



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

## MEMBRÁNOVÉ SEPARACE

MEMBRANE SEPARATION

### DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

**Bc. Barbora Babíková**

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

**prof. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.**

**BRNO 2018**

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1161/2017  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Studentka: **Bc. Barbora Babíková**  
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Vedoucí práce: **prof. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.**  
Akademický rok: 2017/18

### Název diplomové práce:

Membránové separace

### Zadání diplomové práce:

1. Literární rešerše membránových separací;
2. Experimentální práce z vybraného okruhu separací na membránových přepážkách.
3. Vyhodnocení účinnosti separací a porovnání výsledků s dostupnými literárními zdroji

### Termín odevzdání diplomové práce: 7.5.2018

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

-----  
Bc. Barbora Babíková  
student(ka)

prof. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.  
vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Diplomová práca sa zaoberá všeobecnou charakteristikou membránových procesov a separácií. Jej súčasťou je kapitola z histórie vývoja technologického odvetvia využívajúceho membrány ako médium oddeľujúceho látky na základe špecifických vlastností a význam takýchto procesov v súčasnosti. Práca približuje základné princípy transportu hmoty membránami a popisuje rôzne typy používaných membrán a materiálov na ich výrobu. Samostatne sa venuje tiež elektromembránovým separáciám, ku ktorým patrí aj elektrodialýza.

Praktická časť sa zameriava na experimentálne separácie roztokov štyroch sodných solí pomocou elektrodialýzy. Na základe merania elektrického prúdu a vodivosti roztokov meniacich sa v čase v priebehu membránovej separácie sa vyhodnocujú parametre procesu ako účinnosť, spotreba energie, prenesený náboj a hmotnosť soli.

## **ABSTRACT**

This diploma thesis deals with the general characteristics of membrane processes and separations. It includes a chapter on the history of development of the technology industry using membranes as a medium for separating chemicals based on their specific properties and also the importance of such processes at present. This work then introduces the basic principles of mass transport by membranes and describes various types of membranes and materials used for their production. It also deals with electromembrane separations, including electro dialysis.

The practical part focuses on experimental separation of solutions of four sodium salts by means of electro dialysis. Based on the electrical current and conductivity measurements of these solutions in time during membrane separation are evaluated process parameters such as efficiency, energy consumption, transferred electrical charge, and mass of the sodium salt.

## **KLÚČOVÉ SLOVÁ**

Membrány, separácie, elektromembránové procesy, elektrodialýza, vodivosť roztokov

## **KEY WORDS**

Membranes, separations, electromembrane processes, electro dialysis, conductivity of solutions

BABÍKOVÁ, B. *Membránové separace*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. s. 59 Vedoucí diplomové práce prof. Ing. Tomáš Svěrák, CSc..

## **PREHLÁSENIE**

Prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citovala. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brně a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

.....  
podpis študenta

## **POĎAKOVANIE**

Rada by som týmto poďakovala vedúcemu diplomovej práce prof. Ing. Tomášovi Svěrákovi, CSc. za pomoc, cenné rady a trpezlivosť a pánovi Lubomírovi Mikšíkovi za ochotu a asistenciu pri riešení technických komplikácií. Touto cestou by som sa tiež chcela poďakovať firme MemBrain za zapožičanie elektrodialyzačného modulu EDR-Z/10 a elektrodialyzačnej jednotky P EDR-Z. Svojej rodine ďakujem za podporu pri štúdiu.

# OBSAH

OBSAH .....	5
1 ÚVOD .....	7
2 TEORETICKÁ ČASŤ .....	8
2.1 História vývoja membránových procesov .....	8
2.1.1 Význam membránových procesov v súčasnosti.....	10
2.2 Membrány a membránové procesy.....	10
2.3 Transport látok membránami.....	12
2.3.1 Transport látok poréznymi membránami .....	13
2.3.2 Transport látok neporéznymi polymérnymi membránami .....	13
2.3.3 Transport hmoty a náboja v iónovymieňачových membránach.....	15
2.4 Membránové materiály .....	15
2.4.1 Membrány pre tlakové procesy .....	15
2.4.2 Membrány pre elektromembránové procesy .....	16
2.4.3 Membrány pre separáciu plynov a pár .....	19
2.4.4 Membrány pre pervaporáciu .....	19
2.4.5 Anorganické membránové materiály .....	20
2.4.6 Hybridné membrány.....	22
2.5 Elektromembránové procesy .....	22
2.5.1 Základné zákonitosti elektrochémie .....	23
2.5.2 Úloha membrány v elektromembránových procesoch.....	24
2.5.3 Elektrodialýza.....	27
3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ .....	31
3.1 Použité chemikálie.....	31
3.1.1 Síran sodný .....	31
3.1.2 Uhličitan sodný .....	31
3.1.3 Chlorid sodný .....	32
3.1.4 Mravčan sodný .....	32
3.2 Experimentálne metódy .....	32
3.2.1 Elektrodialyzačný modul.....	32
3.2.2 Elektrodialyzačná jednotka .....	34
3.2.3 Príprava roztokov .....	36
3.2.4 Vlastné meranie.....	37

4	VÝSLEDKY A DISKUSIA .....	40
4.1	Vodivosť meraných roztokov .....	40
4.1.1	Koncentrácie roztokov .....	42
4.2	Intenzita toku pri separácii .....	43
4.3	Prúdová účinnosť .....	46
4.4	Spotreba elektrickej energie na prenos solí .....	49
5	ZÁVER.....	55
6	ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY .....	56
7	ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV .....	59

# 1 ÚVOD

Separáčn  procesy a techniky na rozdeľovanie zmesí a roztokov predstavujú d ležit  kroky v najrôznejších technologických postupoch priemyselnej výroby, laboratórnych experimentoch a výskume, ako aj v bežnom živote. Špecifickým druhom takýchto procesov sú membr nov  separácie.

Pre zvyšovanie efektivity a kvality niektorých typov výroby je jednou z potrebných operácií dokonale oddeľovanie ťiadan ho produktu od prímesí. Vzhľadom na súčasne narastajúce poťiadavky na nov  produkty, udrťateľn  rozvoj, intenzifikáciu v robn ch procesov, minimalizáciu dopadov na ťivotn  prostredie a zniťovanie ceny, rozmerov a energetickej náročnosti technologických zariadení, sa membr nov  separácie javia ako jedna z perspektívnych odpoved . Pomocou membrán je moťn  separovať látky na základe špecifických pracovných charakteristík. To umoťňuje napr. oddeľovanie vysokomolekulárnych a nízkomolekulárnych l tkov, odsolovanie vodných roztokov a prípravu veľmi čistej vody. [1]

Medzi membr nov  techniky sa radia postupy zaoberajúce sa mikro, ultra a nanofiltr ciou, reverznou osmózou, priemyselnou separáciou plynov a pár, pervapor ciou a elektromembr nov mi procesmi. Membrány s charakterom i onomeničov sú d leťit  pre elektrodialýzu, elektrolýzu a palivov  články v súvislosti s ich aplikáciou.

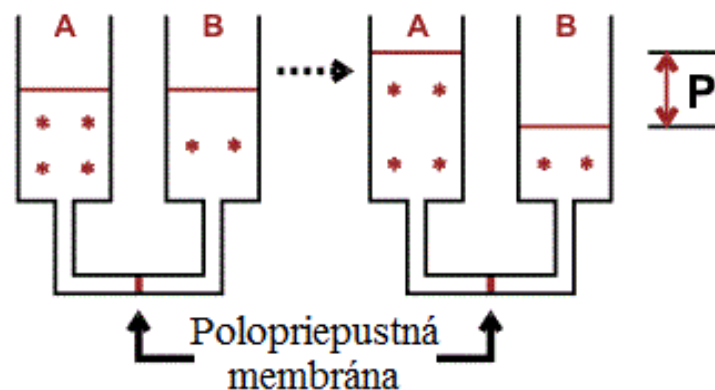
Cieľom tejto práce je zhrnúť doterajšie teoretick  poznatky o rôznych typoch membránových separácií, transporte hmoty a jednotlivých typoch membrán a v experimentálnej časti preskúmať a porovnať efektivitu separ čn ho procesu vybraných chemických l tkov na elektrodialyzačnom module EDR-Z/10 firmy MemBrain v spojení s elektrodialyzačnou jednotkou typu P EDR-Z.

## 2 TEORETICKÁ ČASŤ

### 2.1 História vývoja membránových procesov

Veda a jej pokrok bol odjakživa poháňaný potrebou ľudstva uľahčovať a zefektívňovať si prácu, objasňovať dovtedy nepoznané javy, objavovať nové látky a skúmať nepoznané. Od hľadania elixíru života a kameňa mudrcov alchymistami až po súčasnú modernú vedu, experimentálne skúmanie je stále motivované snahou obohatť doposiaľ nadobudnuté vedomosti a skúsenosti tak, aby z nich bolo možné vyťažiť čo najlepší ošoh pre spoločnosť. V dnešnej dobe sa za jeden z takto perspektívnych smerov dá považovať aj odvetvie zaoberajúce sa membránovými procesmi.

V roku 1748 bola popísaná prvá permselektívna membrána (membrána pre niektoré látky priepustná viac, než pre iné). Experiment, princíp ktorého zachytáva obrázok 1, uskutočnil Abbé Nollet. Naplnil sklenenú nádobu etanolom, uzavrel ju kúskom vlhkého prasacieho mechúra a ponoril do vody. Po niekoľkých hodinách nádoba obsahovala viac kvapaliny, než na začiatku pokusu (mechúr sa nadúval). Potom naplnil nádobu vodou, uzavrel opäť kúskom prasacieho mechúra a ponoril do etanolu. Po niekoľkých hodinách bolo v nádobe menej kvapaliny, než na začiatku pokusu. Membrána z prasacieho mechúra bola teda priepustnejšia pre vodu, než pre etanol. [1]



Obrázok 1: Schematické znázornenie osmózy objavenej Nolletovým experimentom [2]

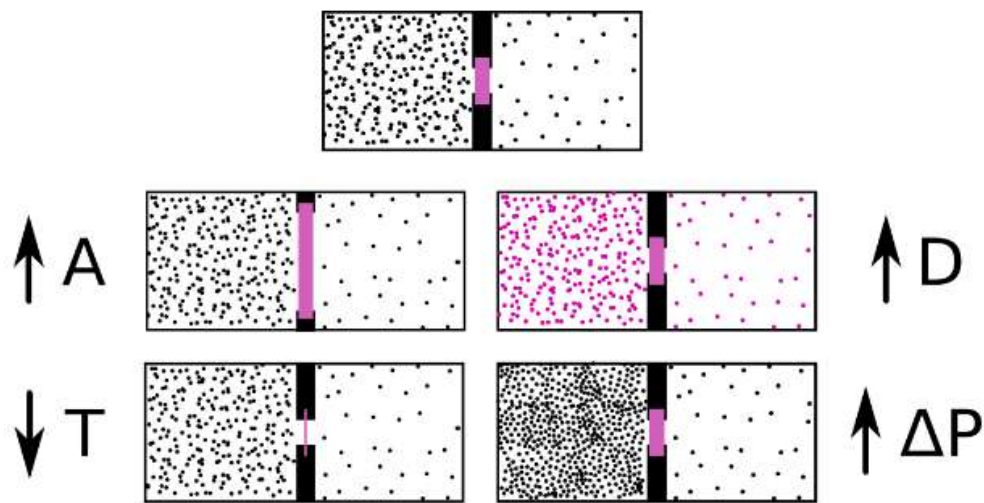
Škótsky chemik Thomas Graham sa zaoberal difúziou plynov a objavil dialýzu (dej, pri ktorom prechádzajú látky permselektívnou membránou z prostredia z vyššou koncentráciou týchto látok do prostredia s nižšou koncentráciou, pričom väčšie molekuly prechádzajú pomalšie, než molekuly menšie). V roku 1829 naplnil Thomas Graham rybaci mechúr sčasti metánom a mechúr v tomto čiastočne splasom stave vložil do nádoby s oxidom uhličitým a vodou. Oxid uhličitý sa rozpúšťal vo vode zmáčajúcej kapilárne kanáliky mechúra a z kapilárnych kanálikov potom desorboval do vnútra rybacieho mechúra. Metán sa v kapilárnych kanálikoch nesorboval, pretože sa vo vode prakticky nerozpúšťa. Za dvanásť hodín bol rybaci mechúr úplne naplnený zmesou oboch plynov a praskol.

V roku 1909 dánsky fyzik Martin Knudsen formuloval zákonitosti toku plynov malými pórmí. Zákon Knudsenovho toku hovorí, že počet molekúl plynu, ktoré prejdú úzkym pórom v membráne, je úmerný tlaku plynu a nepriamo úmerný jeho molekulovej hmotnosti.



Knudsenova difúzia sa dnes využíva k deleniu plynov s rozdielnou molekulovou hmotnosťou, napr. k deleniu zmesi izotopov uránu (vo forme plynného hexafluoridu  $UF_6$ ). [1]

V roku 1855 publikoval Adolph Fick dve rovnice popisujúce difúziu. Podľa prvého Fickovho zákona je rýchlosť prenosu látky difúziou úmerná gradientu koncentrácie v uvažovanom mieste. Podľa druhého Fickovho zákona je rýchlosť zmeny koncentrácie v danom mieste, spôsobená difúziou, úmerná zmene gradientu koncentrácie v tomto mieste. Ako je zrejmé z obrázku 2, rýchlosť difúzie membránou môže byť zvýšená buď zväčšením jej povrchu (A), zmenšením jej hrúbky (T), priblížením molekulárnej podobnosti prenášanej látky a materiálu membrány (D), alebo zvýšením tlakového gradientu ( $\Delta P$ ). [3]



Obrázok 2: Kvalitatívny vzťah veličín Fickovho zákona [3]

Americký vedec Phillippe Kober uverejnil v roku 1917 poznatok, že kvapaliny difundujú pergamenom (to je sušená a hladená oslia, bravčová, kozia, ovčia alebo teľacia koža) i kolódiom (v podstate to je dnešná nitrocelulóza) a predpovedal, že tento jav sa uplatní v umení aj vo vede. Separácia kvapalín pomocou neporéznej membrány sa dnes nazýva pervaporácia a používa sa vo veľkom meradle k absolutizácii etanolu. [4]

Írsky chemik Frederick Donnan publikoval v roku 1911 teóriu popisujúcu vzťahy medzi rovnovážnou koncentráciou iónov v roztoku a koncentráciou iónov v gélovej vrstve s elektrickým nábojom (Donnanove zákony). Jeho teória pomohla pochopiť transport iónov medzi živými bunkami a ich okolím a mala praktický význam pre spracovateľov kože a želatíny. V súčasnej dobe Donnanove zákony vysvetľujú chovanie iónovymieňačových a nanofiltračných membrán. [5]

Prvý palivový článok zostrojil v roku 1839 Sir William Robert Grove. Elektrina však v tej dobe nemala uplatnenie, preto jeho vynález zapadol. V päťdesiatych a šesťdesiatych rokoch 20. storočia pripravovala NASA kozmické lety a hľadala vhodný zdroj elektrickej energie. Akumulátory a batérie boli príliš ťažké, solárne články príliš drahé a jadrový reaktor nespoľahlivý. Preto sa NASA rozhodla pre palivové články s membránou zo sulfonovaného zosieťovaného polystyrénu. Táto membrána je ale (ako dnes vieme) v prostredí palivového článku nestabilná a spôsobovala vážne problémy. Dnes sa používajú v palivových článkoch

úplne spoľahlivé membrány z perfluorovaných polymérov, ktoré ale boli syntetizované až koncom šesťdesiatych rokov. [1]

Začiatkom šesťdesiatych rokov dvadsiateho storočia Sidney Loeb a Srinivasa Sourirajan pripravili prvé výkonné membrány zo syntetických polymérov. Prvá továreň na výrobu pitnej vody zo slanej vody využívajúca membrány bola postavená v Kalifornii. Tak začala doba membránových procesov. V dnešnej dobe sa v obrovských továrňach v bohatých krajinách sveta mení pomocou membránových separácií poloslaná alebo morská voda na pitnú. [6, 7] Ak by sa zlepšili politické a ekonomické podmienky, mohli by sa pomocou membránových procesov zmeniť púšte na zelenú krajinu aj v menej rozvinutých krajinách. [1]

### **2.1.1 Význam membránových procesov v súčasnosti**

Za posledné desaťročia sa predaj membrán a príslušného vybavenie znásobil viac než stonásobne a ročne sú vyprodukované stovky miliónov štvorcových metrov membrán. [8] Dá sa povedať, že vzniklo celé jedno nové priemyselné odvetvie, ktoré je však fragmentované. Priemyselné aplikácie sa delia do šiestich hlavných skupín a to: reverzná osmóza, ultrafiltrácia, mikrofiltrácia, plynová separácia, pervaporácia a elektrodiálýza. [9] Medicínske aplikácie sú rozdelené na tri ďalšie podskupiny a to: umelé obličky, okysličovače krvi a liečivá s kontrolovaným uvoľňovaním. Niektoré spoločnosti sa zapájajú do viacerých podskupín súčasne. [10]

## **2.2 Membrány a membránové procesy**

Separáčnú membránu je možné definovať ako neúplnú bariéru (priehradku, tenkú vrstvu, fóliu) medzi dvoma tekutinami, ktorá je pre niektoré látky priepustná a pre iné nepriepustná. V tejto definícii sa implicitne vyjadruje skutočnosť, že nie všetky látky prechádzajú cez membránu rovnakou rýchlosťou. Preto pomocou nej môžeme oddeľovať zložky tekutej zmesi. Obyčajne sú membrány vytvorené z tenkých filmov. [11]

Biologické membrány sú staré ako samotný život na Zemi, ktorý bez nich nemôže existovať. Syntetické membrány a ich uplatnenie v membránových procesoch priniesli až pokroky vedy. [1] Rozmanitosť materiálov, z ktorých sú membrány vyrobené, ako aj rôznorodosť ich štruktúry a mechanizmu deliaceho účinku, je veľká. Membrány môžu byť tuhé aj kvapalné. Z hľadiska materiálu môžu byť polymérne, keramické, kovové, uhlíkové, ale aj z kvapalných uhl'ovodíkov. Z pohľadu ich štruktúry sú homogénne alebo heterogénne, pórovité aj nepórovité. Významné sú lyogélové membrány, resp. membrány s lyogélovou účinnou vrstvou, napr. z napučaných polymérov (acetát celulózy, polysulfón, polyéterimid, polyamidy atď.) alebo z anorganických hydrogéllov ( $\alpha$ -alumina, oxidy Ti a Zr).

