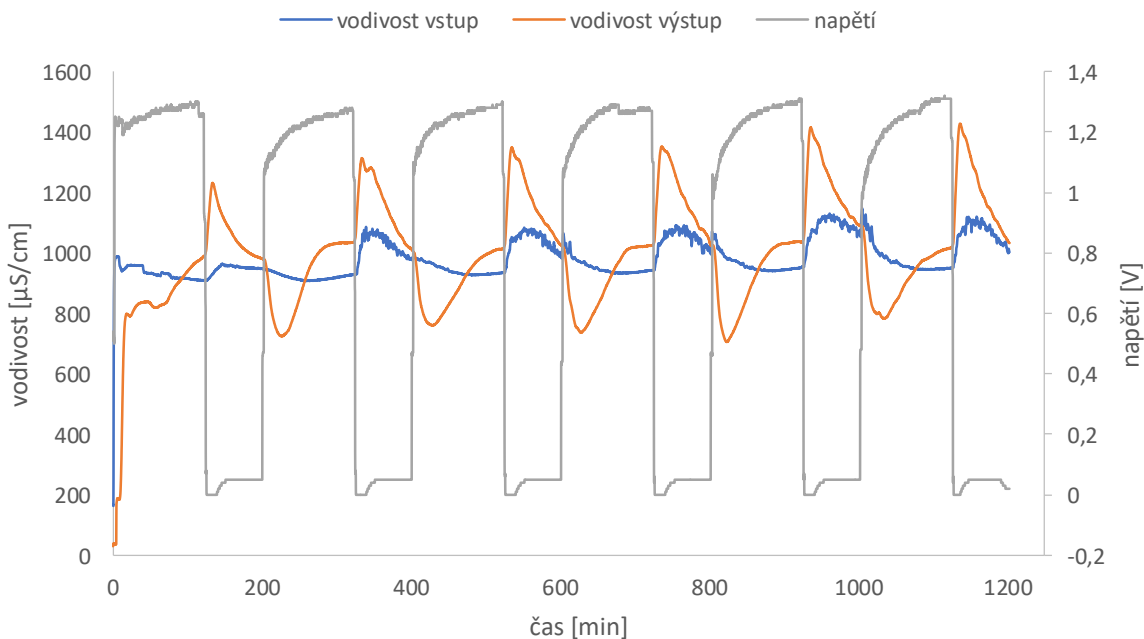
4.1 Výběr a nastavení elektrody

Poloprovodní jednotka kapacitní deionizace byla poskytnuta firmou ASIO, spol. s.r.o. K dispozici jsme dostali 1 velkou a 2 malé elektrody. Velká elektroda byla vyřazena z testování kvůli velkému objemu a s tím související časové náročnosti probíhajících testů. Malé elektrody, jejichž objem spolu se systémem byl odhadnut na 5 l, byly již dříve firmou používány. Pro výběr elektrody s lepší účinností celkového procesu jsme provedli identický test s těmito dvěma elektrodami. Nastavené parametry jsou uvedeny v tabulce 7. Samotné nastavení jednotlivých fází cyklu vycházelo z jedné z bakalářských prací, řešených na Fakultě chemické, VUT v Brně. Zde stojí za zmínku, že v našem případě byl proces desorpce prováděn ve zkratu elektrod, tedy nulovém napětí. Desorpce u kapacitní deionizace však většinou probíhá při změně polaritě elektrod oproti sorpci, kdy se kromě difúze uplatňuje jako hnací síla i migrace. Desorpci při nulovém napětí jsme zvolili z důvodu menšího opotřebení elektrod a zachování větší životnosti. To s sebou přináší jisté výhody a nevýhody. Výhodou je, že je možné pracovat i při malé rychlosti průtoku, neboť desorbovaný iont se z elektrody nedostane ať už pomocí difúze nebo pohybu v elektrostatickém poli ke druhé elektrodě a nedojde tak k adsorpci na tuto elektrodu. Nicméně regenerace prostým přerušením polarizace elektrod má nevýhodu v tom, že desorpce iontů probíhá pomalu.

Na obou malých elektrodách proběhlo 6 cyklů se shodně připraveným pracovním roztokem. Pracovník roztok byl připraven z chloridu vápenatého a jeho koncentrace byla přibližně 150 mg/l. Na obrázku 14 a obrázku 15 jsou zobrazeny grafy závislosti vodivosti a napětí na čase pro obě testované elektrody. Je patrné, že trend průběhu cyklů je u obou elektrod stejný. Nicméně u první elektrody nedochází k tak výraznému snížení vodivosti během sorpce, jak je tomu u elektrody druhé. Můžeme také vidět, že jednotlivé cykly mají téměř identický průběh. Podle aplikovaného napětí vidíme, zda probíhá fáze sorpce/desorpce. Na začátku sorpce dojde poměrně rychle ke snížení vodivosti, až do vyčerpání adsorpční kapacity dané elektrody. Poté nastává nárůst vodivosti. Naopak po zkratu elektrod téměř okamžitě začíná desorpce iontů, a tím proud vody s vyšší koncentrací dané soli. Na základě uvedených skutečností jsme zvolili druhou elektrodu jako elektrodu pracovní pro další testy.



Obrázek 14 Graf závislosti vodivosti a napětí na čase, malá elektroda č. 1, 6 cyklů.

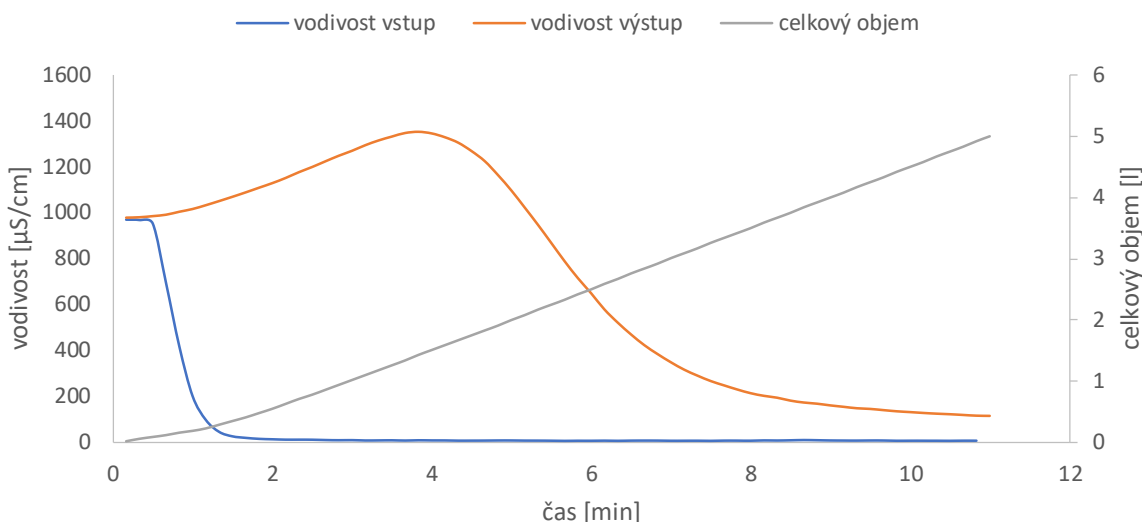


Obrázek 15 Graf závislosti vodivosti a napětí na čase, malá elektroda č. 2, 6 cyklů.

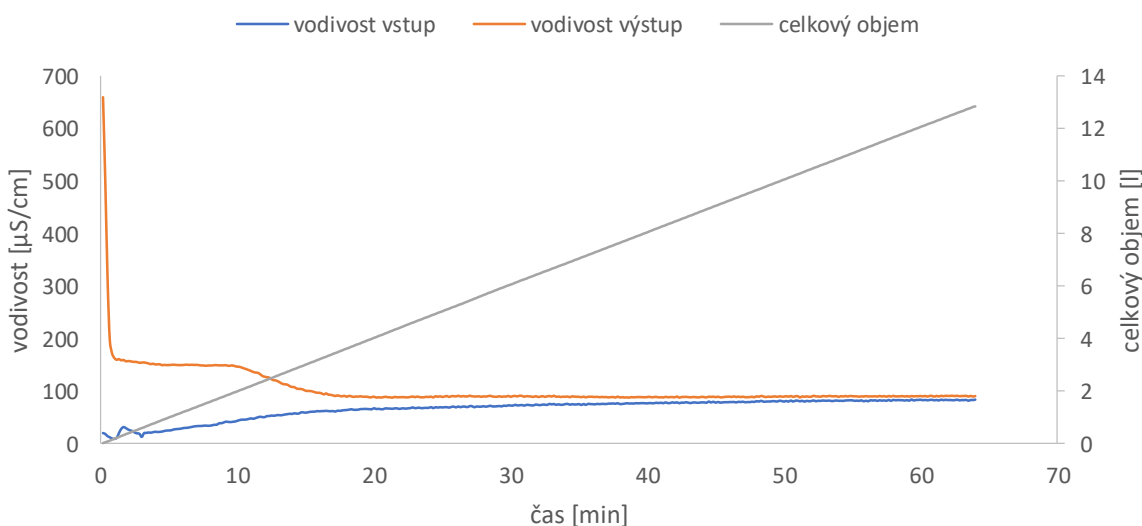
Na základě průběhu sorpce/desorpce u zvolené elektrody jsme snížili dobu sorpce pro samotné testy na 1 hodinu a 30 minut, doba desorpce byla ponechána na 1 hodinu a 15 minut. Doba sorpce byla snížena, neboť zhruba po této době výstupní vodivost překračuje vodivost vstupní a nedochází již k produkci vody se sníženou

vodivosti/koncentrací. Pro jednotlivé testy jsme se rozhodli odebírat 18 vzorků, vždy po 5ti minutách. První vzorek byl odebrán na začátku sorpce, tedy 2 minuty od začátku cyklu, a poslední v 1 hodině 27 minutách cyklu. Odběry vzorků se prováděly během 2. a 3. cyklu. První cyklus je z analytického stanovení vynechán při každém z testů, neboť při něm dochází nejdříve k promísení celého pracovního roztoku a hodnoty by tak nebyly vypovídající. Množství odběrů jsme zvolili pro lepší grafické znázornění a pro lepší pochopení procesů během doby sorpce. Protože bylo odebíráno 18 vzorků během 2. i 3. cyklu, odebíraný objem musel být co nejnižší. Pro test se samotným vápníkem bylo odebráno vždy zhruba 10 ml, pro test s hořčíkem a změkčování vody 20 ml vody, pro stanovení dusičnanů 10 ml a chloridů 15 ml. Tyto objemy vycházely z potřeby vzorku pro analytické stanovení jednotlivých ukazatelů. Největší odběr nastal v případě testu s hořčíkem a tvrdostí. I v případě většího objemu odběru se jedná o 1,6 % z celkového objemu, a proto lze tento odběr zanedbat a předpokládat, že tyto odběry vzorků pro analytické stanovení mají na samotný průběh cyklu zanedbatelný vliv.

Na následujících dvou obrázcích jsou grafy závislosti vodivosti a celkového proteklého objemu na čase pro oba proplachy. Tyto dva proplachy byly provedeny před každou změnou pracovního roztoku. Obrázek 16 znázorňuje výsledky proplachu č. 1. Proplach byl zahájen s průtokem 0,2 l/min, následně byl však průtok zvýšen na 0,5 l/min. Proplach byl ukončen poté, co elektrodou proteklo 5 l destilované vody. U tohoto proplachu byl zvolen vyšší průtok, neboť zde nešlo o desorpci iontů z elektrody, ale primárně o vypuzení starého roztoku do odpadu. Poté následoval proplach č. 2, který je znázorněn na obrázku 17. Zde byl průtok snížen po celou dobu na 0,2 l/min, aby mohla proběhnout co nejúčinnější desorpce iontů z elektrody. Z grafu je patrné, že zhruba po hodině došlo k vyrovnání vstupní a výstupní vodivosti. Hodnota vodivosti se však ustálila na hodnotě kolem 90 $\mu\text{S}/\text{cm}$, což znamená, že i po tomto druhém proplachu v elektrodě zůstávají ionty z předešlého stanovení a je nutné s touto skutečností pro další měření počítat. Tento trend byl opakován při každém proplachu.



Obrázek 16 Graf závislosti vodivosti a celkového objemu na čase, proplach č. 1.

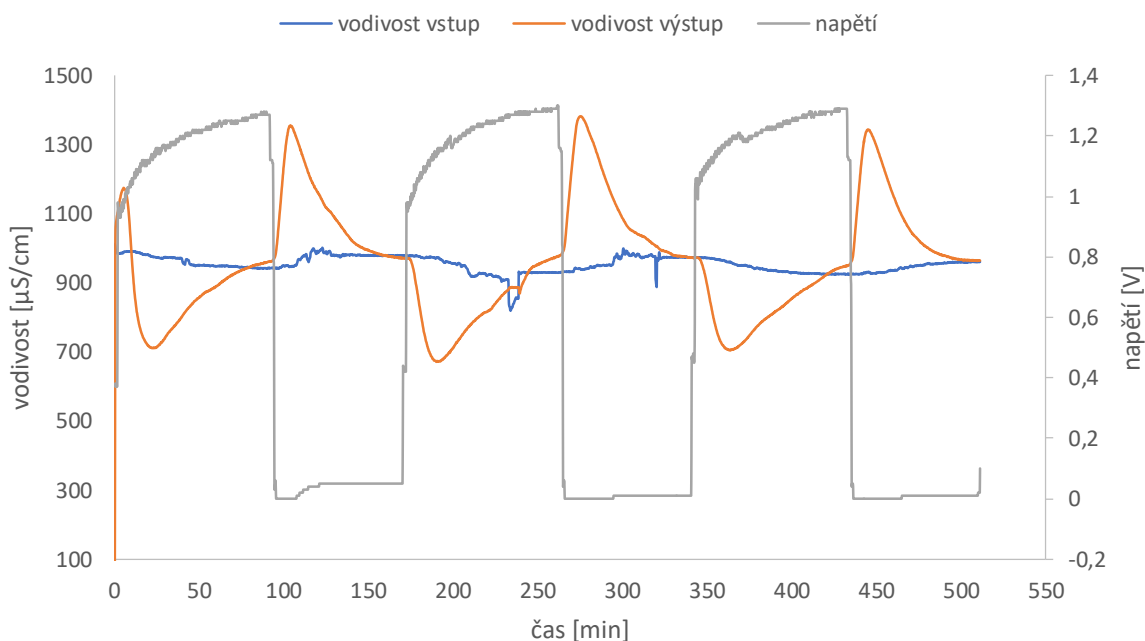


Obrázek 17 Graf závislosti vodivosti a celkového objemu na čase, proplach č. 2.

4.2 Snižování koncentrace vápníku a hořčíku ve vodě

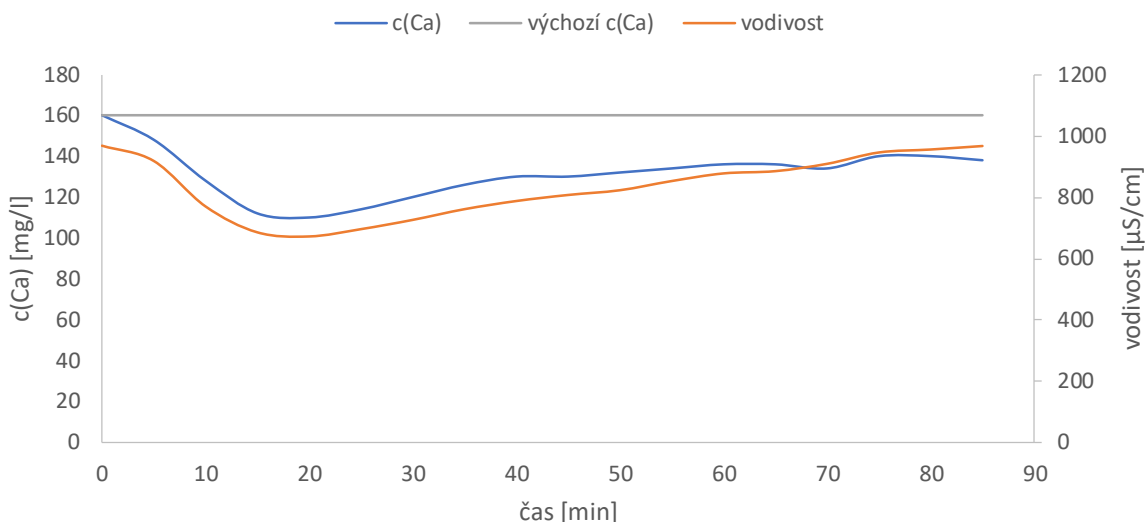
První testovanou skupinou iontů pro úpravu vody byl vápník a hořčík. Nejdříve byl proveden test se samotným vápníkem, následně s hořčíkem a poté s oběma ionty zároveň. Výchozí koncentrace všech iontů v pracovních roztocích byly zvoleny na základě informací ze zdrojů [6,12]. Snahou bylo zvolit reálné koncentrace, které by se mohly v přírodních či odpadních vodách objevit. Výchozí koncentrace pro samotné stanovení vápníku byla zhruba 150 mg/l, hořčíku 50 mg/l a při testování snižování tvrdosti 125 mg/l vápníku a 25 mg/l hořčíku. Hořčík je ve vodách obvykle zastoupen méně než vápník a jejich hmotnostní poměr v pitných vodách je asi 5.

Na obrázku 18 můžeme vidět graf závislosti vodivosti a napětí na čase během tří proběhlých cyklů při snižování koncentrace vápníku z vody. Maximální snížení vápníku nastalo ve 2. i 3. cyklu zhruba ve 23. minutě sorpce. Zde došlo k vyčerpání maximální adsorpční kapacity elektrody a následoval pomalý nárůst výstupní vodivosti. Z grafu vyplývá, že 2. i 3. cyklus mají stejný trend průběhu, a proto je dále uveden graf výsledků snižování koncentrace vápníku pouze pro 2. cyklus. Graf závislosti koncentrace a vodivosti na čase pro 3. cyklus je uveden v příloze B, stejně tak pro všechny ostatní testy. V tabulce 10 však nalezneme souhrnné výsledky pro oba cykly.



Obrázek 18 Graf závislosti vodivosti a napětí na čase, snižování koncentrace vápníku ve vodě, 3 cykly.

Na obrázku 19 je znázorněn graf závislosti koncentrace vápníku a vodivosti na čase druhého cyklu. Z grafu je patrné, že aktuální vodivost v daném čase koresponduje s aktuální koncentrací vápníku. V tabulce 10 jsou potom vypsány nejdůležitější výsledky ze snižování koncentrace vápníku v obou cyklech. Skutečná koncentrace pracovního roztoku byla 160,32 mg/l Ca. Průměrně bylo za každý cyklus vyprodukováno 16 litrů vody s průměrnou koncentrací kolem 130 mg/l, což odpovídá poklesu o 18 %.

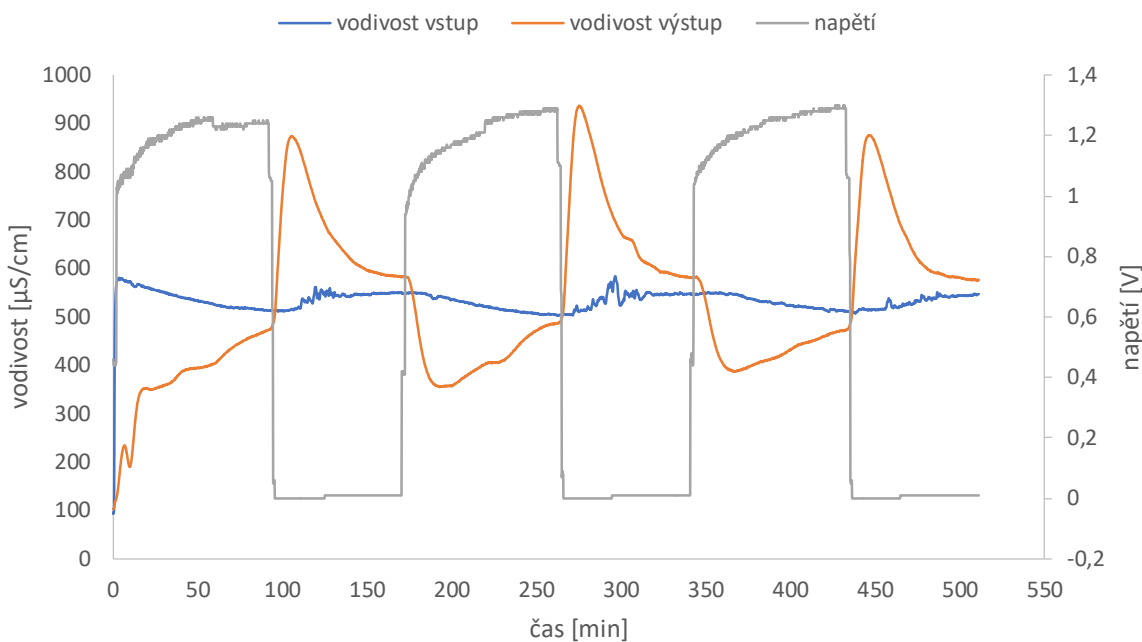


Obrázek 19 Graf závislosti koncentrace vápníku a vodivosti na čase, snižování koncentrace vápníku ve vodě, 2. cyklus.

Tabulka 10 Hlavní výsledky ze snižování koncentrace vápníku ve vodě.