Najvýznamnejšou štruktúrou membrán v súčasnosti je laminátová štruktúra, skladajúca sa z veľmi tenkej (pod 1  $\mu\text{m}$ ) účinnej vrstvy a z mikropórovitej nosnej vrstvy s hrúbkou 200-500  $\mu\text{m}$ , ktorá je prípadne ešte spevnená textilnou vložkou alebo podložkou.

V prípade keramických membrán je aktívna vrstva hrubá okolo 10  $\mu\text{m}$ , napr. z oxidu zirkónu a nosná vrstva má hrúbku asi 1-3 mm. Nosná vrstva membrány, vytvorená spekaním

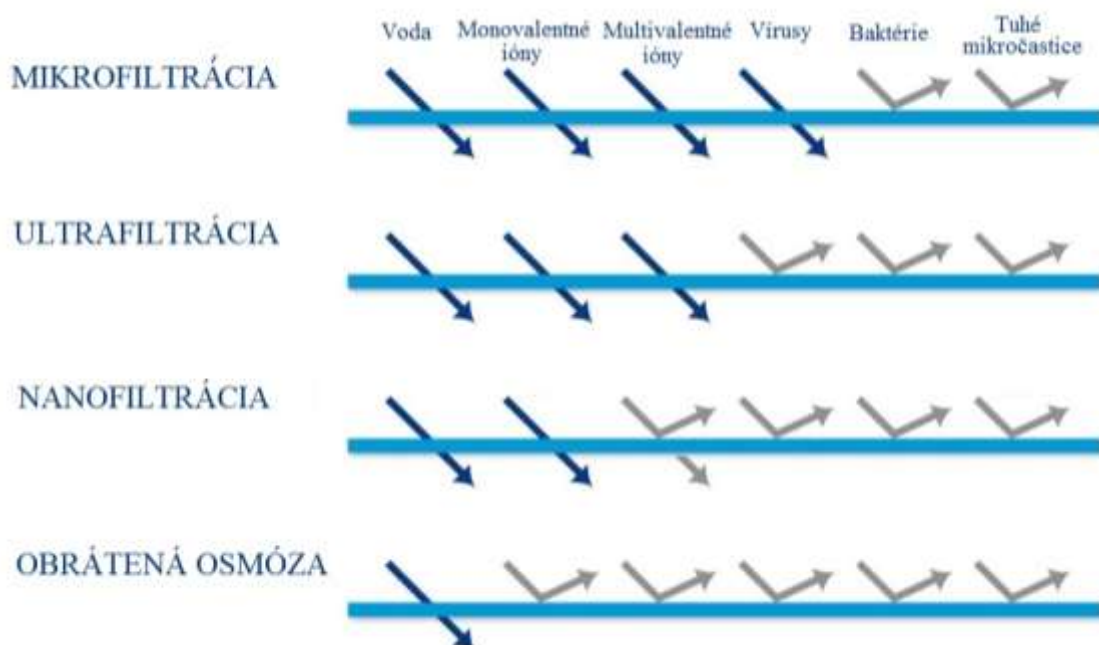
väčších častíc, napr. z aluminy, má oveľa menší odpor proti prestupu látky ako účinná vrstva a väčšinou je z iného materiálu ako účinná vrstva.

Pod membránovými procesmi rozumieme procesy, ktorých deliaci účinok sa zakladá na rozdielnej priepustnosti jednotlivých zložiek tekutých zmesí cez membránu. V membránových procesoch sa využívajú deje prebiehajúce pri prechode látky cez membránu oddeľujúcu dva roztoky. [11] Prehľad membránových procesov rozdelených podľa hnacej sily a mechanizmu deliaceho účinku je uvedený v tabuľke 1, približný rozsah účinnosti tlakových membránových procesov je znázornený na obrázku 3. Syntetické membrány môžu byť použité k separácii zmesí plynov a zmesí kvapalín, k zahusťovaniu roztokov nízkomolekulárnych aj vysokomolekulárnych látok a môžu taktiež zadržiavať v kvapalinách dispergované častice. [1]

Deliaci účinok membrán je založený na niekoľkých základných mechanizmoch (prípadne ich kombinácii), ktorými sú:

- sitový efekt
- fyzikálne alebo chemické interakcie delených zložiek s membránou.

Pod *sitovým efektom* rozumieme delenie podľa veľkosti entít (iónov, molekúl, koloidných častíc alebo mikročastíc). Z *fyzikálnych interakcií* sa môžu uplatniť napr. rozdielna rozpustnosť v membráne (permeácia plynov, pervaporácia, pertrakcia, obrátená osmóza), zbrzdovanie molekúl nárazmi na stenu pórov (Knudsenova difúzia), a elektrostatické odpudzovanie (elektrodialýza, nanofiltrácia, dialýza cez iónovymieňачové membrány). *Chemické interakcie*, napr. selektívna tvorba komplexov alebo disociácia, umožňujú delenie zložiek zmesi.



Obrázok 3: Prehľad membránou zadržovaných častíc v tlakových procesoch [12]

Tabuľka 1: Prehľad membránových procesov podľa hnacej sily a mechanizmu deliaceho účinku [11]

Hnacia sila	Membránový proces	Typ membrány	Mechanizmus delenia (zadržované entity)	Skupenstvo fáz oddelených membránou
$\Delta P$	Mikrofiltrácia (MF)	Mikropórovité	Sitový efekt	l/l
		Lyogélové	[0,05 (0,1) až 20 $\mu\text{m}$ ]	g/g
	Ultrafiltrácia (UF)	Mikropórovité	Sitový efekt	l/l
		Lyogélové	[3 až 50 (100) nm, $M > 1 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	
Nanofiltrácia (NF)	Lyogélové s nabitými skupinami	Sorpčno-difúzny a elektrické odpudzovanie [dvojjalent. ióny a org. látky s $M > 0,2 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	l/l	
Obrátená osmóza (RO)	Lyogélové	Sorpčno-difúzny [ióny a org. látky s $M < 0,2 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	l/l	
$\Delta C$	Permeácia plynov (P)		Sorpčno-difúzny	g/g
	Pervaporácia (PV)	Nepórovité	Sorpčno-difúzny, prípadne aj s chemickou reakciou	l/g
	Pertrakcia (PT)			l/l
	Dialýza (D)	Lyogélové	Sitový efekt (koloidné častice)	l/l
Iónovymieňачové		Elektr. odpudzovanie iónov		
Difúzia plynov (Knudsenova)	Mikropórovité	Interakcie molekúl so stenou pórov	g/g	
$\Delta \psi$	Elektrodialýza (ED)	Iónovymieňачové	Elektr. odpudzovanie iónov	l/l
	Elektroforéza (EF)	Mikropórovité Lyogélové	Sitový efekt a pohyblivosť nabitých častíc	l/l

### 2.3 Transport látok membránami

Membránové procesy sú charakteristické tým, že vstupná surovina (nástrek) sa delí na dva prúdy, a to retentát (koncentrát) a permeát (prúd prechádzajúci membránou). Transport látky membránou závisí na vlastnostiach prenikajúcej látky a predovšetkým na charaktere vlastnej membrány. [13] Všeobecne môže byť vyjadrený tromi spôsobmi, podľa toho, akým spôsobom je vyjadrené množstvo prechádzajúcej látky. Tok látky membránou je dôsledkom

príslušnej hnacej sily, najčastejšie je ňou gradient tlaku alebo koncentrácie. V oblasti chemického inžinierstva sa nasledujúce veličiny označujú aj ako intenzita toku.

- *Hustota hmotnostného toku  $J_m$ :*  
Udáva hmotnosť látky, ktorá prejde jednotkovou plochou membrány za jednotku času, má teda jednotku  $[\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$ .
- *Hustota toku látkového množstva  $J_n$ :*  
Udáva látkové množstvo látky, ktorá prejde jednotkovou plochou membrány za jednotku času. Táto veličina sa nazýva aj hustota molárneho toku. Jej jednotkou je  $[\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$ .
- *Hustota objemového toku  $J_V$ :*  
Udáva objem látky prechádzajúcej jednotkovou plochou membrány za jednotku času. V prípade plynov a pár je nutné uvažovať objem za štandardných podmienok. Po vykrátení  $[\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$  vychádza jednotka  $[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$ . [1]

### 2.3.1 Transport látok poréznymi membránami

Prietok tekutiny poréznu membránou je jednak súčasťou vlastnej membránovej separácie (ako prietok permeátu) a z meraní prietoku čistých tekutín vychádzajú aj niektoré metódy pre stanovenie geometrických parametrov poréznej štruktúry membrány.

Základnou požiadavkou modelovania toku tekutín poréznymi membránami je predpovedanie hydraulickej charakteristiky membrány (t.j. závislosť tlakovej straty na objemovom prietoku tekutiny) zo znalosti jednoduchých štruktúrnych parametrov. Niektoré geometrické charakteristiky zložitej štruktúry poréznej vrstvy, napr. veľkosť, tvar a počet pórov, sa dajú naopak zistiť z experimentálnych závislostí prietoku tekutiny na tlakovej strate.

Rýchlosť prietoku tekutiny poréznym prostredím závisí pri danom tlakovom rozdieli na typu tekutiny (či je stlačiteľná alebo nestlačiteľná), na jej reologických vlastnostiach (predovšetkým na viskozite), na veľkosti a tvare pórov, medzerovitosti vrstvy a poprípadne i na interakciách medzi časticami tekutiny a stenami pórov.

Prístup k modelovaniu a konečný tvar výpočtových vzťahov môže byť výrazne ovplyvnený skupenstvom tekutiny. Napríklad pri prúdení plynov (teda stlačiteľných tekutín) za nízkych tlakov môže byť stredná voľná dráha molekúl plynu väčšia než rozmer pórov, čo vedie k tzv. difúznemu (Knudsenovmu) toku, pre ktorý je charakteristická jeho nezávislosť na viskozite tekutiny. Pri vyšších tlakoch a väčších póroch sa vplyv viskozity stáva dominantným – tok sa postupne mení na laminárny viskózný. Prúdenie tekutiny prechádza pri vyšších rýchlostiach až v turbulentný tok, pri ktorom sa výraznejšie zvyšuje tlaková strata vplyvom vznikajúcich turbulencií. [1]

### 2.3.2 Transport látok neporéznymi polymérnymi membránami

Priepustnosť, ako transportná vlastnosť polymérnych systémov, spočíva v transporte hmoty polymérnou membránou vplyvom gradientu teploty, tlaku, koncentrácie, poprípadne vplyvom vonkajšieho silového poľa. Mechanizmus tohto transportu závisí predovšetkým na charaktere membrány a prenikajúcej látky. [14]

Použitie izotropných, neporéznych polymérnych materiálov je v odbore membránových separačných procesov veľmi významné. Napríklad pri delení zmesí plynov a pár sa využívajú asymetrické kompozitné polymérne membrány alebo asymetrické integrálne polymérne membrány s neporéznym skinom. Pri pervaporačnom delení kvapalných zmesí sa rovnako používajú neporézne polymérne membrány. Priepustnosť týchto materiálov nezávisí na veľkosti častíc prenikajúcej látky a mechanizmus transportu látok membránami sa najčastejšie popisuje rozpustnostne-difúznym modelom. Tento model predpokladá, že transport je sumou niekoľkých následných krokov. Najprv dochádza k sorpcii látky na povrchu membrány a potom k jej sorpcii vnútri membrány. Nasleduje difúzia látky membránou a potom desorpcia z povrchu na druhej strane membrány.

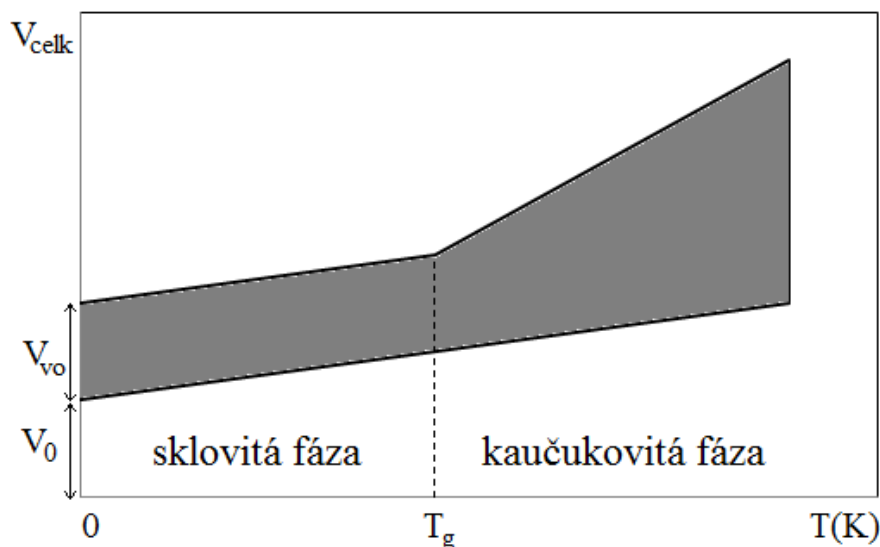
Tento mechanizmus navrhol už v roku 1866 Thomas Graham na základe štúdia priepustnosti kaučukovitých materiálov pre plyny. Kvantitatívne túto priepustnosť v roku 1879 popísal Wroblewski pomocou Fickovho difúzneho zákona a Henryho zákona o rozpustnosti a jeho predstavy platia v podstate dodnes.

Barrerove práce zo štyridsiatych rokov minulého storočia predstavujú podstatný prínos k problematike mechanizmu prenosu hmoty v polymérnych materiáloch. Neskoršie štúdie štruktúry makromolekulárnych látok prispeli k ďalšiemu objasneniu tohto mechanizmu a určení závislosti priepustnosti polymérov na ich zložení, štruktúre, fázovom stave, orientácii a ďalších vlastnostiach. Napríklad pri membránach v semikryštalickom stave sa predpokladá, že k transportu látok dochádza len v amorfnej časti polyméru, pričom kryštalická fáza je pre prenikajúce látky neprestupná.

Okrem rozpustnostne-difúzneho modelu existujú pre popis mechanizmu transportu látok neporéznymi polymérnymi membránami aj ďalšie teórie, napr. teória voľného objemu alebo Maxwelllova-Stefanova teória.

Základná idea teórie voľného objemu spočíva v možnosti pohybu jednotlivých segmentov polyméru a molekúl penetrantu v polyméri, pričom veľkosť, distribúcia a prepojenosť elementov voľného objemu v polyméri majú rozhodujúcu rolu pri transporte molekúl danou membránou. Celkový (špecifický) objem polymérnej membrány  $V_{\text{celk}}$  je pri určitej teplote  $T$  daný súčtom objemu  $V_0$ , ktorý polymér s reťazcami stlačenými tesne k sebe zaberá pri teplote 0 K, a voľného objemu  $V_{\text{vo}}$ , teda prázdneho nevyplneného priestoru medzi reťazcami polyméru. Ako je zjavné z obrázku 4, pri zvyšovaní teploty polyméru  $T$  nad hodnotu teploty skleneného prechodu  $T_g$  prechádza polymér zo sklovitej do kaučukovitej fázy, následkom čoho narastá i voľný objem v polyméri.

Základ Maxwelllovej-Stefanovej teórie difúzie (resp. transportu) viaczložkových zmesí membránou spočíva v nahradení toku jednotlivých zložiek ich príslušnými rýchlosťami. Tým je možné ľahko oddeliť pre jednotlivé zložky vlastné procesy difúzie a konvekcie, rovnako nie je nutné pre pohyb zložiek definovať referenčné rýchlosti. V Maxwellových-Stefanových modelových rovniciach figurujú prevrátené hodnoty príslušných difúzných koeficientov z Fickových zákonov vo forme tzv. frikčných koeficientov. Väčšiemu použitiu Maxwelllovo-Stefanovho modelu v praxi však bráni hlavne značná výpočtová náročnosť. [1]



Obrázok 4: Voľný objem v polyméri vo vzťahu k teplote a fáze polyméru [1]

### 2.3.3 Transport hmoty a náboja v iónovymieňачových membránach

Elektrochemické systémy sa na rozdiel od vyššie popísaných systémov vyznačujú prítomnosťou elektrického poľa a nosičov elektrického náboja v systéme. Táto skutočnosť vedie k niektorým odchýlkam v spôsobe a popisu prenosu hmoty. [15]

Z makrohomogénneho hľadiska predstavuje roztok elektrolytu kontinuum. Pri výpočte sa zohľadňuje *difúzia*, ktorej hnacou silou je všeobecne gradient chemického (v tomto prípade elektrochemického) potenciálu zložky v systéme, ďalej *tok hmoty migráciou*, ktorý je okrem koncentrácie zložky ovplyvňovaný aj pohyblivosťou iónu v prostredí a je poháňaný intenzitou elektrického poľa v systéme. [16] Je teda zrejme, že tento mechanizmus pôsobí len na elektricky nabitú časticu a je tak charakteristický pre roztoky elektrolytov. Tretím faktorom je tzv. *konvektívny člen*, ktorý zodpovedá prenosu hmoty konvektívnym tokom elektrolytu a je nešpecifický pre elektrochemické procesy. [1]

## 2.4 Membránové materiály

Membrány môžu byť vyrobené z akéhokoľvek materiálu, z ktorého je možné pripraviť tenkú fóliu s bariérovými vlastnosťami pre určité látky a naopak priepustnosťou pre iné. Najbežnejšími materiálmi pre prípravu membrán sú polyméry, ktoré sa často pripravujú medzifázovou polykondenzáciou, ale stále viac sa uplatňujú i membrány z keramiky. Perspektívnym materiálom je i mikroporézny uhlík, a to predovšetkým o forme dutých vlákien získaných pyrolýzou polymérov. Možným materiálom sú i sklo a kovy. [1]

### 2.4.1 Membrány pre tlakové procesy

Membrány pre reverznú osmózu sú takmer vždy viacvrstvové, alebo v membránovej terminológii kompozitné. Takáto membrána sa skladá z troch vrstiev: selektívnej vrstvy

z aromatického polyamidu (hrubej niekoľko desiatín mikrometra), mikroporéznej vrstvy najčastejšie z polysulfónu a netkanej textílie.

Na rozdiel od reverzne osmotických membrán je selektívna vrstva nanofiltračných membrán porézna, s veľkosťou pórov okolo 2 nm. Takéto membrány sa najčastejšie charakterizujú na základe ich deliacich schopností; zadržiavajú látky o molárnej hmotnosti väčšej než  $10^3$  Da.

Polymérne ultrafiltračné membrány sa pripravujú metódou inverzie fáz; roztok polyméru v organickom rozpúšťadle sa odleje v tenkej vrstve na inertnú hladkú podložku (napr. sklenenú dosku) a podložka s tenkým filmom sa ponorí do koagulačnej fázy (vody). Organické rozpúšťadlo difunduje do vodného kúpeľa a voda do polymérnej vrstvy. Keď koncentrácia vody v polymérnej vrstve dosiahne určitú hodnotu, polymér sa v tenkej vrstve vyzráža (skoaguluje) do formy tuhého porézneho filmu, ktorý sa samovoľne odlepí od inertnej podložky. Takéto ultrafiltračné membrány sú obvykle zosilnené netkanou polyesterovou alebo polypropylénovou textíliou. Pre túto metódu je možné použiť akýkoľvek polymér, ktorý je filmotvorný a rozpustný v niektorom organickom rozpúšťadle zároveň miesiteľnom s koagulačným kúpeľom. V praxi sa najčastejšie používajú polysulfón, polyétersulfón, regenerovaná celulóza a hydrofilizovaný polyvinylidenfluorid. Vzniknuté membrány sú asymetrické, t.j. na povrchu majú niekoľko desiatín mikrometra hrubú selektívnu vrstvu (skin), ktorá postupne prechádza do hrubej makroporéznej vrstvy. Makroporézna vrstva neovplyvňuje separačné vlastnosti membrány, ale dodáva membráne potrebné mechanické vlastnosti.

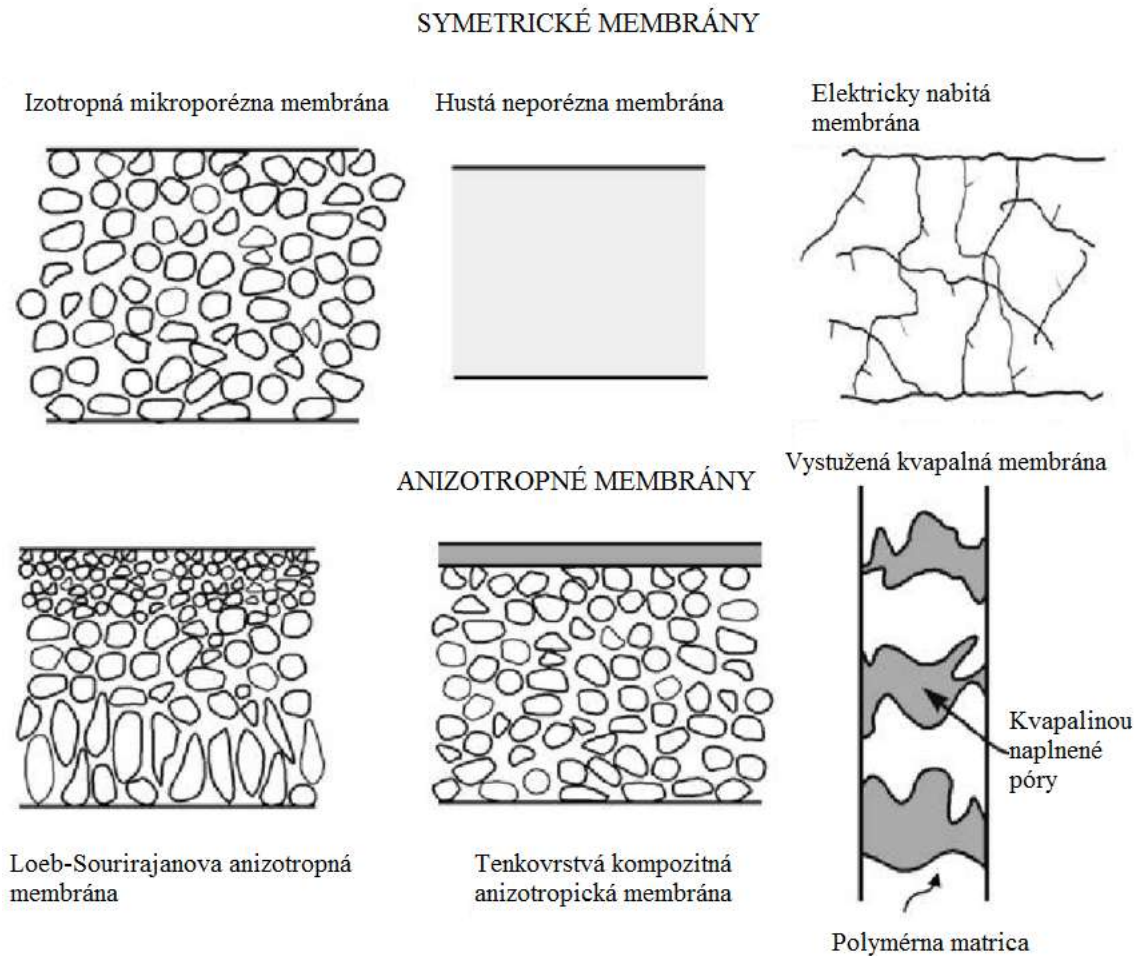
Polymérne membrány pre mikrofiltráciu pripravené metódou inverzie fáz sa od ultrafiltračných jednak veľkosťou pórov, ale aj tým, že je ich prierez symetrický, t.j. membrána má rovnako veľké póry v povrchovej vrstve, uprostred aj napodku. Tento rozdiel je zrejmý aj z obrázku 5, na ktorom sú znázornené aj prierezy iných typov membrán. Na výrobu mikrofiltračných membrán mechanickým dĺžením sa používajú filmotvorné polyméry s vysokým podielom kryštalickej fázy, napr. polypropylén, polyetylén a polytetrafluóretylén. Polymérna fólia sa natiahne takou silou, aby v miestach, kde je amorfná fáza, fólia popraskala za vzniku pórov. Z polytetrafluóretylénu (Teflonu) sa takto vyrába membrána Gore-Tex. Niektoré polymérne fólie (polyestery, polykarbonáty) po ožiarení žiarením s vysokou energiou (zväzkom urýchlených elektrónov alebo iónov) degradujú v miestach dopadu lúčov. Polyesterová fólia sa potom ponorí do roztoku hydroxidu. Na degradovaných miestach sa polyester začína rozkladať (hydrolyzovať) a hydrolyza postupne zasahuje i okolitý polymér. Hustota pórov je úmerná intenzite ožiarenia a ich veľkosť dobe leptania roztokom hydroxidu. Póry majú kruhový prierez a sú všetky rovnako veľké. Tento typ membrán je jediným typom polymérnych membrán s uniformným tvarom a veľkosťou pórov. [1]

#### **2.4.2 Membrány pre elektromembránové procesy**

Polymérne reťazce katiónovo výmenných membrán nesú skupiny so záporným elektrickým nábojom – väčšinou sulfoskupiny alebo karboxylové skupiny. Môžu byť buď homogénne, radiačne očkované, hybridné organicko-anorganické, heterogénne, alebo na základe blokových kopolymérov. Predpokladá sa, a súčasné výskumy ukazujú, že membrány na základe blokových kopolymérov môžu byť najlepšími iónovo výmennými membránami,



pretože úzke kanáliky s extrémne vysokou koncentráciou elektrického náboja majú veľkú vodivosť pre ióny, zatiaľ čo obklopujúci inertný polymér zaisťuje membránam dostatočnú pevnosť. Rôzne aplikácie vyžadujú rozdielne výhodné vlastnosti, aké prinášajú napr. kombinácie dobrých vlastností organických polymérov s mechanickou pevnosťou a tepelnou odolnosťou anorganickej fázy. Čisto homogénne kationové membrány majú síce dobrú vodivosť pre ióny, no zato nižšiu mechanickú pevnosť, pretože vo vode silno bobtnajú. Radiačne očkované membrány sú dobre vodivé pre ióny a zároveň vďaka nosnej polymérnej fólii aj mechanicky pevné.

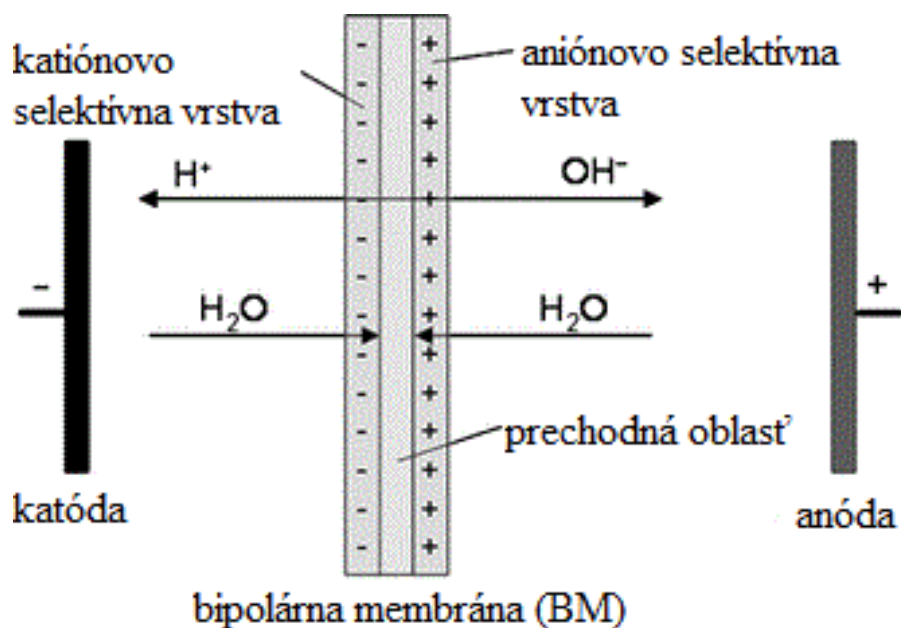


Obrázok 5: Rôzne typy izotropných a anizotropných membrán [17]

Aniónové výmenné membrány majú polymérne reťazce s kladným elektrickým nábojom. Využívajú sa len kvartérne amóniové skupiny (na základe trialkylamóniového alebo alkylpyridínového kationu), no potenciálne sú použiteľné i kationy fosfóniové a sulfóniové. Kvartérne amóniové, fosfóniové a sulfóniové skupiny sú za zvýšených teplôt málo stáble. V neutrálnom prostredí sa kvartérne amóniové skupiny začínajú rozkladať pri teplote okolo 150 °C a v silne alkalickom prostredí pri teplote nad 50 °C. Fosfóniové a sulfóniové skupiny sú ešte oveľa menej stabilné. [18] Aniónové výmenné membrány sa dajú rovnako ako membrány kationové rozdeliť na homogénne, hybridné organicko-anorganické, membrány na

základe blokových kopolymérov a membrány heterogénne. Výhody a nevýhody jednotlivých typov aniónových výmenných membrán sú rovnaké ako u kationových.

Bipolárne membrány sú iónové výmenné membrány obsahujúce dve opačne nabité iónovo výmenné vrstvy, ktoré sú navzájom v kontakte. Ako je možné vidieť aj na obrázku 6, tieto membrány môžu na svojom rozhraní štiepiť vodu na ióny  $H^+$  a  $OH^-$ , ak sa nachádzajú v jednosmernom elektrickom poli. Najjednoduchšia príprava bipolárnych membrán spočíva v spojení aniónovo výmennej a kationovo výmennej membrány zlisovaním. [19]



Obrázok 6: Schéma bipolárnej membrány [H]

V membránovom palivovom článku je elektrolytom polymérna kationovo výmenná membrána. Keďže v palivovom článku je silné oxidačné prostredie, väčšina kationovo výmenných membrán v článku skoro degraduje (rozštiepia sa väzby C-C v hlavnom polymérnom reťazci a odštiepia sa sulfoskupiny). Preto sa v komerčných palivových článkoch používajú perfluorované membrány so sulfoskupinami v postranných reťazcoch. Automobilový priemysel vyžaduje membrány schopné pracovať pri teplotách okolo  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Tejto požiadavke sa najviac približujú membrány u polybenzimidazolu, ktorý je dopovaný kyselinou fosforečnou (polybenzimidazol je zásaditý polymér a viaže prostredníctvom iónových polárnych väzieb značné množstvo kyseliny). Prenos protónov membránou sa uskutočňuje prostredníctvom molekúl kyseliny fosforečnej.

Mozaikové membrány sú iónovymieňачové membrány s pravidelne so striedajúcimi kationovo výmennými a aniónovo výmennými kanálkami. Roztok soli je po priechode mozaikovou membránou koncentrovanejší než pôvodný roztok. V kanálikoch s kladným nábojom je totiž zvýšená koncentrácia aniónov a v kanálikoch so záporným nábojom je zvýšená koncentrácia kationov. Mozaikové membrány môžu byť použité k oddeleniu nízkomolekulárnych látok bez náboja od nízkomolekulárnych látok tvorených iónmi. [1]

### 2.4.3 Membrány pre separáciu plynov a pár

V literatúre je popísaný celý rad spôsobov prípravy mozaikových membrán, najjednoduchšia príprava spočíva v dispergácii malých čiastočiek kationovo výmennej a aniónovo výmennej živice v matrici z inertného polyméru. Výsledná konfigurácia mozaikovej membrány preto závisí od typu a množstva použitých polymérov.

Membrány pre separácie plynov musia byť veľmi tenké, pretože aj keď selektivita membrány na jej hrúbke nezávisí, permeabilita sa s hrúbkou znižuje. Membrány s tenkou separačnou vrstvou (rádovo v desatinách mikrometrov) a pritom dobrou mechanickou pevnosťou sa pripravujú buď metódou inverzie fáz (vznikajú asymetrické membrány) alebo nanosením tenkej homogénnej vrstvy vhodného polyméru na povrch mikroporéznej membrány (vznikajú kompozitné membrány). Keďže transport plynov a pár neporéznymi polymérnymi membránami prebieha mechanizmom rozpúšťanie-difúzia a to dvoma veľmi odlišnými spôsobmi, je potrebné mať k dispozícii aj dva odlišné typy membrán.

Pri separácii dvoch plynov so zanedbateľnou afinitou k materiálu membrány závisí selektivita membrány na pomere difúzných koeficientov oboch plynov (a len veľmi málo na hodnotách rozpustnostných koeficientov). [1] Medzi takéto významné technické plyny patria hélium, vodík, kyslík a dusík a do istej miery aj metán. Membrány určené na separácie inertných plynov sa vyrábajú z polyméru v sklovitom stave (napr. polyimid, polydimetylsiloxán), keďže s membránami z polymérov v kaučukovitom stave sa dá dosiahnuť len nízkych selektív. [21]

Pri separácii dvoch plynov, z ktorých len jeden má veľkú afinitu k materiálu membrány, závisí selektivita membrány na pomere rozpustnostných koeficientov oboch plynov v membráne (a len veľmi málo na difúzných koeficientoch). Zo skúseností je známe, že čím ľahšie plyn kondenzuje, tým viac sa rozpúšťa v polyméroch. Membrány pre separáciu takýchto plynných látok sa vyrábajú z polymérov ako v kaučukovitom (silikónový kaučuk – zosieťovaný polysiloxán), tak aj sklovitom stave. Membrány sa vyrábajú aj z acetátu celulózy, čo sklovitý polymér za izbovej teploty, ale jeho reťazce sú flexibilnejšie. [1]

### 2.4.4 Membrány pre pervaporáciu

Polymérne pervaporačné membrány sú neporézne a tiež delia zmesi kvapalín mechanizmom rozpúšťanie-difúzia. Dajú sa rozdeliť na tri skupiny.