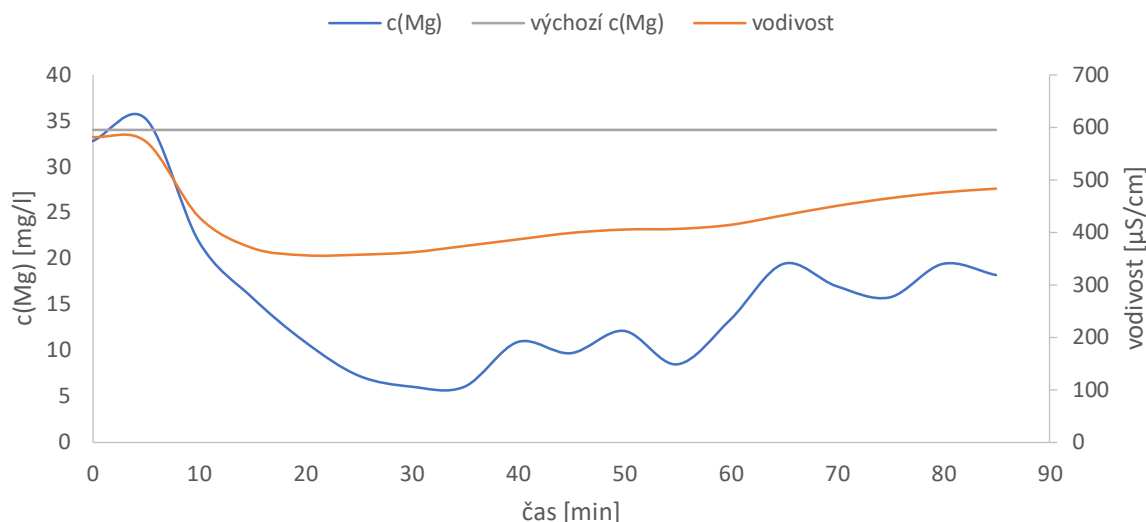
počáteční c(Ca) [mg/l]	160,32	
cyklus	2	3
nejnižší dosažená c(Ca) [mg/l]	110,22	112,22
průměrná c(Ca) [mg/l]	131,82	132,04

Po tomto testu byl proveden test na snižování koncentrace samotného hořčíku. Opět byly provedeny 3 cykly, jejichž průběh je znázorněn na obrázku 20. V tomto případě by bylo vhodné, aby doba desorpce byla o něco delší, neboť ani po nastaveném čase (1:15 hod) nedošlo k úplnému vyrovnání vstupní a výstupní koncentrace, a z tohoto důvodu jsou počáteční hodnoty vodivosti, respektive koncentrace hořčíku, vyšší. Nicméně stejně jako v předchozím případě lze vidět, že cykly probíhají téměř totožně, a proto je následně uveden graf pouze pro 2. cyklus.

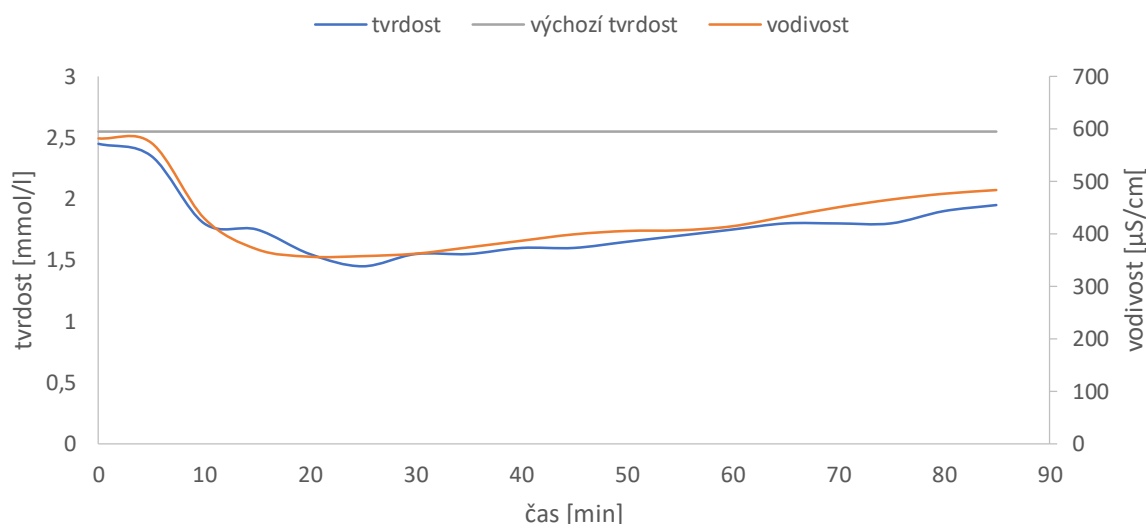


Obrázek 20 Graf závislosti vodivosti a napětí na čase, snižování koncentrace hořčíku ve vodě, 3 cykly.

Graf závislosti koncentrace vápníku a vodivosti na čase můžeme vidět na obrázku 21. V tomto případě koncentrace hořčíku neodpovídá výstupní vodivosti. Přesto můžeme pozorovat pokles obou hodnot na začátku cyklu a poté následné zvyšování. Tento rozdíl je způsoben skutečností, že i po proplachu elektrody po předchozím testu s vápníkem, nedošlo k dokonalému pročištění. V elektrodě tak zůstal roztok se zbytkovou koncentrací vápníku. V tomto testování byl však vedle hořčíku stanoven i samotný vápník, a tak je možné na obrázku 22 vidět, že suma koncentrace vápníku a hořčíku, neboli tvrdost, již odpovídá výstupní vodivosti.



Obrázek 21 Graf závislosti koncentrace hořčíku a vodivosti na čase, snižování koncentrace hořčíku ve vodě, 2. cyklus.



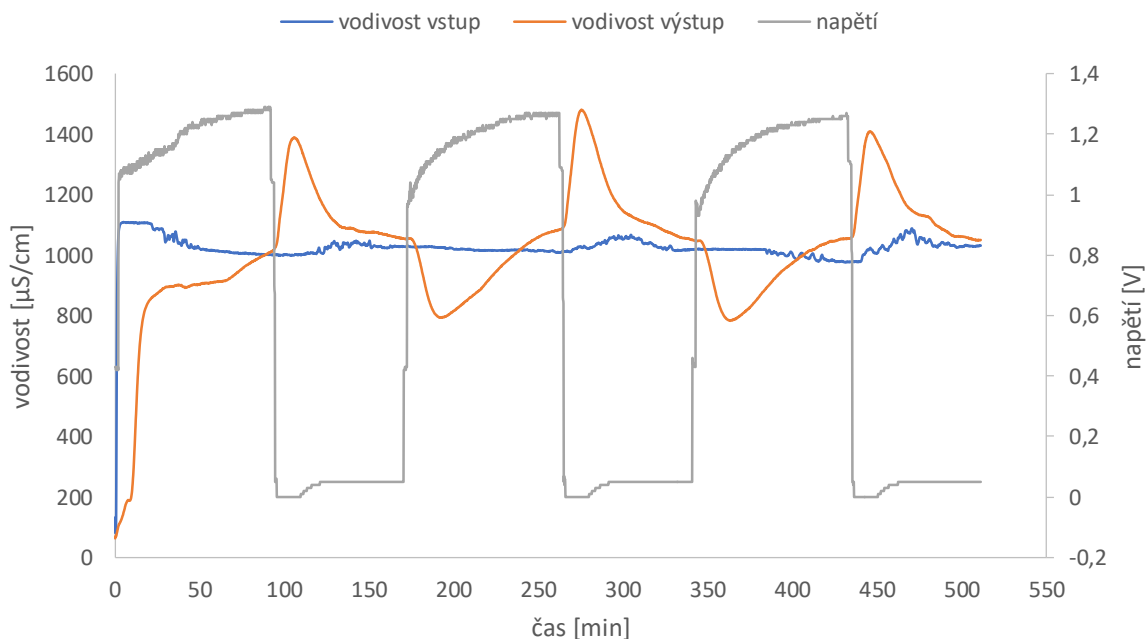
Obrázek 22 Graf závislosti celkové tvrdosti a vodivosti na čase, snižování koncentrace hořčíku ve vodě, 2. cyklus.

V tabulce 11 jsou uvedeny hlavní výsledky ze snižování koncentrace hořčíku ve vodě. Pro úplnost testu jsou v tabulce uvedeny i hlavní výsledky pro vápník. K dosažení nejnižší koncentrace hořčíku došlo v obou cyklech kolem 25. minuty sorpce. V důsledku nižší vstupní koncentrace oproti testu s vápníkem můžeme vidět, že nárůst koncentrace a vodivosti při sorpci je pozvolnější. U hořčíku došlo ke snížení koncentrace v obou cyklech téměř o 55 %. Během cyklů bylo vyprodukováno 16 litrů s průměrnou koncentrací hořčíku 15,59 mg/l, respektive 16 litrů s průměrnou koncentrací 16,88 mg/l.

Tabulka 11 Hlavní výsledky ze snižování koncentrace hořčíku ve vodě.

počáteční c(Ca) [mg/l]	54,11	
počáteční c(Mg) [mg/l]	34,03	
cyklus	2	3
nejnižší dosažená c(Mg) [mg/l]	6,07	6,07
průměrná c(Mg) [mg/l]	15,59	16,88
nejnižší dosažená c(Ca) [mg/l]	30,06	40,08
průměrná c(Ca) [mg/l]	45,54	50,55

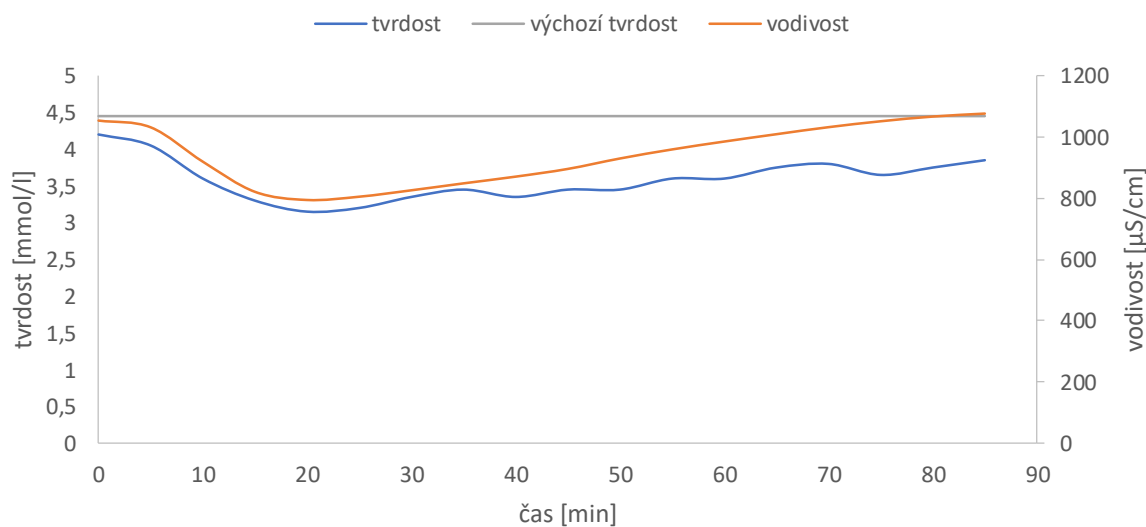
Test na změkčování vody byl proveden, přestože oba prvky byly stanoveny již v předchozím testu. Naši snahou bylo simulovat reálné vody, a proto byl poměr koncentrace vápníku a hořčíku oproti 2. testu změněn. Na obrázku 23 je znázorněn graf závislosti vodivosti a napětí na čase. Je patrné, že 2. a 3. cyklus probíhaly opět totožně. Avšak ve 2. cyklu došlo k překročení hodnoty výstupní vodivosti nad vstupní již po 70 minutách a v 3. cyklu k tomuto jevu došlo dokonce již po zhruba 60 minutách. Protože po těchto časech je produkována voda o vyšší výstupní vodivosti, než je vodivost vstupní, nemá pro nás elektroda již žádný kladný přínos. V tomto případě by tedy bylo vhodné zkrátit dobu sorpce.