Prvá skupina membrán pre dehydratáciu organických kvapalín je najdôležitejšia a vyrába sa vo veľkom meradle v priemyselnej praxi. Pripraviť pervaporačnú membránu preferenčne rozpúšťajúcu vodu je pomerne jednoduché; molekula vody je menšia než molekuly väčšiny organických kvapalín a ak je polymér hydrofilný, značne sorbuje vodu. Komerčne úspešné membrány sa vyrábajú nanosením vodného roztoku polyvinylalkoholu na nosnú mikroporéznu membránu a jeho následné zosieťovanie.

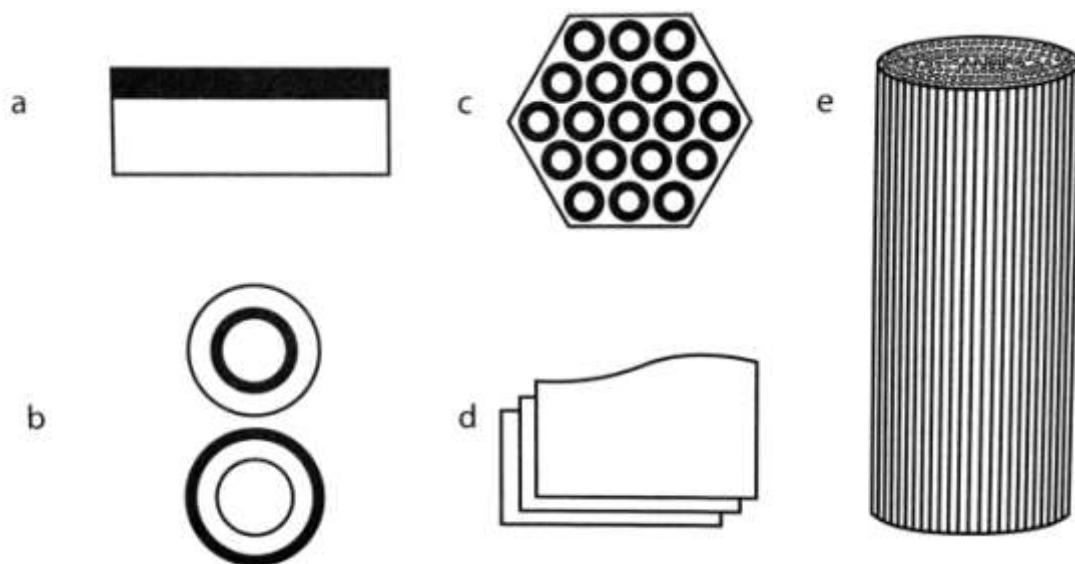
Druhú skupinu tvoria membrány, ktoré sú schopné odstraňovať organickú kvapalinu z vody. To je dôležité pri zakoncentrovávaní alkoholov (etanolu, bután-1-olu) pripravených fermentačnými procesmi a pri odstraňovaní stôp toxických organických rozpúšťadiel z pitnej vody. Komerčne sú dostupné membrány na báze silikónového kaučuku (polydimetylsiloxánu).

Tretiu skupinu pervaporačných membrán predstavujú membrány pre separáciu dvoch organických kvapalín. Priemyselne významné sú separácie dvoch kvapalín s podobnými fyzikálnymi vlastnosťami (napr. s blízkym bodom varu), ako sú zmesi benzén-cyklohexán, benzén-hexán, toluén- heptán a pod. Významnú účinnosť dosahujú membrány pri separácii azeotropickej zmesi metanol-metyl-terc-butyléter, čo je zmes vznikajúca pri výrobe prísady k zvyšovaniu októhového čísla bezolovnatého benzínu. [1]

#### 2.4.5 Anorganické membránové materiály

Architektúra membrány zahŕňa priestorové usporiadanie membrány, jej tvar i jednotlivých vrstiev. Priestory, ktoré nie sú vyplnené tuhou fázou predstavujú súčasť porézneho systému membrány. Husté membrány nemajú na rozdiel od poréznych v architektúre žiadnu poréznu vrstvu.

Základnými tvarmi membrán sú doska, disk a trúbka. Úsilie o zvyšovanie pomeru plochy membrány k objemu modulu viedlo k vývoju zväzkov planárnych membrán, viackanálovým monolitov a zväzkov dutých vlákien (viď obrázok 7).



Obrázok 7: Tvary anorganických membrán

*a – doska, b – trúbka, c – viackanálový monolit, d – zväzok planárnych membrán, e – zväzok dutých vlákien [1]*

Charakterizovanie porézneho systému je definované charakteristikami ako napr. šírka pórov, distribúcia pórov podľa veľkosti, objem pórov, veľkosť povrchu pórov, konektivita a tortuozita. Nosič selektívnej separačnej vrstvy sa skladá zo základného porézneho telesa a väčšinou z jednej alebo viacerých poréznych medzivrstiev. Materiály pre prípravu základných telies sú najčastejšie kovy a keramika, zriedkavejšie je to uhlík alebo porézne sklo. Úlohou základného telesa je zaručiť mechanickú stabilitu membrány, preto má najväčšiu hrúbku.

Hustá selektívna separačná vrstva z anorganických materiálov spravidla významne prepúšťa len jednu zložku. Hlavné typy takýchto hustých vrstiev sú napr. keramika na báze keramických vodičov s vysokou iónovou vodivosťou, keramické vodiče so zmiešanou iónovou a elektrónovou vodivosťou, paládium a jeho zliatiny, obzvlášť so striebrom. Paládium a zliatiny paládia obzvlášť so striebrom, meďou, niklom, železom a platinou vykazujú selektívnu permeáciu pre vodík. Keďže paládium je i katalyzátor dehydrogenačných reakcií, je snaha využiť membrány z Pd aj k posúvaniu chemickej rovnováhy v reaktoroch. Mikroporézne separačné vrstvy sú vrstvy na základe oxidických fáz, predovšetkým oxidu kremičitého, zeolitov alebo mikroporézneho uhlíka.

Pre selektívny transport kyslíka a vodíka existujú husté keramické membrány, kde prebieha separácia spravidla pri teplotách nad 600 °C, často dokonca až nad 1 000 °C. Transport sa pritom deje prevažne v podobe iónov a to  $O^{2-}$  pre kyslík a  $H^+$  pre vodík a je teda spojený s elektrickou vodivosťou a hnacou silou prenosu je všeobecne gradient elektrochemického potenciálu. Príslušné keramické materiály sa označujú ako tuhé elektrolyty. Okrem iného sú kľúčovou súčasťou palivových článkov. Používané keramické materiály predstavujú zmiešané kryštalické formy látok odvodených od niekoľkých štruktúrnych typov (predovšetkým fluoritov, perovskitov a pyrochlóru). [1]

Technikou sól-gél je možné pripraviť vrstvy mezoporézne, mikroporézne, s hierarchickou poréznu štruktúrou i takmer husté vrstvy. Sól je systém tuhých častíc rozptýlených v kvapalnom disperznom prostredí. Častice môžu byť stabilizované proti agregácii, takže agregácia môže byť veľmi pomalá. [22] Kinetiku agregácie je možné riadiť. Pri agregácii vznikajú zhluky a ich ďalším spojovaním vzniká makroskopický systém zvaný gél. Tvorba vrstvy prebieha na podložke ukladaním častíc sólu buď v úplne izolovanom, alebo v čiastočne agregovanom stave. Tvorba gélu prebieha až po depozícii častíc dispergovanej fázy na podložku.

Zeolity sú kryštalické aluminosilikáty tvorené trojrozmernou mriežkou tetraédrov  $TO_4$ , kde T predstavuje buď kremík alebo hliník. Zeolity väčšinou obsahujú v štruktúre dutiny alebo kanály, ktorých rôzne rozmery vykazujú pre mnoho molekúl molekulovo sitový efekt. Rozsah veľkostí je cca 0,13 až 0,74 nm, takže zodpovedajú definícii mikropórov. Zeolitické separačné vrstvy sa pripravujú najčastejšie hydrotermálnou syntézou alebo syntézou konverzie suchého gélu.

Membrány so separačnou vrstvou na báze mikroporézneho uhlíka sa dajú rozdeliť na samonosné membrány v tvare plochých membrán, dutých vlákien alebo kapilár, a podoprené membrány (buď ploché alebo trúbkové). Pri vývoji tejto problematiky zohral dôležitú úlohu posun v smere polymérnych dutých vlákien, ktoré slúžia ako prekurzor k výrobe uhlíkových membrán. Tá pozostáva z pyrolýzy materiálu obsahujúceho uhlík (v inertnej atmosfére alebo vákuu). Najčastejšie používanými polymermi sú polyimidy a ich deriváty, polyakrylonitril, fenolové živice, polyfurfuryl alkohol a celulóza. Polymér nesmie počas pyrolýzy ani po nej prechádzať do kvapalného stavu ani mäknúť a v materiáli sa nesmú tvoriť trhliny. [11]

## 2.4.6 Hybridné membrány

Hybridné membrány, ktorých podstatou je zabudovávanie anorganických fáz do polymérnej matrice, sa javia ako perspektívne z hľadiska úsilia o prekročenie Robersonovho limitu. Robersonove korelácie separačných koeficientov s permeabilitou žiadanej zložky sa chovajú tak, ako pre danú hodnotu permeability existovala limitná hodnota maximálneho separačného koeficientu.

Ako plnivá sa používajú zeolity, uhlíkové sorbenty, hybridné metalicko-organické mriežky a rôzne iné sorbenty. Boli študované membrány na báze dvojíc typu matrica – plnivo, napr. polydimetylsiloxán-zeolit 5A, polyvinylacetát-zeolit 4A, polyéterimid Ultem-zeolit 4A, polyimid Matrimid-zeolit 4A, polyétersulfón-zeolit NaA, polyimid Matrimid-uhlíkatý aerogél a mnoho ďalších. Jednou z pretrvávajúcich otázok v problematike hybridných membrán zostáva ako zaistiť dobrú medzifázovú adhéziu plniva a matrice, pretože nedostatočná medzifázová adhézia znižuje pevnosť a selektivitu membrány. [1]

## 2.5 Elektromembránové procesy

Spomedzi rôznych typov membránových separácií, ktoré boli spomínané v predchádzajúcich kapitolách, sa v experimentálnej časti tejto práce venuje meraniam a výsledkom meraní získaných elektrodialýzou, ktorá patrí práve medzi elektromembránové procesy.

Elektromembránové procesy patria do skupiny membránových procesov, ktoré sa vyznačujú tým, že hnacou silou transportu je gradient elektrického potenciálu, ktorý je aplikovaný na iónovymieňачové alebo bipolárne membrány. Tie predstavujú kľúčovú zložku tejto skupiny membránových procesov. Podľa ich charakteristík je ich možné rozdeliť na elektromembránové separačné procesy, elektromembránové syntézne procesy a elektromembránové procesy pre konverziu energie.

Elektromembránové separačné procesy sú schopné oddeľovať záporné častice od kladne nabitých podľa ich migrácie k príslušným elektródam alebo všeobecne separovať elektrolyt od neelektrolytu. K riadeniu tejto migrácie slúžia iónovymieňачové membrány, ktorými je selektívne transportovaný elektrolyt, resp. len určitý druh iónov. Medzi tieto procesy sa radí predovšetkým elektrodialýza (ED) a elektrodeionizácia (EDI). Odvozené procesy sú elektrodialýza s reverzáciou polarity (EDR), elektrodialýza pre vysoké zakoncentrovanie, tzv. elektrodialyzačný koncentrátor (ED-C), a kontinuálna elektrodeionizácia (CEDI), ktorá pre svoju intenzifikáciu využíva bipolárne membrány.

Do kategórie elektromembránových syntézných procesov je možné zaradiť viackomorovú elektrodialýzu (2-4 EDS), elektrodialýzu s bipolárnymi membránami (EDBM), elektroforézu (EFC) a membránovú elektrolyzu (ME), ktorá sa používa napr. pri výrobe chlóru, hydroxidu sodného alebo vodíka. Tieto procesy využívajú transport iónov v elektrickom poli riadený selektivitou iónovo výmenných membrán v kombinácii s chemickou alebo elektrochemickou reakciou pre výrobu určitých chemikálií ako produktov.

Medzi typické elektromembránové systémy pre konverziu energie patria palivové články alebo menej známe prietokové batérie s iónovo výmennou membránou, reverzná elektrodialýza (RED) a membránové superkondenzátory, v ktorých dochádza ku konverzii chemickej energie na energiu elektrickú. [1]

### 2.5.1 Základné zákonitosti elektrochémie

*Elektróda* predstavuje hlavnú súčasť všetkých elektrochemických systémov. Tvoria ju obvykle kovy s elektrónovou vodivosťou, v niektorých prípadoch však môžu rovnakú rolu zohrávať aj materiály polovodičového typu. Úlohou elektródy je priviesť k rozhraniu elektróda/elektrolyt (či od neho odvieť) zodpovedajúci elektrický náboj. Na jej povrchu, resp. na rozhraní elektróda/elektrolyt, dochádza k vlastnej elektródovej reakcii, t.j. k prenosu náboja cez fázové rozhranie prostredníctvom zmeny oxidačného stavu elektroaktívnej látky adsorbovanej na elektródovom povrchu. Aby mohla táto reakcia prebehnúť, musí byť z termodynamického hľadiska splnená podmienka negatívnej zmeny Gibbsovej energie  $\Delta G$  s ňou spojené. V prípade elektrochemických reakcií platí medzi zmenou Gibbsovej energie a rovnovážnym elektródovým potenciálom  $E_r$  vzťah:

$$\Delta G = -nFE_r \quad (1)$$

Kde  $nF$  je celkový náboj prenesený pri jednotkovom reakčnom obrate elektródovej reakcie.

*Elektródový potenciál* predstavuje rozdiel potenciálu elektrického náboja, tzv. Galvaniho potenciálu, na fázovom rozhraní elektróda/elektrolyt vo fáze elektródy a vo fáze elektrolytu. Pre výpočet rovnovážneho potenciálu slúži termodynamický vzťah zvaný Nernstova rovnica. Pri elektródovej reakcii sa ale uplatňuje rovnako kinetika deja. Odpor elektrochemickej reakcie proti vychýleniu z rovnovážneho stavu vyjadruje prepätie  $\eta$ , ktoré je definované ako rozdiel potenciálu prúdovo zaťaženej elektródy  $E$  a rovnovážneho potenciálu:

$$\eta = E - E_r \quad (2)$$

Závislosť prepätia na prúdovej hustote  $j$  popisuje Butlerova-Volmerova rovnica. Pre vyššie prúdové zaťaženie typické pre priemyslové aplikácie je možné použiť jej zjednodušený tvar, Tafelovu rovnicu:

$$\eta = a + b \log(j) \quad (3)$$

Kde  $a$  a  $b$  sú konštanty charakteristické pre daný systém. Je zrejmé, že intenzifikácia elektródovej reakcie si vyžaduje použitie vyššieho prepätia.

Dve elektródy oddelené elektrolytom potom predstavujú základný *elektrochemický systém*. V niektorých prípadoch, keď je nežiaduce vzájomné premiešanie elektrolytov pri jednotlivých elektródach, poprípade premiešanie produktov elektródových reakcií, je tento systém rozšírený o separačnú prepážku. V tomto prípade sa roztok elektrolytu v blízkosti anódy nazýva anolyt a roztok v blízkosti katódy katolyt. Schematický náčrt usporiadania je na obrázku 8.

Ako *elektrolyt* sa všeobecne označuje iónový vodič, ktorý je však zároveň elektrónovým izolantom. Jeho rola v systéme spočíva v elektrónovej izolácii oboch elektród (zabraňuje tak ich elektrickému skratu) a zároveň v uzatvorení elektrického okruhu prostredníctvom iónov voľne pohyblivých v systéme. Práve toto usporiadanie stojí za podstatou elektrochemickej reakcie, ktorá je dôsledkom prechodu elektrického náboja medzi elektrónovo vodivým a iónovo vodivým prostredím. Ako elektrolyt môžu byť použité látky disociujúce v použitom

rozpúšťadle, najčastejšie vo vode, taveniny solí, alebo tuhý elektrolyt vo forme polymérnej, hybridnej alebo keramickej prepážky.