Obrázek 23 Graf závislosti vodivosti a napětí na čase, změkčování vody, 3 cykly.

Na dalším obrázku je znázorněn graf závislosti celkové tvrdosti a vodivosti na čase při změkčování vody, konkrétně pro 2. cyklus. I zde můžeme vidět, že celková tvrdost

koresponduje s výstupní vodivostí. V tabulce 12 jsou potom shrnuty nejdůležitější výsledky z tohoto testu. Výstupní tvrdost byla 4,45 mmol/l a jednalo se tedy o velmi tvrdou vodu [9]. Nejnižší dosažené tvrdosti bylo dosaženo u obou cyklů ve 20. minutě sorpce. Poté následoval opět nárůst jak celkové tvrdosti, tak i vodivosti. Průměrná tvrdost ve 2. cyklu byla 3,59 mmol/l, ve 3. cyklu 3,43 mmol/ a během sorpce bylo vyprodukováno 16 litrů vody s touto koncentrací v každém cyklu. Jednalo se stále o tvrdou vodu, avšak ve druhém cyklu jsme se již dostali do doporučené hodnoty pro pitnou vodu, tedy do rozmezí 2-3,5 mmol/l (Vyhláška č. 70/2018 Sb.). Celkem tedy došlo ke snížení tvrdosti zhruba o 20 % v obou cyklech.



Obrázek 24 Graf závislosti celkové tvrdosti a vodivosti na čase, změkčování vody, 2. cyklus.

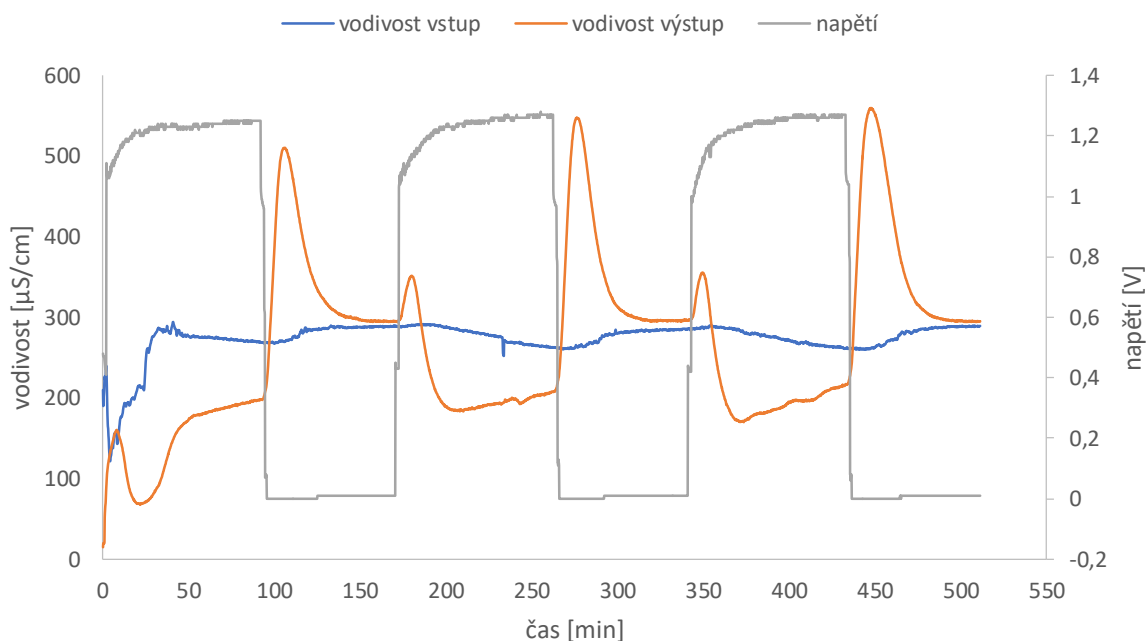
Tabulka 12 Hlavní výsledky ze změkčování vody.

počáteční c(Ca+Mg) [mmol/l]	4,45	
cyklus	2	3
nejnižší dosažená c(Ca+Mg) [mmol/l]	3,15	2,90
průměrná c(Ca+Mg) [mmol/l]	3,59	3,43

4.3 Snížování koncentrace dusičnanů ve vodě

Další testovanou látkou byl dusičnan amonný, protože i dusičnany patří ve vodě k velmi výrazně zastoupeným aniontům. Na obrázku 25 můžeme vidět graf závislosti vodivosti a napětí na čase pro dusičnan amonný během tří cyklů. Oproti předchozím měřením v grafu pozorujeme, že na začátku sorpce 2. i 3. cyklu došlo nejdříve ke krátkému navýšení vodivosti. To je pravděpodobně způsobeno degradací elektrod. Zvýšení vodivosti po vložení napětí 1,2 V odpovídá desorpci iontů, které se v předešlé regeneraci adsorbovaly na opačnou elektrodu. Přestože desorpce probíhala při napětí 0 V, po desorbování všech iontů došlo

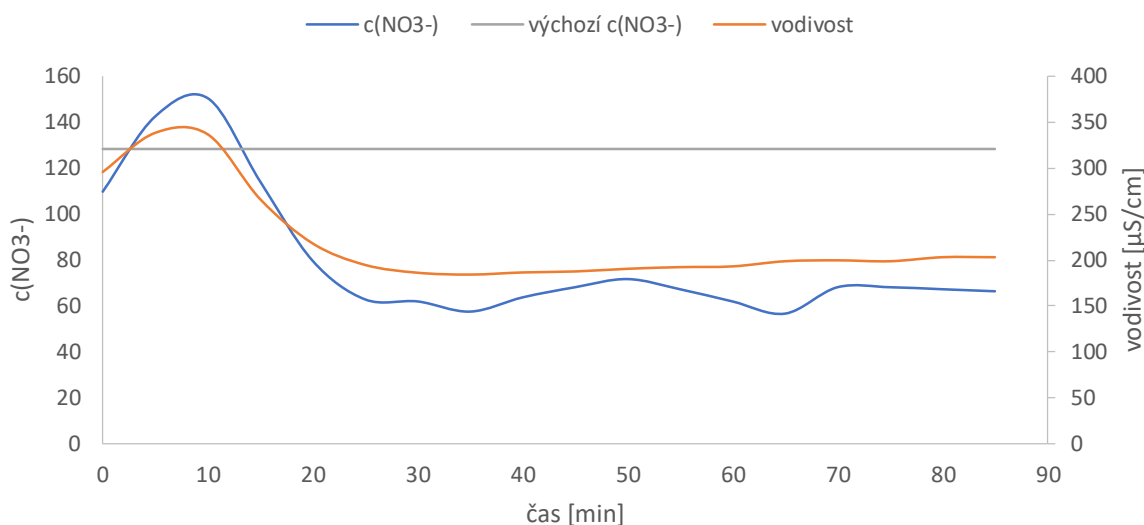
také k adsorpci těchto iontů na opačnou elektrodu. Degradace elektrod je pravděpodobně způsobena oxidací uhlíkové elektrody. Na povrchu tak mohou vznikat například karboxylové skupiny, které mají záporný náboj a degradují tak kladnou elektrodu, která přitahuje anionty. Ty jsou následně od kladné elektrody odpuzovány a zmenší se tak povrch pro adsorpci. Nicméně i zde probíhal 2. a 3. cyklus stejným způsobem.



Obrázek 25 Graf závislosti vodivosti a napětí na čase, snižování koncentrace dusičnanů, 3 cykly.

Graf závislosti koncentrace a vodivosti na čase pro 2. cyklus je zobrazen na obrázku 26. Zde vidíme, že zvýšení vodivosti na začátku sorpce odpovídá i samotná koncentrace dusičnanů. Ke snížení koncentrace dusičnanů v porovnání s výchozím roztokem došlo až po 10. minutě sorpce. Poté následoval rychlý pokles, kdy zhruba ve 25. minutě sorpce bylo dosaženo nejnižší vodivosti a následně byla produkována voda s touto vodivostí až do konce procesu sorpce. V tabulce 13 jsou vypsány nejpodstatnější výsledky tohoto testu. Průměrná koncentrace dusičnanů po celou dobu sorpce byla 79, 93 mg/l, respektive 78,30 mg/l. Došlo tedy k produkci 16 litrů vody s koncentrací sníženou téměř o 40 % a to v každém z testovaných cyklů. Pokud zanedbáme degradaci a průměrnou koncentraci vypočítáme až od 15. minuty sorpce, kdy došlo k faktickému snižování koncentrace dusičnanů, dostaneme průměrné hodnoty 69,06 a 68,53 mg/l. To odpovídá výrobě vody se sníženou koncentrací dusičnanů téměř o 55 %. Došlo tedy k podstatně většímu snížení koncentrace, než tomu bylo u předchozích testů, přestože se jednalo o srovnatelné výchozí koncentrace. Avšak jedná se o porovnávání hmotnostních koncentrací. V případě dusičnanu amonného také musíme vzít v potaz sterický faktor jednotlivých molekul, kde dusičnany a amonné ionty jsou objemnějšími molekulami, než je tomu například u chloridů a vápenných iontů, a tak mají i nižší mobilitu. V neposlední řadě je dusičnan amonný solí slabé zásady a silné kyseliny

oproti chloridu vápenatému, který je solí silné kyseliny i zásady. Proto v případě dusičnanu amonného nebude disociace tak výrazná, jako v případě chloridu.



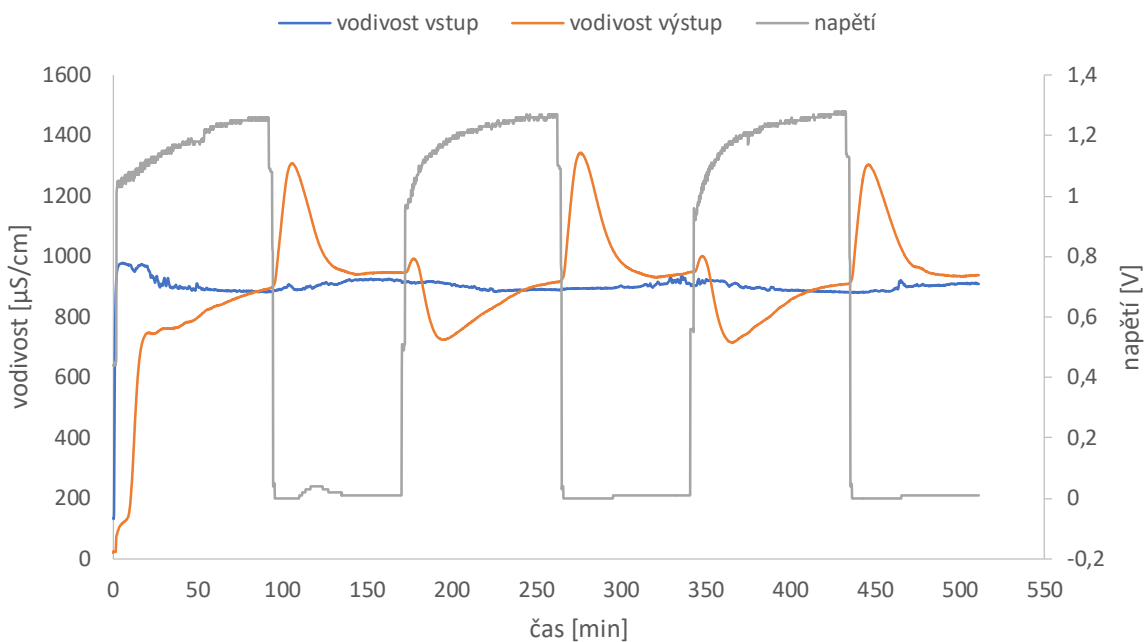
Obrázek 26 Graf závislosti koncentrace dusičnanů a vodivosti na čase, snižování koncentrace dusičnanů, 2. cyklus.