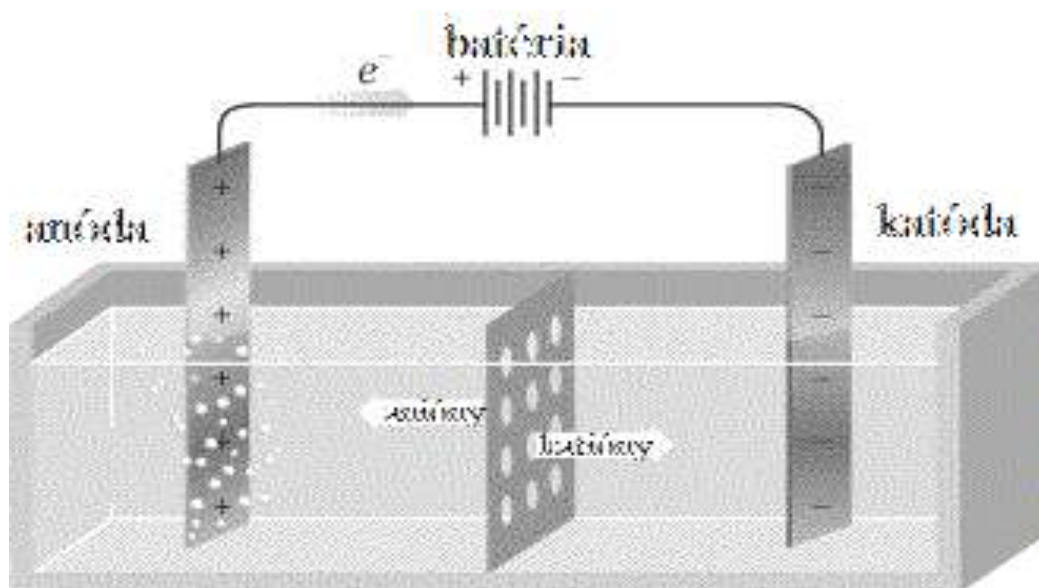
Ďalšou všeobecnou zákonitosťou významnou pre membránové procesy je *Faradayov zákon*, ktorý dáva do súvislosti prejdený elektrický náboj  $Q$  s rozsahom elektródovej reakcie, resp. množstvom iónov, ktoré podľahli zmene spojenej s elektródovou reakciou. Vychádza zo znalosti Faradayovej konštanty  $F$ , ktorá má hodnotu  $96\,487\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$  a mocnosti jednotlivých transportovaných iónov  $z_i$ . Faradayov zákon je možné vyjadriť vzťahom, ktorý prevádza hustotu molového toku látky na tok elektrického náboja:

$$j = F \sum_i z_i J_{n,i} \quad (4)$$

Okrem toho sa dá Faradayov zákon matematicky vyjadriť aj formou rovnice:

$$n = \frac{Q}{z_i F} = \frac{I\tau}{z_i F} \quad (5)$$

Kde  $n$  je látkové množstvo elektroaktívnej látky, ktorá prekonala zmenu v dôsledku elektródovej reakcie,  $I$  je elektrický prúd prechádzajúci systémom a  $\tau$  je časový interval, počas ktorého prúd prechádzal. Je zrejmé, že v tejto základnej forme uvažuje zákon len jednu elektródovú reakciu. Prípadné vedľajšie elektródové reakcie sú zanedbané.



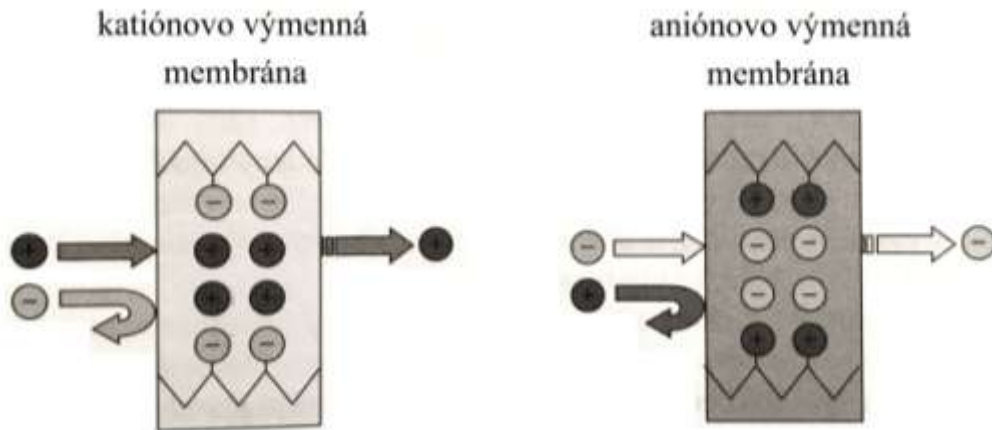
Obrázok 8: Schéma elektrochemickej cely so separačnou prepážkou. [17]

## 2.5.2 Úloha membrány v elektromembránových procesoch

Iónovo výmenné membrány majú kľúčovú úlohu pri riadení transportu hmoty a elektrického náboja v elektromembránových procesoch – umožňujú selektívny prenos iónov alebo molekúl nesúcich určitý náboj, čo sa dosahuje vytvorením priestorového elektrostatického náboja priamo v membránovej fáze. Základné transportné charakteristiky týchto membrán sú dané



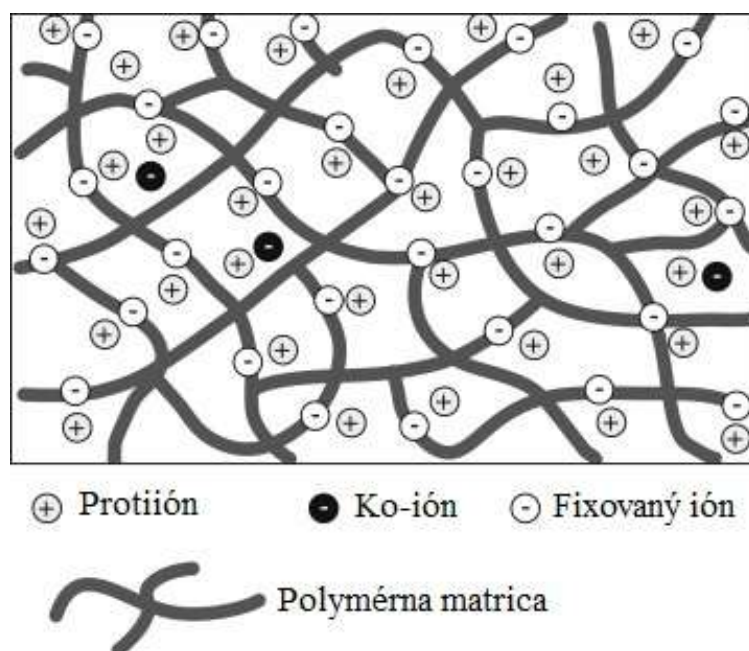
komplexnou funkciou ich iónovej výmennej kapacity, iónovej vodivosti, priepustnosti a selektivity. Účelom membrán v elektromembránových procesoch však nie je klasická výmena iónov, aj keď si zachovávajú aj túto schopnosť, ale práve ich kontrolovaný selektívny transport. Princíp fungovania iónovo výmennej membrány zachytáva obrázok 9.



Obrázok 9: Schéma funkcie iónovo výmennej membrány [1]

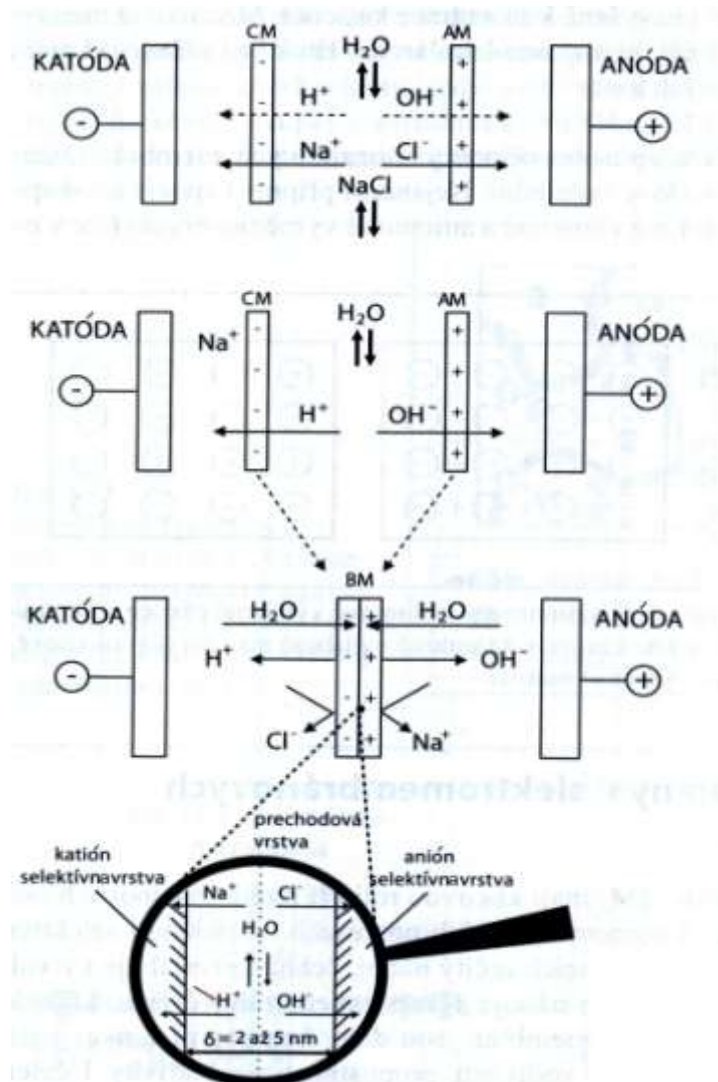
Náboj fixovaných funkčných skupín v membráne musí byť kompenzovaný ekvivalentným počtom opačne nabitých iónov. Tie nie sú kovalentne viazané a môžu sa v polymérnej sieti voľne pohybovať až do chvíle, kedy dôjde k ustáleniu rovnováhy nábojov. Tieto mobilné ióny sú nazývané protiióny a membrána je voči nim selektívne permeabilná.

Nepravidelné rozdelenie viazaných funkčných skupín v polymérnom skelete membrány vyvoláva poruchy rovnomernosti priestorového náboja. Tieto poruchy umožňujú prienik tzv. ko-iónov, teda iónov súhlasného náboja s nábojom fixovaných funkčných skupín v membráne. Na obrázku 10 je schematicky znázornená charakteristická štruktúra kationovej výmennej membrány – negatívne nabité skupiny fixované na polymérny skelet.



Obrázok 10: Schematické znázornenie štruktúry kationovo výmennej membrány [23]

Bipolárne membrány nemajú separačný charakter, ale pri aplikácii vhodného elektrického potenciálu slúžia ako zdroj iónov  $H^+$  (resp.  $H_3O^+$ ) a  $OH^-$ , vznikajúcich len v prechodovej zóne disociácie vody (vid' obrázok 11).



Obrázok 11: Schéma bipolárnej membrány a štiepenia vody [1]

Pre zvýšenie účinnosti tejto reakcie môžu byť do medzivrstvy aplikované rôzne typy katalyzátorov, ktoré znižujú elektrický odpor bipolárnej membrány, čo má za následok zníženie elektrického potenciálu pri použití v elektromembránovom procese. Pretože aktivačná energia disociácie vody je veľmi vysoká, umožňuje katalyzátor zníženie tejto energie, a to vďaka tvorbe veľmi reaktívnych aktivačných komplexov. Ako katalyzátory sa dajú využívať napr. zlúčeniny  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ , terciárne amíny ( $-NR_2/-NH^+R_2$ ), ióny cínu a ruténia,  $R-PO_3H/PO_3^{2-}$ ,  $R-COOH/-COO^-$ , pyridín. Vzhľadom k tomu, že bipolárne membrány umožňujú efektívnu tvorbu a koncentráciu iónov  $H^+$  (resp.  $H_3O^+$ ) a  $OH^-$ , a to bez tvorby vedľajších plynných produktov ( $H_2$ ,  $O_2$ ), môžu byť využité napr. v procese elektrodialýzy alebo elektrodeionizácie. To sa javí ako veľká energetická výhoda a umožňuje to ďalšie rozšírenie alebo intenzifikáciu elektromembránových procesov.

Relatívne nízke difúzne koeficienty protiiónov v membráne a taktiež nízka permitivita typických organických médií má za následok, že protiióny a pevné náboje sú disociované len slabo. Po prekonaní tejto bariéry transportu voľných iónov je nutné, aby iónovymieňačová a bipolárna membrána nabobtnala, teda prijala do svojej štruktúry molekuly rozpúšťadla (vody) z okolitých roztokov, tým viac sa stáva plastickou a prechádza do tzv. pracovného stavu. Obsah vody významne ovplyvňuje nielen štruktúru membrán, ale tiež jej finálne transportné charakteristiky.

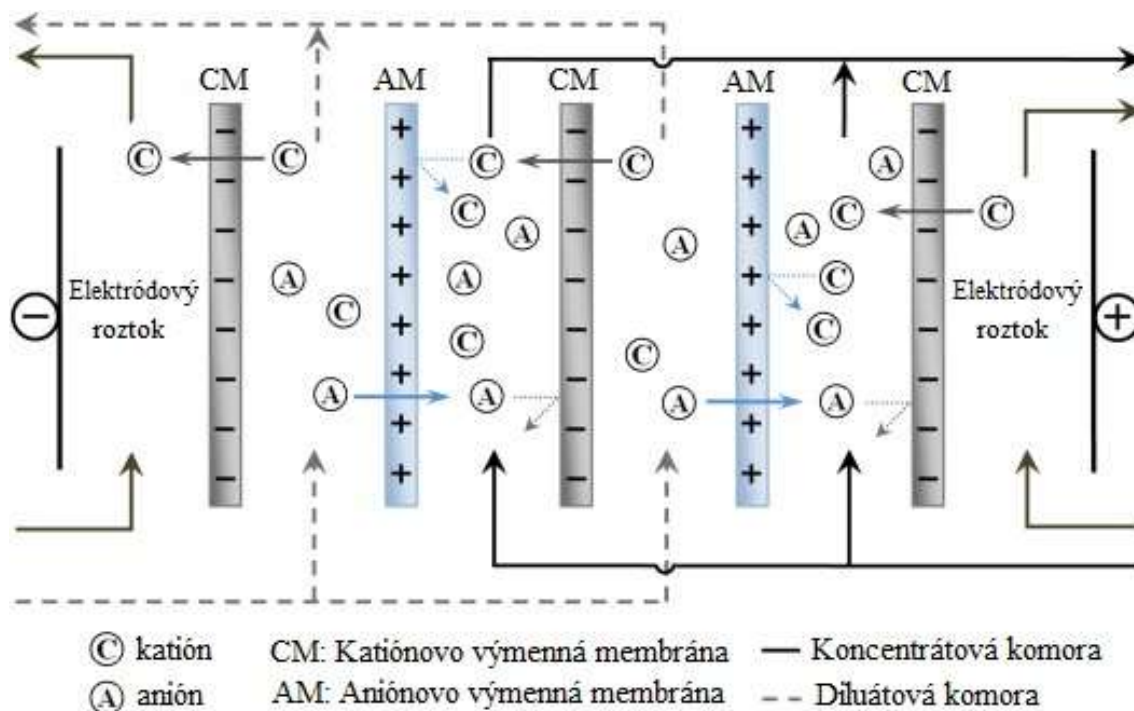
Iónovymieňačové membrány si taktiež zachovávajú schopnosť vymieňačov iónov, to znamená schopnosť prijímať z roztoku kladne, resp. záporne nabité protiióny a výmenou za ne odovzdávať roztoku ekvivalentné množstvo iných protiiónov z membránovej fázy, pri zachovaní bilancie celkového náboja. Táto vlastnosť sa využíva skôr výnimočne, napr. pri určovaní jej iónovo výmennej kapacity (IEC), ktorá udáva množstvo funkčných (výmenných) skupín v hmotnostnej alebo objemovej jednotke iónovymieňačovej membrány, alebo priemyslovo pri použití ionexových technológií. [1]

Na membrány pre elektromembránové procesy sú kladené tieto požiadavky: nízky elektrický odpor, vysoká selektivita, dobré mechanické vlastnosti, chemická a teplotná odolnosť. Splnenie všetkých uvedených preferovaných vlastností súčasne je u membrán prakticky nemožné, pretože pôsobia protichodne. Preto je nutné hľadať akceptovateľné optimum charakteristických vlastností. Niekedy bola snaha všetkých odborníkov a výrobcov pripraviť univerzálnu membránu, vhodnú pre všetky kategórie elektromembránových procesov, dnes je však prístup úplne opačný – vlastnosti membrán sú modifikované podľa typu procesu a ich aplikácie. [24]

### 2.5.3 Elektrodialýza

Elektrodialýza (ED) je elektromembránový separačný proces, pri ktorom pôsobí jednosmerné elektrické pole na pohyb disociovaných zložiek solí vo vodnom roztoku tak, že katióny pohybujúce sa ku katóde sú prepúšťané katiónovo výmennými membránami (CM) a zadržované aniónovo výmennými membránami (AM), zatiaľ čo anióny priťahované k anóde sú prepúšťané aniónovo výmennými membránami a zadržované na katiónovo výmenných membránach. Princíp elektrodialýzy je schematicky znázornený na obrázku 12. Vhodnou kombináciou katiónovo a aniónovo výmenných membrán dochádza k rozdeľovaniu iónov v spracovávanom roztoku, čím sa vytvára prúd odsolený, tzv. diluát (D) a prúd koncentrovaný, tzv. koncentrát (K).