Tabulka 13 Hlavní výsledky ze snižování koncentrace dusičnanů ve vodě.

počáteční $c(\text{NO}_3^-)$ [mg/l]	128,37	
cyklus	2	3
nejnižší dosažená $c(\text{NO}_3^-)$ [mg/l]	57,55	61,97
průměrná $c(\text{NO}_3^-)$ [mg/l]	79,93	78,30
průměrná $c(\text{NO}_3^-)$ [mg/l] 15-85 min	69,06	68,53

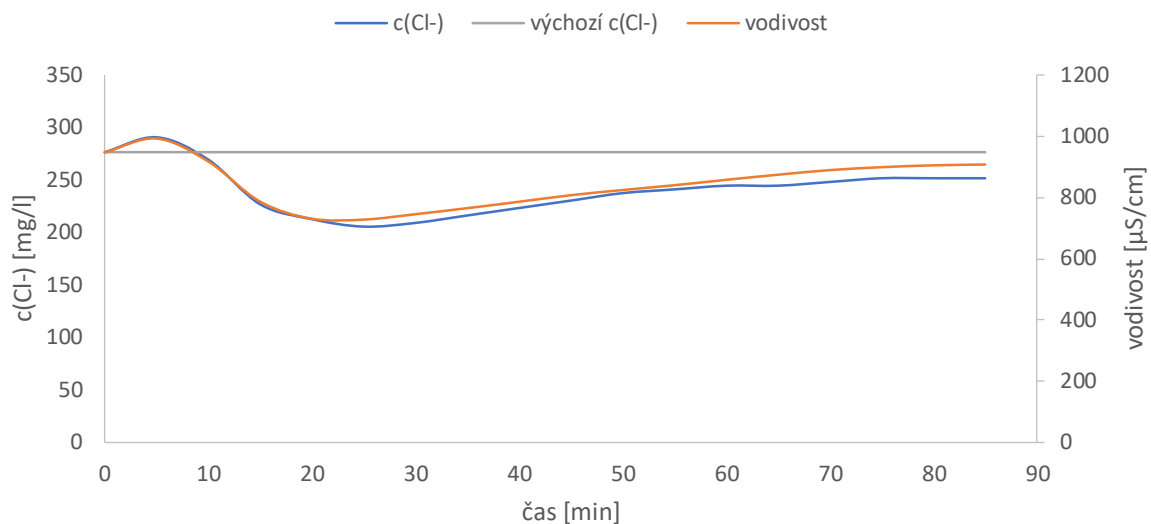
4.4 Snižování koncentrace chloridů ve vodě

Také chloridy patří mezi základní anionty vyskytující se v přírodních i užitkových vodách. Jejich koncentrace jsou oproti dusičnanům vyšší, a přestože nemají přímý vliv na zdraví člověka, jejich koncentrace je hlídána v souvislosti s ovlivněním chuti. Výchozí látkou pro testování chloridů byl chlorid sodný. Na obrázku 27 je zobrazen graf závislosti vodivosti a vloženého napětí na čase pro 3 cykly. I zde můžeme vidět stejný trend jako u předchozích testů, patrné je střídání sorpce a desorpce. Avšak i v tomto testu pozorujeme mírné zvýšení vodivosti na začátku sorpce každého cyklu. Také v tomto případě se jedná o degradaci elektrod vysvětlenou u předchozího testu s dusičnany. Oproti testu s dusičnany dochází po dosažení nejnižší vodivosti kolem 20. minuty sorpce k poměrně rychlému nárůstu vodivosti. Tento nárůst je způsoben vyšší koncentrací chloridů (a sodíkových kationtů), než tomu bylo u předešlých testů. Z tohoto důvodu došlo k rychlému vyčerpání adsorpčních míst a vodivost tak rostla.



Obrázek 27 Graf závislosti vodivosti a napětí na čase, snižování koncentrace chloridů, 3 cykly.

Obrázek 28 ukazuje graf závislosti koncentrace chloridů a vodivosti na čase při 2. cyklu. Prvotnímu zvýšení vodivosti a s tím i koncentrace chloridů nad hodnotu koncentrace výchozího roztoku odpovídá pík do začátku sorpce do zhruba 10. minuty. Poté následoval pozvolný pokles do zhruba 20. minuty a následné zvyšování koncentrace. Hlavní výsledky pro oba cykly jsou opět uvedeny v tabulce 14. Z počáteční koncentrace 276,53 mg/l chloridů se nám podařilo vyprodukovat v 2. cyklu 16 l vody s koncentrací 240,04 mg/l a ve 3. cyklu stejný objem s koncentrací 236,94 mg/l. Pokud počáteční nárůst koncentrace, od 15. minuty sorpce by průměrné hodnoty byly 231,71 a 228,17 mg/l. Jedná se však o pokles pouze o 15 %. Tento malý pokles koncentrace je pravděpodobně způsoben vysokou počáteční koncentrací chloridů a také z důvodu degradace elektrody.



Obrázek 28 Graf závislosti koncentrace chloridů a vodivosti na čase, snižování koncentrace chloridů 2. cyklus.

Tabulka 14 Hlavní výsledky ze snižování koncentrace chloridů ve vodě.

počáteční $c(\text{Cl}^-)$ [mg/l]	276,53	
cyklus	2	3
nejnižší dosažená $c(\text{Cl}^-)$ [mg/l]	205,63	202,08
průměrná $c(\text{Cl}^-)$ [mg/l]	240,04	236,94
průměrná $c(\text{Cl}^-)$ [mg/l] 15-85 min	231,71	228,17

5 ZÁVĚR

Tato diplomová práce se věnovala využití kapacitní deionizace pro úpravu vody. Poloprovodní jednotka kapacitní deionizace byla zapůjčena od firmy ASIO spol. s.r.o. V teoretické části jsou stručně shrnuty základní údaje o kapacitní deionizaci, materiálu elektrod, praktickém využití této metody a její kombinaci s jinými technologiemi.

V experimentální části bylo cílem vyzkoušet fungování této metody pro reálně se vyskytující koncentrace různých kationtů a aniontů, převážně v povrchových, případně podzemních vodách. V první fázi byl proveden výběr ze dvou poskytnutých elektrod a nastavení proplachů při změně pracovních roztoků.

Zvolenými kationty byly hojně se vyskytující vápník a hořčík a s nimi spojená tvrdost vody. Absence či nadbytek těchto iontů ve vodě může představovat vážná zdravotní rizika. Vedle těchto rizik pro člověka je tvrdost parametrem, který je velmi hlídáný v mnoha průmyslových odvětvích. Především pro tvorbu vodního kamene a s tím spojeným zhoršováním provozních parametrů. Byla ověřena možnost použití této metody pro separaci kationtů z vody. V proběhlých cyklech došlo ke snížení koncentrace vápníku o 18 %, hořčíku o téměř 55 % a u tvrdosti vody došlo ke změkčení o 20 %. Tyto hodnoty jsou silně závislé na výchozí koncentraci daných iontů a celkového nastavení fáze sorpce/desorpce. Využití má tato metoda především v oblasti pitných vod, neboť v konkurenci jiných odsolovacích/změkčovacích technologií nevyžaduje přidavek žádných dalších chemikálií a nedochází k produkci velkého množství odpadu. V porovnání s reverzní osmózou pak tato voda nemusí být následně pro účely pitné vody mineralizována, neboť stupeň mineralizace je možné kontrolovat podle nastavení provozních parametrů.

Další testovanou skupinou byly běžně se vyskytující anionty, konkrétně dusičnany a chloridy. Zde test na snižování obsahu dusičnanů vykazoval snížení výchozí koncentrace během procesu sorpce o zhruba 55 %, u chloridů pouze o 15 %. U chloridů nastal nejmenší pokles koncentrace ze všech testů, neboť jejich koncentrace byla ze všech stanovovaných látek největší. U experimentů s anionty jsme také již pozorovali degradaci elektrody, která byla pravděpodobně způsobena oxidací elektrody. Docházelo tak nejdříve k malému navýšení vodivosti po zahájení sorpce, a tím zhoršení celkových hodnot pro tyto testy. Nicméně i k odstranění aniontů je tato metoda vhodná, ať už se jedná o odsolování či různé nadlimitní specifické výskyty jiných aniontů.

Přestože jsme používali elektrodu z aktivního uhlí, a která byla již dříve využita, vykazuje metoda kapacitní deionizace slibné výsledky pro úpravu či čištění vod. Pokud vezmeme v potaz, že se jedná o nenáročnou metodu, co se obsluhy i spotřeby energie týče, a její šetrnost k životnímu prostředí, lze předpokládat, že metoda CDI bude v budoucnu stále více prozkoumávána a zaváděna do běžné praxe, zvláště tam, kde se použití konkurenčních metod nevyplatí.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] UN-WATER. *Summary Progress Update 2021: SDG 6 - water and sanitation for all*. 2021
- [2] PORADA, S., R. ZHAO, A. VAN DER WAL, V. PRESSER a P. M. BIESHEUVEL. Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization. *Progress in Materials Science* [online]. 2013, **58**(8), 1388–1442 [vid. 2020-10-16]. ISSN 00796425. Dostupné z: doi:10.1016/j.pmatsci.2013.03.005
- [3] HENDRICKS, David W. *Water Treatment Unit Processes: Physical and Chemical*. Boca Raton: Taylor & Francis, 2006. ISBN 0-8247-0695-1.
- [4] BIELA, Renata a Josef BERÁNEK. *Úprava vody a balneotechnika*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2004. ISBN 80-214-2563.
- [5] XING, Wenle, Jie LIANG, Wangwang TANG, Di HE, Ming YAN, Xiangxi WANG, Yuan LUO, Ning TANG a Mei HUANG. Versatile applications of capacitive deionization (CDI)-based technologies. *Desalination* [online]. 2020, **482**. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2020.114390
- [6] PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 2. 1999. ISBN 80-03-00525-6.
- [7] MALÝ, Josef a Jitka MALÁ. *Chemie a technologie vody*. 2. dopl. v. Brno: ARDEC, 2006. ISBN 80-86020-50-9.
- [8] WHO. *Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first addendum*. Geneva: World Health Organization, 2017. ISBN 978-92-4-154995-0.
- [9] *Tvrdość vody - Pražské vodovody a kanalizace, a.s.* [online]. [vid. 2021-03-12]. Dostupné z: <https://www.pvk.cz/vse-o-vode/pitna-voda/vlastnosti-vody/tvrdość-vody/>
- [10] KOŽÍŠEK, František. *Zdravotní význam „tvrdosti“ pitné vody* [online]. 2003. Dostupné z: <https://www.vak.cz/soubory/tvrdość.pdf>
- [11] WHO. *Calcium and magnesium in drinking-water: public health significance*. Geneva: World Health Organization, 2009. ISBN 978-92-4-156355-0.
- [12] HORÁKOVÁ, Marta. *Analytika vody*. Praha: VŠCHT, 2003. ISBN 80-7080-520-X.
- [13] *Vyhláška č. 70/2018 Sb. - Vyhláška, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody*
- [14] HOU, Chia-Hung a Cheng-Ye HUANG. A comparative study of electrosorption selectivity of ions by activated carbon electrodes in capacitive deionization. *Desalination* [online]. 2013, **314**, 124–129. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2012.12.029