Separácia sa teda dosahuje vplyvom elektrického poľa a na základe rozdielnej permselectivity membrán pre jednotlivé zložky v roztoku. U oboch elektród cirkuluje elektródový roztok (väčšinou roztok indiferentnej soli, poprípade vstupujúci spracovávaný roztok), ktorý zaisťuje pravidelné omývanie ich povrchu a nezúčastňuje sa elektrodialyzačnej separácie. Elektródové roztoky musia byť oddelené od spracovávaného roztoku, aby bolo možné separovať plyny vznikajúce elektródovými reakciami. Taktiež charakteristický posun pH anolytu do kyslej oblasti a katolytu do alkalickej oblasti by mohol negatívne ovplyvniť proces elektrodialýzy. [25]

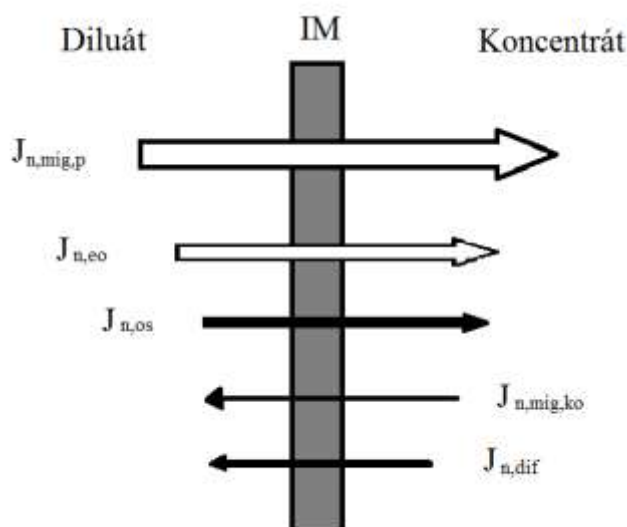


Obrázok 12: Schematické znázornenie princípu elektrodialýzy

Pri elektrodialýze sa uplatňuje niekoľko typov transportu hmoty (iónov a rozpúšťadla), súvisiacich s vlastnosťami iónovo výmenných membrán (IM) a aplikáciou hnacej sily. Jednotlivé toky sú schematicky znázornené na obrázku 13. Dosiahnuté koncentrácie v diluátových komorách D a koncentrátových komorách K sú potom výslednicou všetkých zúčastnených transportov hmoty:

- Transport protiiónov migráciou  $J_{n,mig,p}$  predstavuje hlavnú časť prevádzaných zložiek z diluátových do koncentrátových komôr. Spoločne s protiiónmi je transportované určité množstvo vody vplyvom elektroosmotického toku.
- Transport ko-iónov  $J_{n,mig,ko}$  je vzhľadom k prevodu protiiónov minimálny a závisí predovšetkým na permselektivite iónovymieňajúcej membrány. Spoločne s ko-iónmi je prevádzaná taktiež voda elektroosmózou.
- Transport elektrolytu difúziou  $J_{n,dif}$  prebieha z koncentrátových do diluátových komôr tak, ako sa zvyšuje koncentračný gradient solí v membráne v dôsledku rozdielnej koncentrácie roztokov na oboch jej stranách a v dôsledku neideálnej permselektivity iónovymieňajúcich membrán. S difúznym tokom elektrolytu je rovnako viazaný prenos určitého podielu vody osmotickým tokom  $J_{n,os}$ .
- Transport vody elektroosmózou  $J_{n,eo}$  prebieha z diluátových do koncentrátových komôr spoločne s migráciou protiiónov.
- Transport vody osmózou  $J_{n,os}$  prebieha z diluátových komôr, kde je koncentrácia soli nízka, do koncentrátových komôr s vyššou koncentráciou.

Z uvedených tokov je žiaduca len migrácia protiiónov  $J_{n,mig,p}$ , pretože ostatné zložky transportu zhoršujú účinnosť elektrodialýzy. [1]



Obrázok 13: Schematické znázornenie transportu hmoty iónovymieňačovou membránou pri elektrodialýze [1]

Exaktný popis transportu hmoty a náboja pri elektrodialýze je založený na bilančných a transportných rovniciach. Jedným zo spôsobov, akým je možné proces elektrodialýzy kvantifikovať, je stupeň odsolenia, ktorý závisí na prúdovej účinnosti  $\eta_I$ , limitnej prúdovej hustote  $j_{lim}$  a spotrebou elektrickej energie  $E$ . Stupeň odsolenia elektrolytu sa dá určiť zo vstupnej ( $c_{D0}$ ) a výstupnej ( $c_{D1}$ ) koncentrácie elektrolytu v diluáte. Jedným z možných spôsobov výpočtu je napr. rovnica:

$$SO = \frac{c_{D0} - c_{D1}}{c_{D0}} \cdot 100 = \frac{N\eta_I}{v_K z_K F V_D c_{D,vst}} \quad (6)$$

Kde  $N$  je počet membránových párov elektrodialyzéru,  $I$  je prúd prechádzajúci elektrodialyzérom,  $v_K$  je molárny stechiometrický koeficient katiónov a  $V_D$  je objemový prietok diluátu.

Prúdová účinnosť je funkciou mnohých faktorov, z ktorých najdôležitejšie sú:

- Vlastností membrány – tu sa nepriaznivo prejavuje neideálna permselektivita membrány a s tým súvisiaca difúzia iónov v opačnom smere vplyvom koncentračného gradientu a transportu ko-iónov.
- Transport nežiaducich iónov  $H_3O^+$  a  $OH^-$  vplyvom koncentračnej polarizácie.
- Transport vody membránou.
- Parametre a javy súvisiace s vlastnou konštrukciou elektrodialyzačného modulu. Jedná sa predovšetkým o vplyv stratových a zvodových prúdov a hydraulické vnútorné prietoky medzi jednotlivými roztokmi.

Vzťahy pre výpočet prúdovej účinnosti dovoľujú rôznu presnosť v závislosti na počte uvažovaných vplyvov. Neideálna permselektivita iónovymieňačovej membrány nielen že znižuje prevodové číslo protiiónov v membráne, ale taktiež ovplyvňuje transport iónov vplyvom spätnej difúzie. Prúdovú účinnosť môžeme taktiež vyjadriť pomocou prevodových

čísel protiiónov v membráne. Vzhľadom k tomu, že vo viacložkových systémoch je pri procese elektrodialýzy spravidla obtiažne experimentálne získať hodnoty príslušných difúzných koeficientov a prevodových čísel v membráne (môžu sa meniť v závislosti na koncentrácii vonkajších elektrolytov), je z praktického hľadiska výhodnejšie vyjadriť prúdovú účinnosť ako pomer prúdovej hustoty v dôsledku transportu iónov a aktuálnej prúdovej hustoty  $j$ .

$$\eta_i = \frac{Fz_i J_{n,i}}{j} \cdot 100 \quad (7)$$

Kde  $J_{n,i}$  je hustota molárneho toku iónov  $i$  v smere z diluátu do koncentráta. K dosiahnutiu vyššieho stupňa odsolenia je potrebné aplikovať vyšší prúd a zároveň vyššie napätie. Dosiahnutie vyššieho stupňa odsolenia vedie pri danom prietoku a koncentrácii elektrolytu v nástreku k vyšším energetickým nárokom elektrodialýzy. [1] Prúdová účinnosť sa dá stanoviť aj z pomeru náboja odstráneného z diluátového roztoku a celkového preneseného náboja, tak ako je o tom pojednané aj v experimentálnej časti práce.

## 3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

### 3.1 Použité chemikálie

Merania v experimentálnej časti vychádzali z postupu pre úlohu „Elektrodialýza“ predmetu Praktikum z chemického inžinýrství II, no boli rozšírené o ďalšie látky a rôzne iné nastavenia procesov separácie. Všetky použité chemikálie boli sodné soli a to konkrétne:

- Síran sodný
- Uhličitan sodný
- Chlorid sodný
- Mravčan sodný

Všetky látky boli v rozsahu meraných koncentrácií vo vode rozpustné za laboratórnej teploty a tlaku. Porovnanie ich molových hmotností a rozpustností pri laboratórnej teplote 20 °C a atmosferickom tlaku je v tabuľke 2.

Tabuľka 2: Základné fyzikálne vlastnosti použitých solí [26, 27, 28, 29]

Názov	Vzorec	Mol. hmotnosť [g/mol]	Rozpustnosť [g/100 ml]
Síran sodný	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142,04	19,2
Uhličitan sodný	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	105,99	21,8
Chlorid sodný	NaCl	58,44	35,9
Mravčan sodný	HCOONa	68,01	97,2

#### 3.1.1 Síran sodný

Bezvodý síran sodný (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) je hygroskopická látka dodávaná o forme bieleho kryštalického prášku, ako minerál známa pod názvom thenardit. Je to sodná soľ kyseliny sírovej s neutrálnym pH. [26] Pod označením E514 sa používa ako regulátor kyslosti, potrava pre kvasné procesy prebiehajúce pri výrobe piva alebo v pekárstve a taktiež pri spracovaní pitnej vody. Môže mať aj funkciu plniva alebo nosnej látky. Využíva sa tiež pri výrobe papiera, v čistiacich prostriedkoch a pracích práškoch. [30]

#### 3.1.2 Uhličitan sodný

Uhličitan sodný (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), známy tiež ako sóda, je v bezvodom stave tuhý biely prášok. Vo vode sa ľahko rozpúšťa, pri čom produkuje hydratačné teplo. Takýto roztok je silno zásaditý kvôli hydrolytickému štiepeniu (je to soľ silnej zásady – hydroxidu sodného a slabšej kyseliny – kyseliny uhličitej). Synteticky sa vyrába Solvayovým procesom. [27]

### 3.1.3 Chlorid sodný

Chlorid sodný (NaCl) je všadeprítomná soľ najčastejšie v podobe bezfarebnej alebo bielej kryštalickej látky. V prírode sa vyskytuje v podobe nerastu halitu ako kamenná soľ. Chlorid sodný je vo vode veľmi dobre rozpustný a jeho najväčší obsah je práve v morskej vode a v geologických oblastiach, kde sa v minulosti došlo k vysušeniu oddelenej časti mora. Okrem toho, že je to životne dôležitá látka a surovina pre potravinársky priemysel, konzerváciu a na bežné dochucovanie, používa sa aj v chemickom priemysle na výrobu mnohých zlúčenín. Pre meranie bola použitá bežná kuchynská soľ, teda aj s prídavkom malého množstva jódu, ktorý má zabezpečiť, aby v populácii nevznikal jeho deficit, ktorý môže mať za následok choroby štítnej žľazy. [28]

### 3.1.4 Mravčan sodný

Mravčan sodný (HCOONa) je práškovitá hygroskopická látka bielej farby. Z chemického hľadiska je to soľ najjednoduchšej organickej karboxylovej kyseliny – kyseliny mravčej. Využitie má ako potravinové aditívum (E237), zimný posyp prístávacích plôch a iné. [29]

## 3.2 Experimentálne metódy

Pre prípravu a meranie roztokov sledovaných látok použité postupy popísané v tejto kapitole. Rozsah meraných koncentrácií sa mohol v jednotlivých prípadoch líšiť vzhľadom na dostupnosť materiálu, prípadne iné vlastnosti látky (ako napr. pH). Pre priblíženie spôsobu, akým prebiehala samotná membránová separácia je dôležitá charakterizácia použitých zariadení.

### 3.2.1 Elektrodialyzačný modul

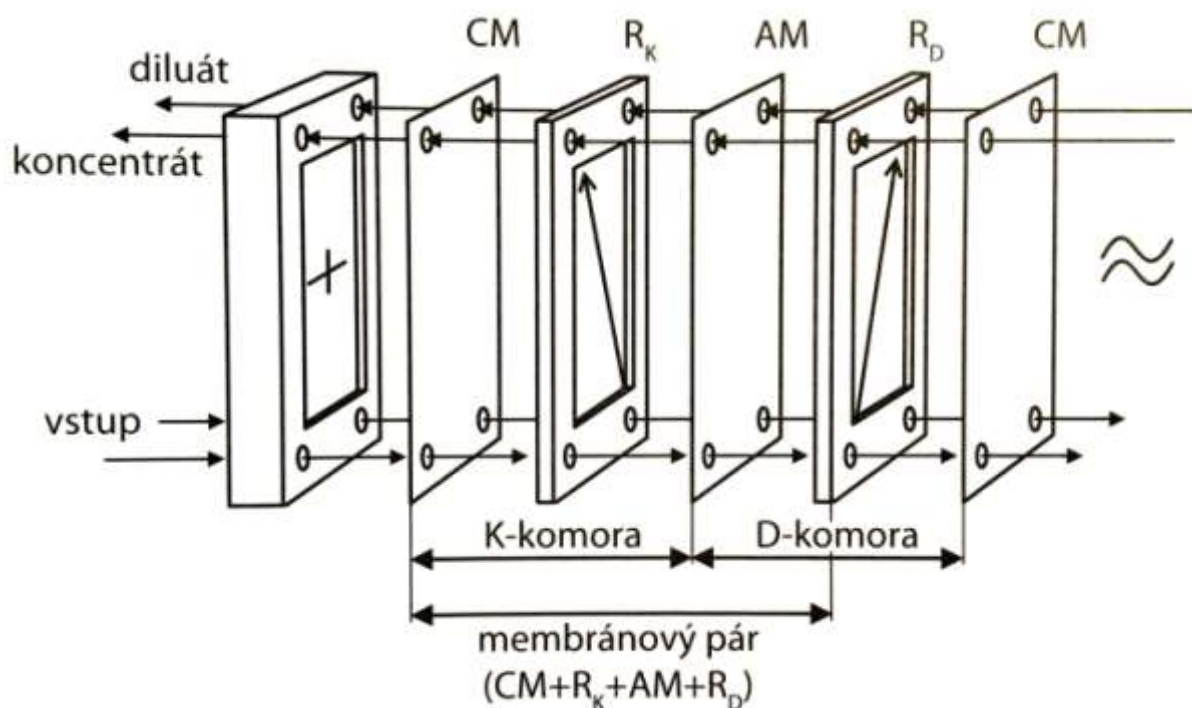
Elektrodialyzačný modul, tzv. „srdce“ membránovej separácie používaný pri vlastnom meraní bol typu EDR-Z/10, čo značí elektrodialyzér s reverzáciou polarít s desiatimi párami membrán a rozdeľovačmi typu Z. Konkrétne zariadenie použité pri meraní bolo dodané firmou MemBrain a vyrobené spoločnosťou MEGA a.s. za účelom laboratórneho testovania pri odsolení roztokov.

Elektrodialyzér je zariadenie pre technologickú aplikáciu procesu elektrodialýzy pri úprave a spracovaní roztokov rôzneho charakteru. Základné komponenty elektrodialyzéru typu EDR-Z sú iónovymieňачové heterogénne membrány RALEX a polyetylénové rozdeľovače RALEX. Vlastnosti zvolených membrán výrazne ovplyvňujú ako kvalitatívne, tak aj energetické požiadavky celého systému. Membrány sú hydraulicky nepriepustné, zároveň však iónovo vodivé, čo umožňuje výmenu iónov medzi hydraulicky izolovanými okruhmi.

Pravidelne sa striedajúce katexové (CM) a anexové (AM) membrány vzájomne oddelené rozdeľovačmi ( $R_K$  a  $R_D$ ) vhodnej konštrukcie sú pomocou svorníkov stiahnuté medzi hrubými krajnými doskami. Takýto opakujúci sa štruktúrny prvok sa nazýva membránový pár. Zvyšovaním počtu membránových párov sa zvyšuje kapacita elektrodialyzéru. [1] Tým je vytvorený multikomorový systém, v ktorom sa striedajú diluátové a koncentrátové komory. Záporný náboj je na katexovej membráne fixovaný obvykle  $-SO_3^-$  skupinou. Na anexovej membráne, ktorá prevádza katióny je náboj fixovaný zvyčajne  $-NR_3^+$  skupinou. Membrány



v tomto elektrodialyzačnom module sú vyrobené z polyétersulfónu (PES). Hlavné komponenty elektrodialyzačného zväzku sú schematicky znázornené na obrázku 13.