- [15] GARCÍA-QUISMONDO, Enrique, Roberto GÓMEZ, Fernando VAQUERO, Ana López CUDERO, Jesús PALMA a Marc ANDERSON. New testing procedures of a capacitive deionization reactor. *Phys. Chem. Chem. Phys* [online]. 2013, **15**, 7648. Dostupné z: doi:10.1039/c3cp50514f
- [16] ZHANG, Changyong, Di HE, Jinxing MA, Wangwang TANG a T DAVID WAITE. Faradaic reactions in capacitive deionization (CDI)-problems and possibilities: A review. *Water Research* [online]. 2018, **128**, 314–330 [vid. 2020-11-01]. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2017.10.024
- [17] LUCIANO, Milene Adriane, Hélio RIBEIRO, Gisele Eva BRUCH a Glaura Goulart SILVA. Efficiency of capacitive deionization using carbon materials based electrodes for water desalination. *Journal of Electroanalytical Chemistry* [online]. 2020, **859**. Dostupné z: doi:10.1016/j.jelechem.2020.113840
- [18] TANG, Wangwang, Jie LIANG, Di HE, Jilai GONG, Lin TANG, Zhifeng LIU, Dongbo WANG a Guangming ZENG. Various cell architectures of capacitive deionization: Recent advances and future trends. *Water Research* [online]. 2019, **150**, 225–251. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2018.11.064
- [19] ZHAO, Yajing, Yue WANG, Ruguo WANG, Yafei WU, Shichang XU a Jixiao WANG. Performance comparison and energy consumption analysis of capacitive deionization and membrane capacitive deionization processes. *Desalination* [online]. 2013, **324**, 127–133. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2013.06.009
- [20] BIESHEUVEL, P M a A VAN DER WAL. Membrane capacitive deionization. *Journal of Membrane Science* [online]. 2010, **346**, 256–262. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2009.09.043
- [21] YOON, Hongsik, Kyusik JO, Je KIM a Jeyong YOON. Effects of characteristics of cation exchange membrane on desalination performance of membrane capacitive deionization. *Desalination* [online]. 2019, **458**, 116–121. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2019.02.009
- [22] GAO, Xin, Ayokunle OMOSEBI, James LANDON a Kunlei LIU. Surface charge enhanced carbon electrodes for stable and efficient capacitive deionization using inverted adsorption-desorption behavior. *Energy Environmental Science* [online]. 2015, **8**, 897–909. Dostupné z: doi:10.1039/c4ee03172e
- [23] LEE, Jaehan, Seoni KIM, Choonsoo KIM a Jeyong YOON. Hybrid capacitive deionization to enhance the desalination performance of capacitive techniques. *Energy Environmental Science* [online]. 2014, **7**, 3683–3689. Dostupné z: doi:10.1039/c4ee02378a

- [24] MORENO, Daniel a Marta C HATZELL. Influence of Feed-Electrode Concentration Differences in Flow-Electrode Systems for Capacitive Deionization. *Industrial Engineering Chemistry Research* [online]. 2018, **57**, 8802–8809. Dostupné z: doi:10.1021/acs.iecr.8b01626
- [25] DOORNBUSCH, G J, J E DYKSTRA, P M BIESHEUVEL BD a M E SUSS. Fluidized bed electrodes with high carbon loading for water desalination by capacitive deionization. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2016, **4**, 3642. Dostupné z: doi:10.1039/c5ta10316a
- [26] AHMED, Ashique a Sanjay TEWARI. Capacitive deionization: Processes, materials and state of the technology. *Journal of Electroanalytical Chemistry* [online]. 2018, **813**, 178–192. Dostupné z: doi:10.1016/j.jelechem.2018.02.024
- [27] OLADUNNI, Jimoh, Jerina H ZAIN, Abdul HAI, Fawzi BANAT, G BHARATH a Emad ALHSEINAT. A comprehensive review on recently developed carbon based nanocomposites for capacitive deionization: From theory to practice. *Separation and Purification Technology* [online]. 2018, **207**, 291–320. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2018.06.046
- [28] ZOU, Linda, Gayle MORRIS a Daoduo QI. Using activated carbon electrode in electrosorptive deionisation of brackish water. *Desalination* [online]. 2008, **225**, 329–340. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2007.07.014
- [29] PEKALA, R W, J C FARMER, C T ALVISO, T D TRAN, S T MAYER, J M MILLER a B DUNN. Carbon aerogels for electrochemical applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1998, **225**, 74–80.
- [30] LIU, Yong, Chunyang NIE, Likun PAN, Xingtao XU, Zhuo SUN a Daniel H C CHUA. Carbon aerogels electrode with reduced graphene oxide additive for capacitive deionization with enhanced performance. *Inorganic Chemistry Frontiers* [online]. 2014, **1**, 249–255. Dostupné z: doi:10.1039/c3qi00102d
- [31] PORADA, S, L WEINSTEIN, R DASH, A VAN DER WAL, M BRYJAK, Y GOGOTSI a P M BIESHEUVEL. Water Desalination Using Capacitive Deionization with Microporous Carbon Electrodes. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2012, **4**, 1194–1199. Dostupné z: doi:10.1021/am201683j
- [32] PRESSER, Volker, Min HEON a Yury GOGOTSI. Carbide-Derived Carbons - From Porous Networks to Nanotubes and Graphene. *Advanced Functional Materials* [online]. 2011, **21**(5), 810–833 [vid. 2020-11-17]. ISSN 1616301X. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.201002094

- [33] ZHAO, Xiaoyu, Hongxin WEI, Huachao ZHAO, Yanfei WANG a Na TANG. Electrode materials for capacitive deionization: A review. *Journal of Electroanalytical Chemistry* [online]. 2020, **873**, 114416. Dostupné z: doi:10.1016/j.jelechem.2020.114416
- [34] PEIGNEY, A, Ch LAURENT, E FLAHAUT, R R BACSA a A ROUSSET. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon*. 2001, **39**, 507–514.
- [35] LIU, Peiyong, Tingting YAN, Liyi SHI, Ho Seok PARK, Xuecheng CHEN, Zhigang ZHAO a Dongsong ZHANG. Graphene-based materials for capacitive deionization. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2017, **5**, 13907–13943. Dostupné z: doi:10.1039/c7ta02653f
- [36] LI, Haibo, Ting LU, Yankun ZHAN, Chunyang NIE a Zhuo SUN. A comparative study on electrosorptive behavior of carbon nanotubes and graphene for capacitive deionization. *Journal of Electroanalytical Chemistry* [online]. 2011, **653**, 40–44. Dostupné z: doi:10.1016/j.jelechem.2011.01.012
- [37] JIA, Baoping a Wei ZHANG. Preparation and Application of Electrodes in Capacitive Deionization (CDI): a State-of-Art Review. *Nanoscale Research Letters* [online]. 2016, **11**. Dostupné z: doi:10.1186/s11671-016-1284-1
- [38] ZHANG, Wei, Mohamed MOSSAD a Linda ZOU. A study of the long-term operation of capacitive deionisation in inland brackish water desalination. *Desalination* [online]. 2013, **320**, 80–85 [vid. 2020-11-04]. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2013.04.010
- [39] SUSS, M E, S PORADA, X SUN, P M BIESHEUVEL, de J YOON a V PRESSER. Water desalination via capacitive deionization: what is it and what can we expect from it? *Energy Environmental Science* [online]. 2015, **8**, 2296. Dostupné z: doi:10.1039/c5ee00519a
- [40] WANG, Li a Shihong LIN. Mechanism of Selective Ion Removal in Membrane Capacitive Deionization for Water Softening. *Environmental Science Technology* [online]. 2019, **53**, 5797–5804. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.9b00655
- [41] HE, Calvin, Jinxing MA, Changyong ZHANG, Jingke SONG a T DAVID WAITE. Short-Circuited Closed-Cycle Operation of Flow-Electrode CDI for Brackish Water Softening. *Environmental Science Technology* [online]. 2018, **52**, 9350–9360. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.8b02807
- [42] SEO, Seok-Jun, Hongrae JEON, Jae Kwang LEE, Gha-Young KIM, Daewook PARK, Hideo NOJIMA, Jaeyoung LEE a Seung-Hyeon MOON. Investigation on removal of hardness ions by capacitive deionization (CDI) for water softening applications. *Water Research* [online]. 2009, **44**(2010), 2267–2275. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2009.10.020

- [43] GUYES, Eric N, Tahel MALKA a Matthew E SUSS. Enhancing the Ion-Size-Based Selectivity of Capacitive Deionization Electrodes. *Environmental Science Technology* [online]. 2019, **53**. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.8b06954
- [44] ZHAO R., VAN SOESTBERGEN M., RIJNAARTS H.H.M., VAN DER WAL A., BAZANTM.Z., Biesheviel P.M. Time-dependent ion selectivity in capacitive charging of porous electrodes. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2012, **384**, 38–44 [vid. 2021-01-23]. Dostupné z: doi:doi:10.1016/j.jcis.2012.06.022
- [45] LEONG, Zhi Yi a Hui Ying YANG. Capacitive Deionization of Divalent Cations for Water Softening Using Functionalized Carbon Electrodes. *ACS Omega*. 2020, **5**.
- [46] HOU, Chia-Hung, Patricia TABOADA-SERRANO, Sotira YIACOUMI a Costas TSOURIS. Electrosorption selectivity of ions from mixtures of electrolytes inside nanopores. *The Journal of Chemical Physics* [online]. 2008, **129**, 8499. Dostupné z: doi:10.1063/1.3033562
- [47] COONSOO, Kim, Jaehan LEE, Kim SEONGHWAN a Yoon JEYONG. Electrochemical softening using capacitive deionization (CDI) with zeolite modified carbon electrode (ZMCE). *Desalination and Water Treatment*. 2016, **57**(51), 24682–24687.
- [48] NIE, Pengfei, Bin HU, Xiaohong SHANG, Zhengzheng XIE, Manhong HUANG a Jianyun LIU. Highly efficient water softening by mordenite modified cathode in asymmetric capacitive deionization. *Separation and Purification Technology* [online]. 2020, **250**. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2020.117240
- [49] YOON, Hongsik, Jiho LEE, Sang-Ryoung KIM, Junil KANG, Seonghwan KIM, Choonsoo KIM a Yoon JEYONG. Capacitive deionization with Ca-alginate coated-carbon electrode for hardness control. *Desalination* [online]. 2016, **392**, 46–53. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2016.03.019
- [50] CHOI, Jongmoon, Pema DORJI, Ho Kyong SHON a Seungkwan HONG. Applications of capacitive deionization: Desalination, softening, selective removal, and energy efficiency. *Desalination* [online]. 2019, **449**, 118–130 [vid. 2020-10-13]. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2018.10.013
- [51] CHEN, Raylin, Thomas SHEEHAN, Jing Lian NG, Matthew BRUCKS a Xiao SU. Capacitive deionization and electrosorption for heavy metal removal. *Environmental Science Water Research & Technology* [online]. 2020, **6**, 258. Dostupné z: doi:10.1039/c9ew00945k
- [52] SHARMA, K. Sanjay. *Heavy Metals In Water: Presence, Removal and Safety*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2014. ISBN 978-1-78262-017-4.