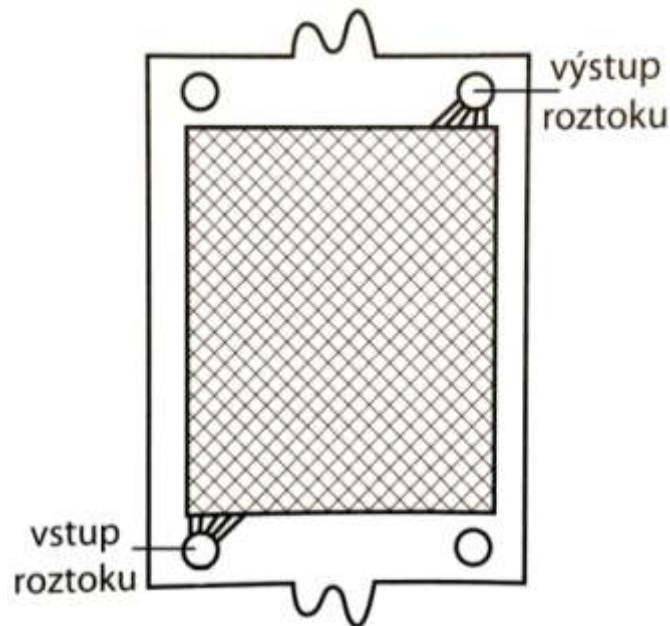
Obrázok 13: Hlavné komponenty elektrodialyzačného zväzku (CM, AM a rozdeľovače) [1]

Tokový systém rozdeľovačov a spôsob tesnenia modulu bol navrhnutý s ohľadom na použité membrány. Plastové rozdeľovače oddeľujúce membrány umožňujú prietok odsolených a zakoncentrovaných roztokov pozdĺž ich povrchu a pomocou sieťok rovnako zaisťujú turbulentný charakter toku v jednotlivých komorách. [31] Vlákna sieťoviny nútia kvapalinu meniť smer toku, čím sa dosahuje premiešanie vrstiev kvapaliny naprieč prietokovou komorou, čím dochádza k intenzifikácii transportu hmoty. [1] Rozdeľovače použité v tomto zariadení mali hrúbku 0,8 mm. Odstrihnuté rohy rozdeľovačov a katexových membrán uľahčujú kontrolu správneho zoradenia pri skladaní zväzku. Schematický náčrt sieťového rozdeľovača je na obrázku 14. [31]

Pre spoľahlivú funkciu vyžaduje elektrodialyzér určitú minimálnu lineárnu rýchlosť kvapaliny v pracovných komorách, ktorá sa pohybuje od jednotiek až do desiatok  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ . [1] Hydraulicky je elektrodialyzér tvorený tromi nezávislými okruhmi. Prvý okruh omýva elektródy elektródovým roztokom a privádza elektrický prúd ku krajným pracovným membránam. Druhý (diluátový) a tretí (koncentrátový) okruh preteká striedavo komorami, ktoré sú vytvorené rozdeľovačmi. Pracovné médiá (diluát a koncentrát) sú do membránových komôr privádzané tenkými distribútormi, ktoré sú zásobené z hlavných kanálov umiestnených v obvodovom ráme zväzku membrán. Médiá sú z komôr odvádzané distribútormi na protiahlých stranách komôr do výstupných kanálov realizovaných obdobne ako vstupné kanály. Celý odsolený roztok je zvedený do zberného potrubia a to isté platí pre

zakoncentrovaný roztok. Vstup a výstup diluátu je vyvedený na jednej sťahovacej doske, vstup a výstup koncentráta na druhej. Na oboch sťahovacích doskách je rovnako vyvedený vstup a výstup elektródového roztoku. Všetky roztoky sú zberným potrubím privádzané do spodnej časti elektrodialyzéru a odvádzané z jeho hornej časti.

Pred začatím experimentálnych meraní bol elektrodialyzačný modul rozobratý a jednotlivé membrány boli opatrne očistené od nánosov a usadenín oplachovaním vodou. Následne bol celý zväzok modulu spätne poskladaný presne podľa určeného poradia medzi krajné dosky a rovnomerne dotiahnutý šrúbami.



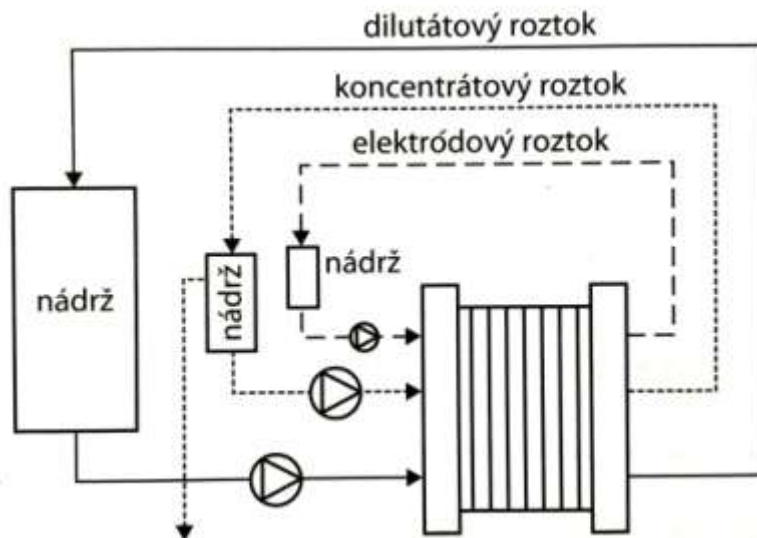
Obrázok 14: Sieťový rozdeľovač [1]

Elektrodialyzačný modul správne pracuje pri teplote vzduchu od +5 do +40 °C a vlhkosti vzduchu v rozmedzí 30 % až 95 %, čo bolo pri meraniach dodržané. Pre správne fungovanie iónovymieňacových membrán je nutné, aby boli stále ponorené vo vode a to aj v čase, keď sa modul nepoužíva, inak hrozí ich poškodenie. [31]

### 3.2.2 Elektrodialyzačná jednotka

Elektrodialyzačná jednotka P EDR-Z je zariadenie, ktoré v kombinácii s elektrodialyzačným modulom EDR-Z/10 slúži pri spracovaní rôznych roztokov elektrodialýzou. Toto zariadenie je taktiež vyvinuté, skonštruované a vyrobené spoločnosťou MEGA a.s.. Prispôsobenie požadovaným parametrom laboratórnych testov a dosiahnutie optimalizácie procesov je možné vďaka hydraulickej konštrukcii a variabilite dizajnu ako jednotky, tak aj modulu.

Spracovávaný roztok (diluát), koncentrát aj elektródový roztok sú cirkulované cez zariadenie viacpriechodovo, tzn. je možné pracovať vo vsádkovom režime. [32] Pri vsádkovom režime prechádza spracovávaný roztok elektrodialyzačným modulom tak dlho, pokiaľ nie je dosiahnutá požadovaná koncentrácia produktu. Potom je vsádka vypustená a je napustená nová, ktorá sa spracováva obdobne. Schéma vsádkového (batch) usporiadania je na obrázku 15. [1]



Obrázok 15: Schéma vsádkového usporiadania elektrodialyzéra [1]

Elektrodialyzačný modul tak, ako bol zapojený k elektrodialyzačnej jednotke a pripravený na meranie v laboratóriu, je zachytený na obrázku 15. Každý roztok má svoju nádrž, čerpadlo aj potrubný systém. Hydraulická časť obsahuje tri cirkulačné bezupchávkové čerpadlá, tri zodpovedajúce nádrže, trojcestné ventily, rotametre a potrubné prepojenia. Trojcestné ventily slúžia k vypúšťaniu roztoku z nádrží.



Obrázok 16: Zapojený elektrodialyzačný modul pripravený na meranie v laboratóriu

Čerpadlá zaisťujú cirkuláciu roztokov, pomocou potenciometrov je možné regulovať výkon čerpadiel a prietok roztokov je sledovaný rotametrami. Pripojenie pracovných roztokov k elektrodialyzačnému modulu je realizované pomocou plastových hadičiek s vnútorným priemerom 6 mm. Pohľad na zadnú časť elektrodialyzačnej jednotky s čerpadlami a rotametrami je na obrázku 17.



*Obrázok 17: Zadná časť elektrodialyzačnej jednotky s čerpadlami a rotametrami*

Ďalej jednotka obsahuje tiež zdroj jednosmerného elektrického prúdu a elektrický rozvádzač s meracím systémom (prevodníky). Pripojením prívodu zo zdroja jednosmerného elektrického napätia k elektródam modulu bolo zaistené jeho elektrické napájanie. Po zapnutí zdroja do polohy „pozitív“ bolo nastavené požadované napätie, ktoré sa zobrazilo na príslušnom displeji. Na displeji pre prúd sa zobrazovala hodnota aktuálneho elektrického prúdu prechádzajúceho modulom v danom čase. Zdroj napätia sa nesmel zapnúť pred zapnutím čerpadiel a cirkuláciou roztoku, pretože by tak mohlo dôjsť k lokálnemu prehriatiu a poškodeniu modulu. [32]

### **3.2.3 Príprava roztokov**

Všetky roztoky boli pripravované tak, aby mal výsledný roztok objem 2,5 l. V kadičke bola najprv v jednom litri destilovanej vody pri laboratórnej teplote 20 °C rozpustená vopred navážená vzorka príslušnej látky. Váženie prebiehalo na laboratórnych váhach typu Mettler Toledo PB5001-S s presnosťou na desatinu gramu. Po dôkladnom rozpustení danej soli sa roztok kvantitatívne preniesol do väčšej nádoby s objemom 5 l a doplnil na potrebný

objem destilovanou vodou pomocou odmerného valca. Navážené hmotnosti látok pre jednotlivé merania spolu s prepočtom na hmotnostné koncentrácie roztokov sú v tabuľke 3.

Tabuľka 3: Hmotnosti látok a ich hmotnostná koncentrácia v roztokoch

Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		NaCl		HCOONa	
m	c <sub>hm</sub>	m	c <sub>hm</sub>	m	c <sub>hm</sub>	m	c <sub>hm</sub>
[g]	[g/l]	[g]	[g/l]	[g]	[g/l]	[g]	[g/l]
5	1,96	2	0,88	5	2,54	2,5	0,78
10	3,78	4	1,80	10	5,37	5	1,70
15	5,65	5	2,32	15	8,41	7,5	2,61
20	7,50	6	2,74	20	11,45	10	3,60
25	9,14	8	3,65	25	14,77	12,5	4,56
30	11,00	10	4,52	30	17,64	15	5,54
35	12,37	12	5,43	35	21,73	17,5	6,29
40	14,75	14	6,33	40	25,07		
45	17,56	15	6,77	45	28,52		
50	18,83			50	31,97		
55	20,61			55	35,15		
60	22,41			60	39,76		
65	24,25			65	42,76		
70	26,36			70	47,69		
75	27,56			75	50,61		
80	29,38			80	54,81		
85	31,60			85	58,85		
90	34,51			90	53,14		
95	36,19			95	58,69		
100	37,63			100	63,50		

### 3.2.4 Vlastné meranie

Účelom vlastného merania na elektrodialyzačnej jednotke P EDR-Z, v spojení s elektrodialyzačným modulom EDR-Z/10, bolo pomocou hodnôt vodivosti roztokov diluátu a koncentrátu nameraných v priebehu membránovej separácie stanoviť hlavné parametre elektrodialýzy danej sodnej soli. Tieto parametre ako intenzita toku  $J$ , prúdová účinnosť  $\eta$  a spotreba energie na prenos soli  $W'$  nám dávajú základnú predstavu o priebehu separácie a tiež možnosť porovnania pre rôzne látky.

Najprv bol správne zapojený elektrodialyzačný modul k hydraulickým okruhom elektrodialyzačnej jednotky pomocou hadičiek pre koncentrátový, diluátový a elektródový roztok a spoje boli dotiahnuté šrúbami s kónickou podložkou. Pre zapojenie zdroja jednosmerného prúdu bol kábel označený červenou farbou pripojený na anódu a modrý na katódu.

Po skontrolovaní správneho zapojenia káblov medzi konektormi voltmetra a regulátora a konektormi ampérmetra boli uzavreté všetky tri trojcestné ventily v spodnej časti elektrodialyzačnej jednotky. Následne bolo do zásobných valcov pre diluát a koncentrát naliatych po jednom litri pripraveného meraného roztoku a do menšieho zásobného valca pre elektródový roztok 0,25 l roztoku.

Po zapojení elektrodialyzačnej jednotky do siete a zapnutí hlavného vypínača bolo možné spustiť všetky tri čerpadlá a nastaviť prietok pre roztoky tak, ako je to uvedené v tabuľke 4.

*Tabuľka 4: Hodnoty nastavených prietokov pre čerpadlá*

<b>Diluát (D)</b>	<b>Koncentrát (K)</b>	<b>Elektródový roztok (E)</b>
40 l/h	40 l/h	50 l/h

Pomocou multimetra WTW pH/Cond 340i nastaveného do režimu merania konduktivity bola zmeraná a zapísaná hodnota vodivosti diluátu (aj koncentráta) v čase 0 min. Na regulátore napätia bola nastavená hodnota 20 V (pri prvotnom odskúšaní nastavenia procesu na napätie 10 V bol čas separácie príliš dlhý) a zdroj napätia bol spustený na pozitív. Zaznamenaná bola aj hodnota prúdu v čase 0 min.

V čase boli zapisované hodnoty vodivostí oboch sledovaných roztokov (diluátu aj koncentráta) v intervale troch minút. V rovnakých časových intervaloch boli zaznamenávané aj hodnoty príslušného elektrického prúdu. Po dosiahnutí maximálnej hodnoty vodivosti roztoku koncentráta (t.j. vodivosť sa už ďalej nezvyšovala) bolo meranie ukončené a zdroj napätia rovnako ako čerpadlá boli vypnuté. Pomocou trojcestného ventilu bol do kadičky vypustený diluátový roztok a jeho objem bol zmeraný v odmernom valci. Postupne boli z elektrodialyzačnej jednotky vypustené aj ostatné roztoky.

Keďže v systéme by aj po vypustení všetkých roztokov ostávalo ich malé množstvo v potrubí a čerpadlách prístroja, bol po každom meraní elektrodialyzačný systém preplachovaný destilovanou vodou, aby sa predišlo skresľovaniu vodivosti roztokov pri nasledujúcom meraní. Ak by elektrodialyzér nebol dlhšie používaný bez predošlého prečistenia, mohlo by dôjsť k zaneseniu niektorých jeho častí vykryštalizovanými soľnými látkami z roztokov.

Pre prepláchnutie elektrodialyzačnej jednotky a modulu bolo do každého zo zásobných valcov (pre diluát aj koncentrát) naliatych približne 500 až 750 ml destilovanej vody, do valca pre elektrolyt 250 ml destilovanej vody a boli zapnuté čerpadlá jednotky. Ak mal roztok, ktorý bol predtým na elektrodialyzéri meraný, vysokú koncentráciu separovanej látky, bola voda cirkulujúca koncentrátovým hydraulickým okruhom vypustená a znovu doplnená čistou destilovanou vodou. Po niekoľkých minútach cirkulácie bola orientačne odkontrolovaná vodivosť preplachovanej vody v oboch hlavných valcoch, aby sa zistilo, či je

v koncentrátovej aj diluátovej vode táto vodivosť relatívne rovnaká a dostatočne nízka, aby neovplyvňovala ďalšie meranie.

Po ukončení meraní a preplachovacieho čistenia bol elektrodialyzačný modul od jednotky odpojený a uskladnený vo vode, aby sa predišlo znehodnoteniu membrán vo zväzku.

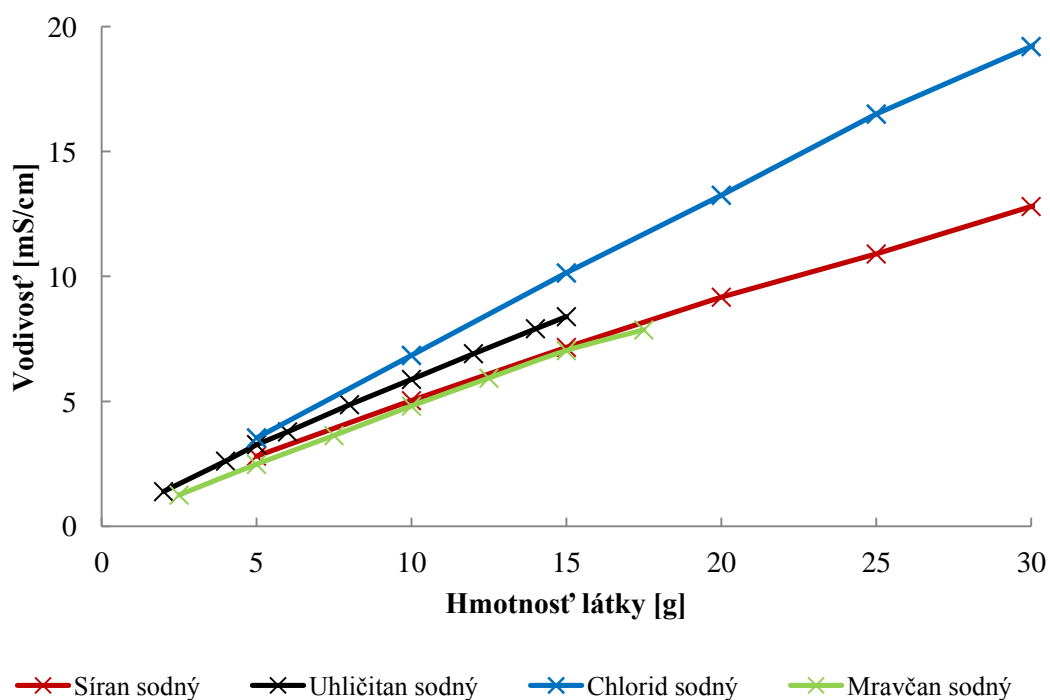


## 4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

### 4.1 Vodivosť meraných roztokov

Roztoky sodných solí boli pripravované v takých koncentráciách, aby bolo možné zhotoviť krivku závislosti ich vodivosti na koncentrácii. Sledované v čase boli nielen vodivosti diluátových roztokov, ale aj koncentrátových. S časom sa vo všeobecnosti jednak znižoval elektrický prúd vedený roztokom, pričom vodivosť koncentrátového roztoku narastala a diluátového klesala, čo bolo znakom prebiehajúcej membránovej separácie vodivých látok rozpustených vo vodnom roztoku. Vodivosť roztokov meraná pomocou konduktometra bola udávaná v jednotkách mS/cm. Porovnanie závislostí počiatočných vodivostí pripravených roztokov jednotlivých solí na ich naváženej hmotnosti v roztoku o objeme 2,5 l je na obrázku 18.