- [53] FAN, Chen-Shiuan, Ssu-Chia TSENG, Kung-Cheh LI a Chia-Hung HOU. Electro-removal of arsenic(III) and arsenic(V) from aqueous solutions by capacitive deionization. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2016, **312**, 208–215. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2016.03.055
- [54] FAN, Chen-Shiuan, Sofia YA, Hsuan LIOU a Chia-Hung HOU. Capacitive deionization of arsenic-contaminated groundwater in a single-pass mode. *Chemosphere* [online]. 2017, **184**, 924–931. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2017.06.068
- [55] HUANG, Zhe, Lu LU, Zhenxiao CAI a Jason REN. Individual and competitive removal of heavy metals using capacitive deionization. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2016, **302**, 323–331. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2015.09.064
- [56] MARMANIS, D I, K I DERMENTZIS, A K CHRISTOFORIDIS a K G OUZOUNIS. Cadmium Removal From Aqueous Solution by Capacitive Deionization with Nano-Porous Carbon Electrodes. *Journal of Engineering Science and Technology* [online]. 2013, **6**(5), 165–166 [vid. 2021-01-26]. Dostupné z: www.jestr.org
- [57] SU, Xiao, Akihiro KUSHIMA, Cameron HALLIDAY, Jian ZHOU, Ju LI a T Alan HATTON. Electrochemically-mediated selective capture of heavy metal chromium and arsenic oxyanions from water. *Nature Communications* [online]. 2018, **9**. Dostupné z: doi:10.1038/s41467-018-07159-0
- [58] HUANG, Shu-Yun, Chen-Shiuan FAN a Chia-Hung HOU. Electro-enhanced removal of copper ions from aqueous solutions by capacitive deionization. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2014, **278**, 8–15. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2014.05.074
- [59] WANG, Tianyu, Changyong ZHANG, Langming BAI, Binghan XIE, Zhendong GAN, Jiajian XING, Guibai LI a Heng LIANG. Scaling behavior of iron in capacitive deionization (CDI) system. *Water Research* [online]. 2020, **171**. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2019.115370
- [60] CHEN, Fang-Fang, Hao-Fei LI, Xue-Ru JIA, Zhao-Yu WANG, Xuan LIANG, Yu-ing QIN, Wen-Qing CHEN a Tian-Qi AO. Characteristic and model of phosphate adsorption by activated carbon electrodes in capacitive deionization. *Separation and Purification Technology* [online]. 2020, **236**. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2019.116285
- [61] HUANG, Gaw Hao, Teng Chien CHEN, Shu Fang HSU, Yao Hui HUANG a Shun Hsing CHUANG. Capacitive deionization (CDI) for removal of phosphate from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment* [online]. 2014, **52**(4–6), 759–765 [vid. 2021-01-27]. ISSN 19443986. Dostupné z: doi:10.1080/19443994.2013.826331

- [62] KIM, Yu-Jin a Jae-Hwan CHOI. Selective removal of nitrate ion using a novel composite carbon electrode in capacitive deionization. *Water Research* [online]. 2012, **46**, 6033–6039. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2012.08.031
- [63] LADO, Julio J., Rodolfo E. PÉREZ-ROA, Jesse J. WOUTERS, M. Isabel TEJEDOR-TEJEDOR, Cade FEDERSPILL, Juan M. ORTIZ a Marc A. ANDERSON. Removal of nitrate by asymmetric capacitive deionization. *Separation and Purification Technology* [online]. 2017, **183**, 145–152 [vid. 2021-01-27]. ISSN 18733794. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2017.03.071
- [64] KALFA, Ayelet, Barak SHAPIRA, Alexey SHOPIN, Izaak COHEN, Eran AVRAHAM a Doron AURBACH. Capacitive deionization for wastewater treatment: Opportunities and challenges. *Chemosphere* [online]. 2020, **241** [vid. 2020-10-13]. ISSN 18791298. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2019.125003
- [65] KANG, Junil, Taeyoung KIM, Hojoon SHIN, Jiho LEE, Jung-Ik HA a Jeyong YOON. Direct energy recovery system for membrane capacitive deionization. *Desalination* [online]. 2016, **398**, 144–150. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2016.07.025
- [66] FENG, Cuijie, Cheng-Chang TSAI, Chih-Yu MA, Chang-Ping YU a Chia-Hung HOU. Integrating cost-effective microbial fuel cells and energy-efficient capacitive deionization for advanced domestic wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2017, **330**, 1–10. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2017.07.122
- [67] CHOI, Jongmoon, Yoontaek OH, Soryong CHAE a Seungkwan HONG. Membrane capacitive deionization-reverse electro dialysis hybrid system for improving energy efficiency of reverse osmosis seawater desalination. *Desalination* [online]. 2019, **462**, 19–28. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2019.04.003

7 SEZNAM ZKRATEK

CDI	Kapacitní deionizace
ATP	Adenosytrifosfát
OV	Odpadní voda
MH	Mezní hodnota
NMH	Nejvyšší mezní hodnota
DH	Doporučená hodnota
MCDI	Membránová kapacitní deionizace
i-CDI	Obrácená kapacitní deionizace
HCDI	Hybridní kapacitní deionizace
FCDI	Kapacitní deionizace s průtokovými elektrodami
AC	Aktivní uhlí
IUPAC	Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii
CAs	Uhlíkové aerogely
CDC	Uhlík odvozený z karbidu
CNTs	Uhlíkové nanotrubičky
SWCNT	Jednotěnné uhlíkové nanotrubičky
DWCNT	Dvoustěnné uhlíkové nanotrubičky
MWCNT	Vícestěnné uhlíkové nanotrubičky
GO	Oxid grafenu
WHO	Světová zdravotnická organizace
EDTA	Kyselina ethylendiamintetraoctová
NOM	Přírodní organická hmota
EPA	Agentura pro ochranu životního prostředí
GAs	Grafenové aerogely
PANI	Polyanilin
ATP	Attapulgit

ŽP	Životní prostředí
GAU	Granulované aktivní uhlí
ČOV	Čistírna odpadních vod
RO	Reverzní osmóza
NF	Nanofiltrace
MF	Mikrofiltrace
RED	Reverzní elektrodiálýza
MFC	Mikrobiální palivové články

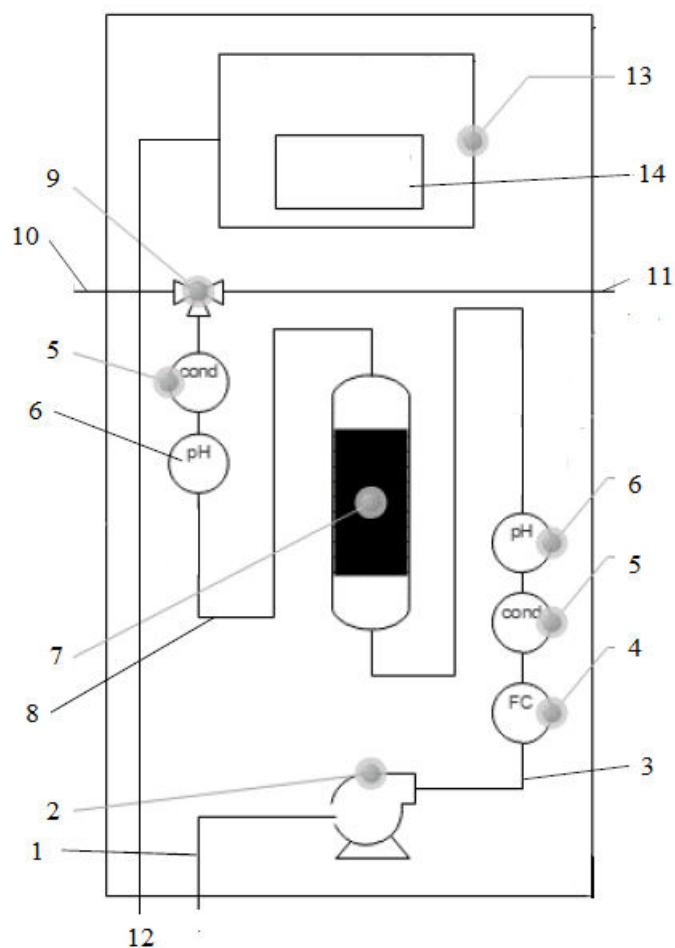
8 SEZNAM PŘÍLOH

Příloha A: Technologické schéma poloprovozní jednotky kapacitní deionizace

Příloha B: Grafy závislosti koncentrace a vodivosti na čase pro 3. cykly provedených testů

9 PŘÍLOHY

Příloha A: Technologické schéma poloprovozní jednotky kapacitní deionizace

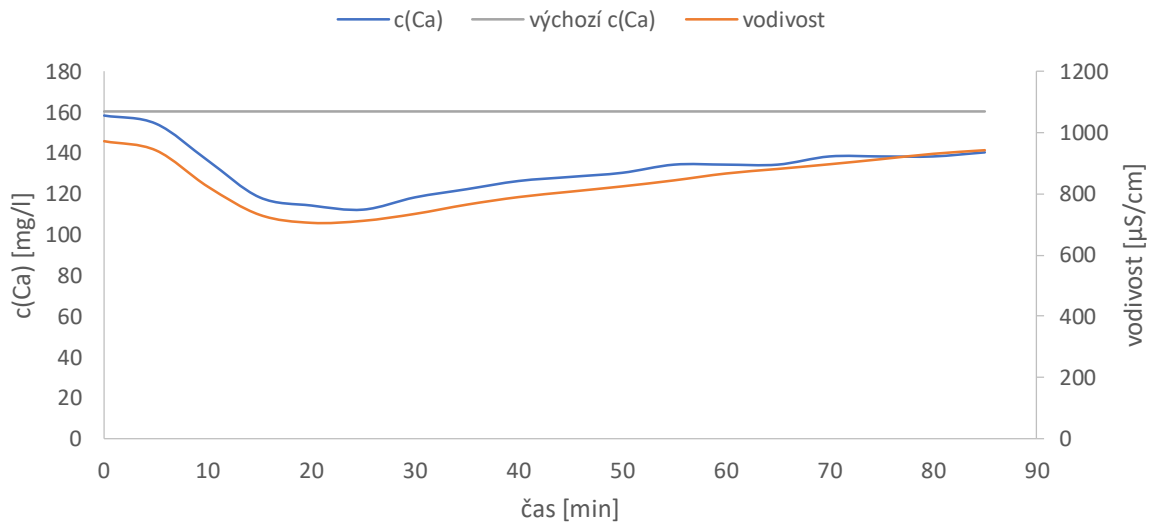


Obrázek 29 Technologické schéma poloprovozní jednotky kapacitní deionizace.

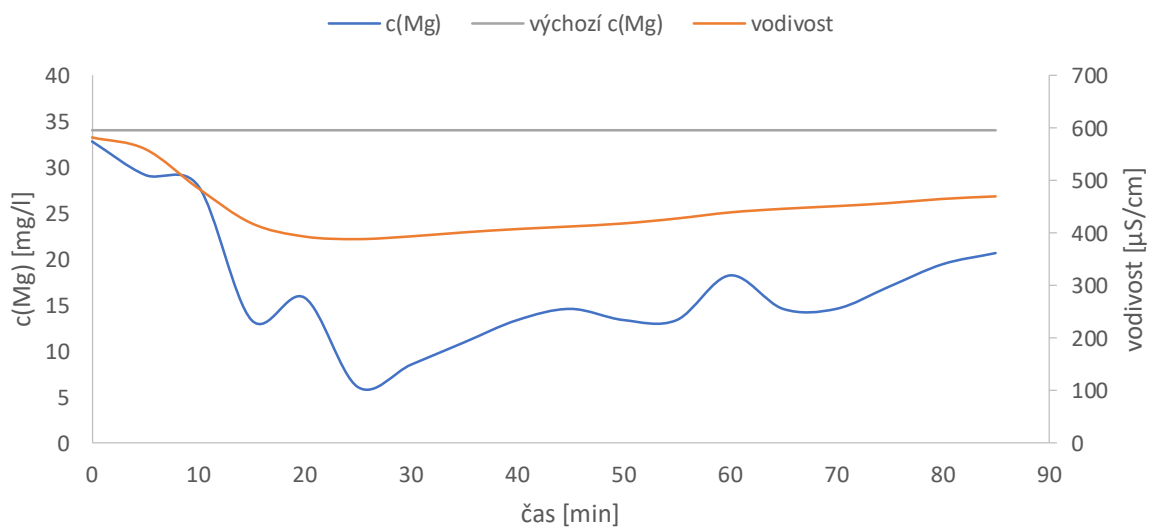
Tabulka 15 Popis jednotlivých částí technologického schéma poloprovozní jednotky kapacitní deionizace.

1	přívod vody	8	výstupní potrubí
2	čerpadlo	9	trojcestný ventil
3	podávací potrubí	10	potrubí pro koncentrát
4	průtokoměr	11	potrubí pro upravenou vodu
5	vodivostní čidlo	12	teploměr
6	pH sonda	13	řídící jednotka
7	modul pro CDI	14	dotykový display

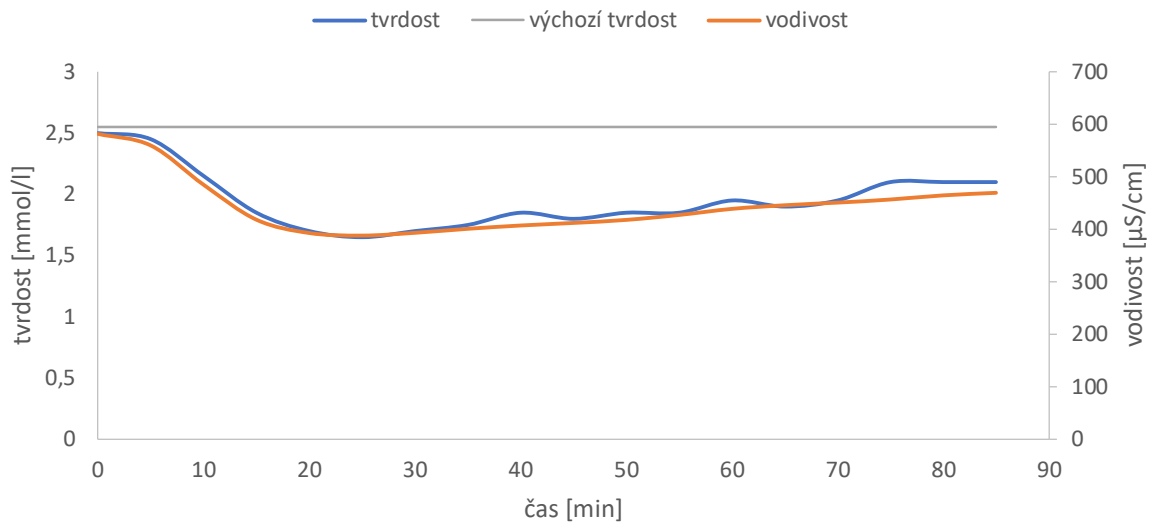
Příloha B: Grafy závislosti koncentrace a vodivosti na čase pro 3. cykly provedených testů.



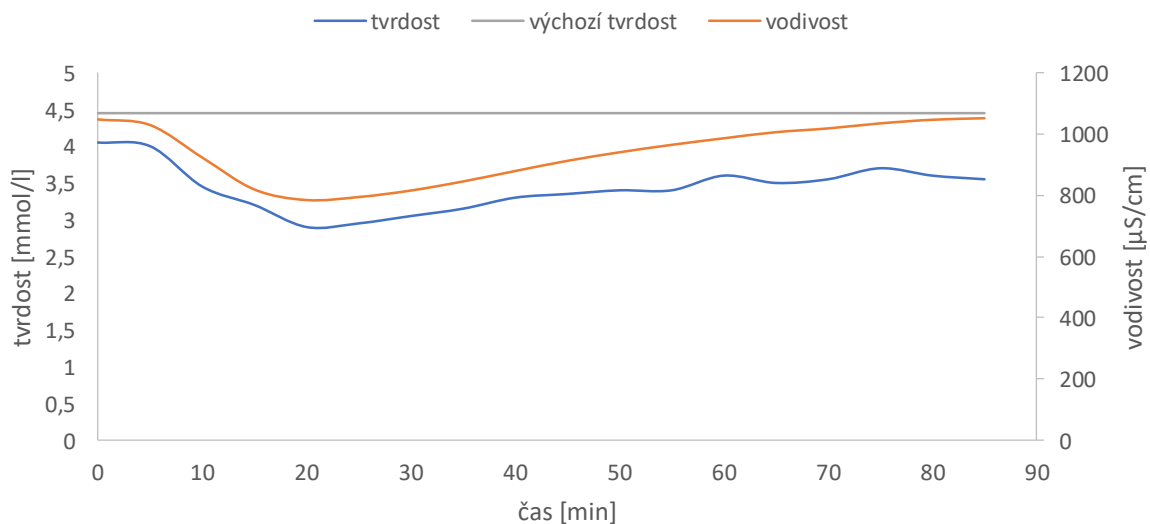
Obrázek 30 Graf závislosti koncentrace vápníku a vodivosti na čase, snižování koncentrace vápníku, 3. cyklus.



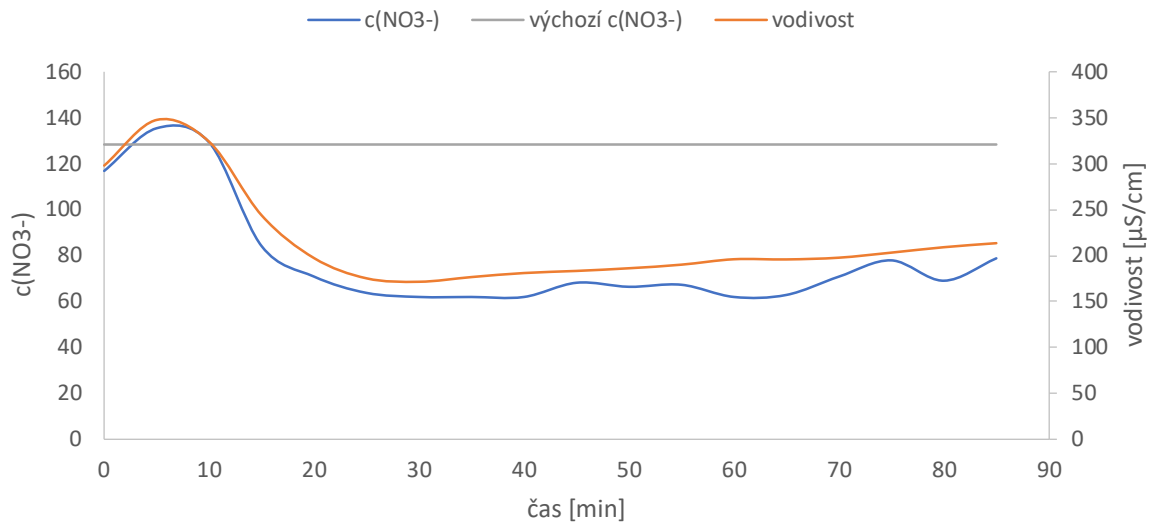
Obrázek 31 Graf závislosti koncentrace hořčíku a vodivosti na čase, snižování koncentrace hořčíku, 3. cyklus.



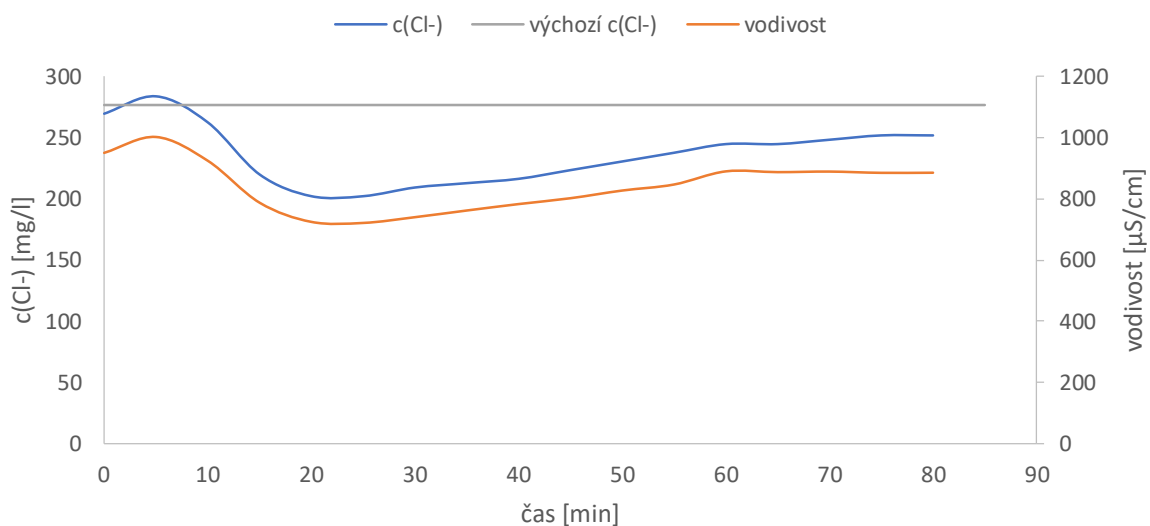
Obrázek 32 Graf závislosti celkové tvrdosti a vodivosti na čase, snižování koncentrace hořčíku, 3. cyklus.



Obrázek 33 Graf závislosti celkové tvrdosti a vodivosti na čase, změkčování vody, 3. cyklus.



Obrázek 34 Graf závislosti koncentrace dusičnanů a vodivosti na čase, snižování koncentrace dusičnanů, 3. cyklus.



Obrázek 35 Graf závislosti koncentrace chloridů a vodivosti na čase, snižování koncentrace chloridů 3. cyklus.