Z dôvodu obmedzeného množstva materiálu bol v prípade mravčanu sodného meraný užší rozsah koncentrácií. Aby sa predišlo nežiaducim vplyvom silne zásaditého prostredia na membrány v elektrodialyzačnom zväzku, bol v prípade uhličitanu sodného zvolený interval nižších koncentrácií z dôvodu vysokého pH roztoku, keďže je to soľ silnej zásady a slabšej kyseliny.

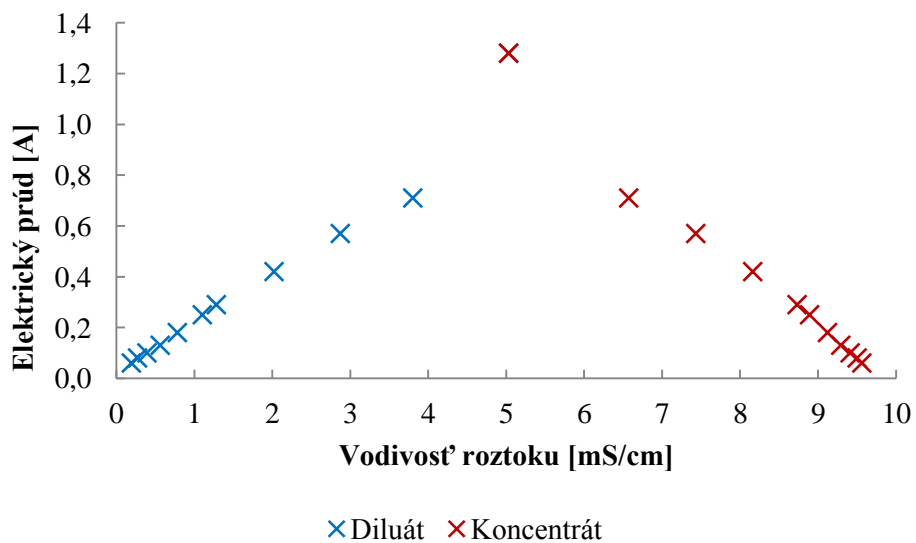


Obrázok 18: Porovnanie počiatočných vodivostí roztokov jednotlivých solí

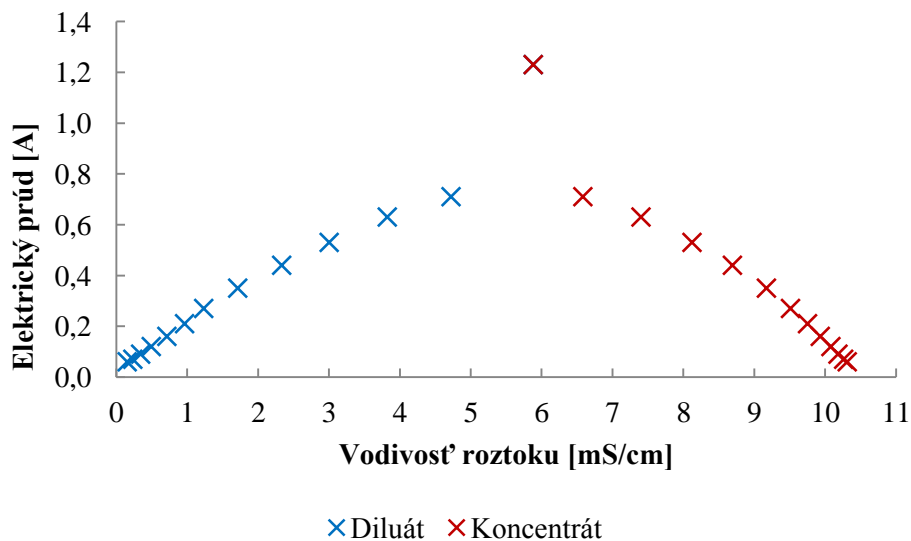
Z použitých sodných solí mal najväčšiu vodivosť chlorid sodný a najmenšiu mravčan sodný, aj keď vzhľadom na interval nízkych koncentrácií, v ktorom bolo možné porovnávať všetky látky, rozdiel vodivostí nebol príliš výrazný. Všetky látky sa vo vode dobre rozpúšťali a disociovali.



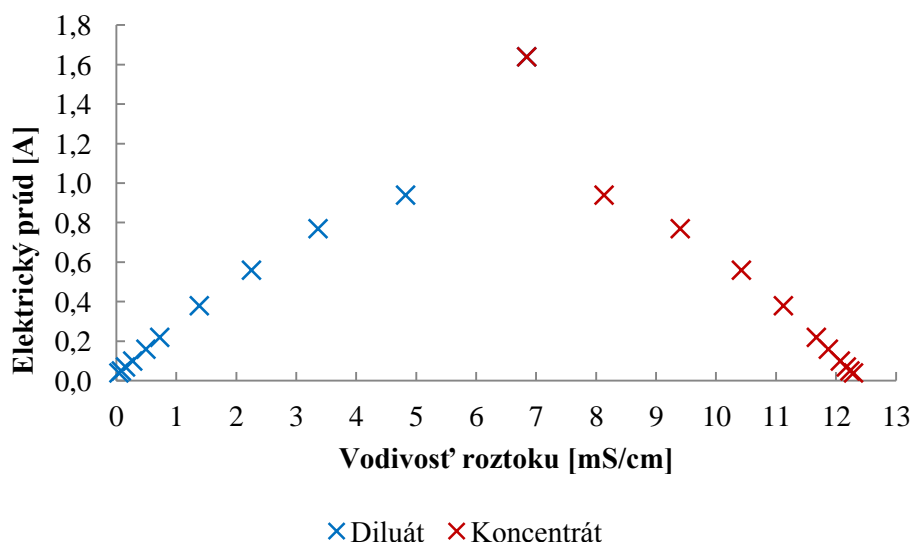
Tak, ako sa menila vodivosť v cirkulačných obvodoch diluátu a koncentráту, menil sa pri konštantnom napätí 20 V aj elektrický prúd, ktorý priamo závisel na vodivých vlastnostiach elektrolytu. Ako s postupom separácie klesala koncentrácia iónov rozpustenej soli v diluáte, klesala aj schopnosť roztoku viesť elektrický prúd. Priblíženie tohto trendu pre jednotlivé merané látky pri hmotnosti 10 g vzorky v roztoku je zachytené na obrázkoch 19 až 22. Graficky je tak znázornený vzťah medzi veličinami, ktoré boli zaznamenávané v reálnom čase pri vlastnom meraní. Obdobne to platilo pre všetky koncentrácie meraných látok. Pri spustení zdroja jednosmerného napätia vždy najprv stúpala hodnota elektrického prúdu na maximálnu hodnotu, potom prudšie klesla a ďalej už klesala viac menej rovnomerne.



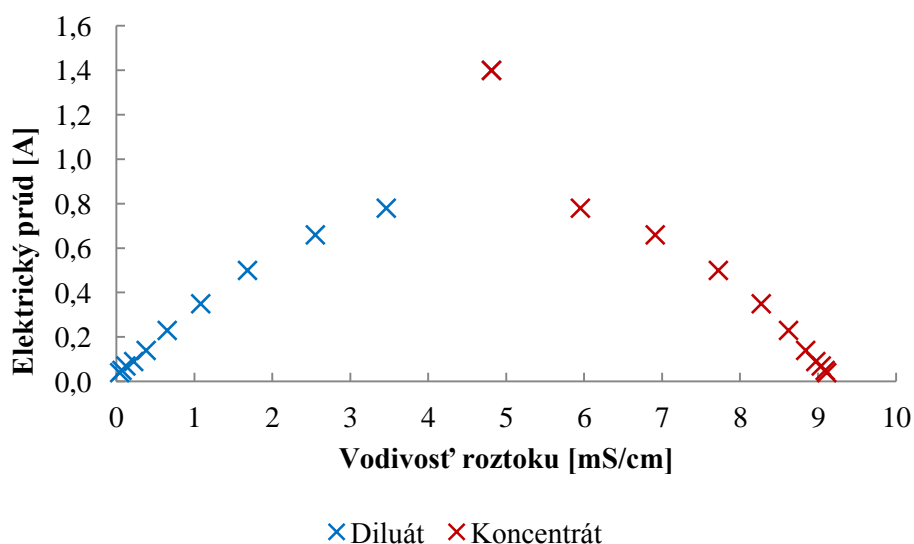
Obrázok 19: Závislosť elektrického prúdu na vodivosti diluátového a koncentrátového roztoku síranu sodného



Obrázok 20: Závislosť elektrického prúdu na vodivosti diluátového a koncentrátového roztoku uhličitanu sodného



Obrázok 21: Závislosť elektrického prúdu na vodivosti diluátového a koncentrátového roztoku chloridu sodného



Obrázok 22: Závislosť elektrického prúdu na vodivosti diluátového a koncentrátového roztoku mravčanu sodného

#### 4.1.1 Koncentrácie roztokov

Pri pripravovaní roztokov sa vychádzalo z hmotnosti naváženej vzorky, pričom pre síran sodný a chlorid sodný sa za krok zvyšovania obsahu vzorky v roztoku zvolil krok 5 g. Pre uhličitan sodný sa z dôvodu vysokého pH roztokov zvolil užší interval v oblasti nižších koncentrácií. V prípade mravčanu sodného sa pracovalo s malým množstvom materiálu, preto meranie tiež prebiehalo pri nižších koncentráciách. Vzhľadom na to, že mravčan sodný bol síce dodaný v nádobe s neporušeným originálnym uzáverom, no bol skladovaný veľmi dlhú dobu, vykonala sa aj orientačná skúška obsahu vlhkosti na sušiacich váhach, aby bolo prípadne možné prepočítanie koncentrácie roztoku s ohľadom na reálny obsah látky

v návažke. Výsledok však ukázal, že použitý mravčan sodný obsahoval len 0,3 % vlhkosti, čo bolo vzhľadom na rôzne faktory a iné možné chyby spojené so samotným meraním zanedbateľné.

Pre výpočet ďalších veličín bolo však potrebné poznať hmotnostnú koncentráciu  $c_{hm}$  danej sodnej soli v roztoku diluátu na začiatku a na konci merania, ktorá vychádzala z príslušnej hodnoty vodivosti roztoku pri daných laboratórnych podmienkach. Koncentrácia v jednotkách g/l sa vypočítala podľa vzorca:

$$c_{hm} = a \cdot \left( \frac{K}{10} \right)^{b+c \cdot \frac{K}{10} + d \cdot \left( \frac{K}{10} \right)^2 + e \cdot \left( \frac{K}{10} \right)^3} \quad (8)$$

Kde  $K$  je vodivosť diluátového okruhu v mS/cm a  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  a  $e$  sú konštanty, ktorých presné hodnoty použité vo výpočtoch sú uvedené v tabuľke 5.

Tabuľka 5: Hodnoty konštant rovnice 8 pre výpočet hmotnostnej koncentrácie

Konštant	Hodnota
a	8,281428
b	1,133648039
c	0,012062088
d	$5,74655 \cdot 10^{-4}$
e	$8,93383 \cdot 10^{-8}$

## 4.2 Intenzita toku pri separácii

Pre výpočet intenzity toku soli bolo potrebné najprv poznať prenesené množstvo látky membránovou separáciou  $\Delta m$  v gramoch, ktoré bolo stanovené podľa vzorca:

$$\Delta m = c_{hm,0} \cdot V_{D0} - c_{hm,1} \cdot V_{D1} \quad (9)$$

Kde:  $c_{hm,0}$  značí hmotnostnú koncentráciu soli na začiatku experimentu v g/l

$V_{D0}$  značí objem diluátového roztoku na začiatku experimentu v l

$c_{hm,1}$  značí hmotnostnú koncentráciu soli na konci experimentu v g/l

$V_{D1}$  značí objem diluátového roztoku odmeraného po ukončení experimentu v l

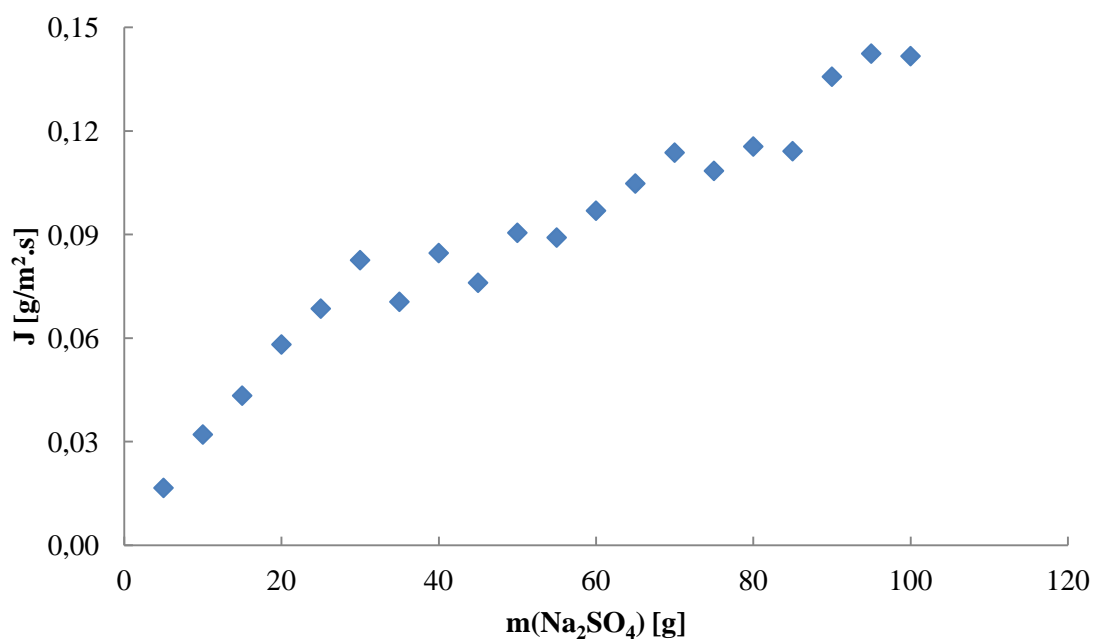
Intenzita toku danej sodnej soli membránami elektrodialyzačného systému bola vypočítaná z hodnoty preneseného množstva látky a aktívnej plochy membránových buniek a taktiež závisela od dĺžky trvania experimentu. Výsledná jednotka toku je g/m<sup>2</sup>.s. Aktívna plocha jednej samostatnej membrány je 64 cm<sup>2</sup>, pričom celková efektívna plocha membrán v danom elektrodialyzačnom module je násobkom počtu membránových buniek v elektrodialyzačnom zväzku. [31] Intenzita toku bola daná rovnicou:

$$J = \frac{\Delta m}{A \cdot (t_1 - t_0)} \quad (10)$$

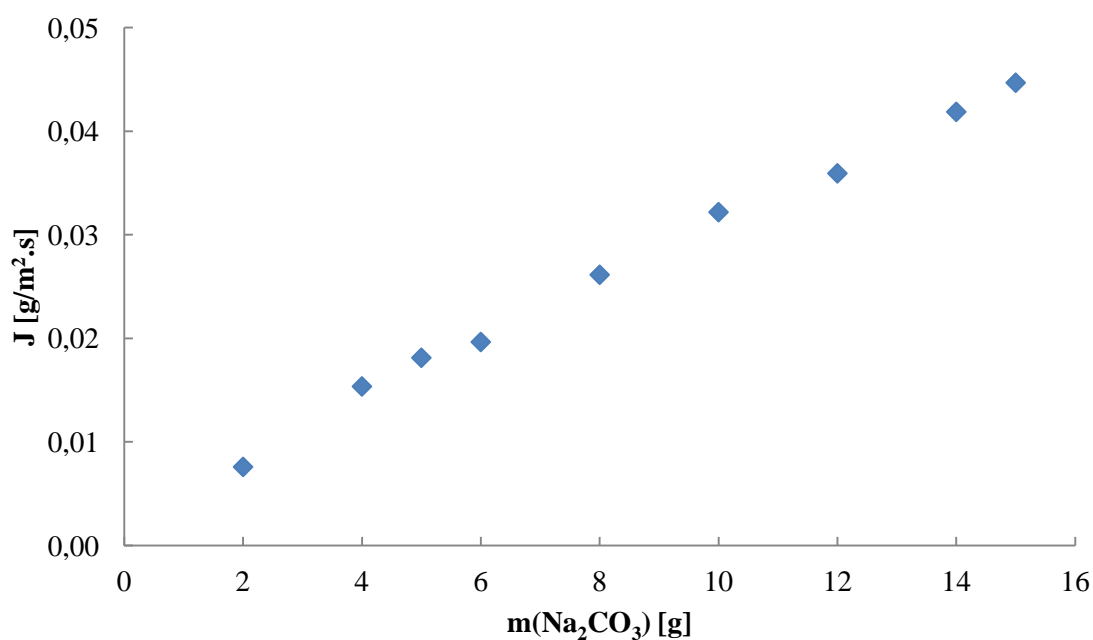
Kde:  $t_0$  znamená štart experimentu

$t_1$  je čas konca experimentu v sekundách [33]

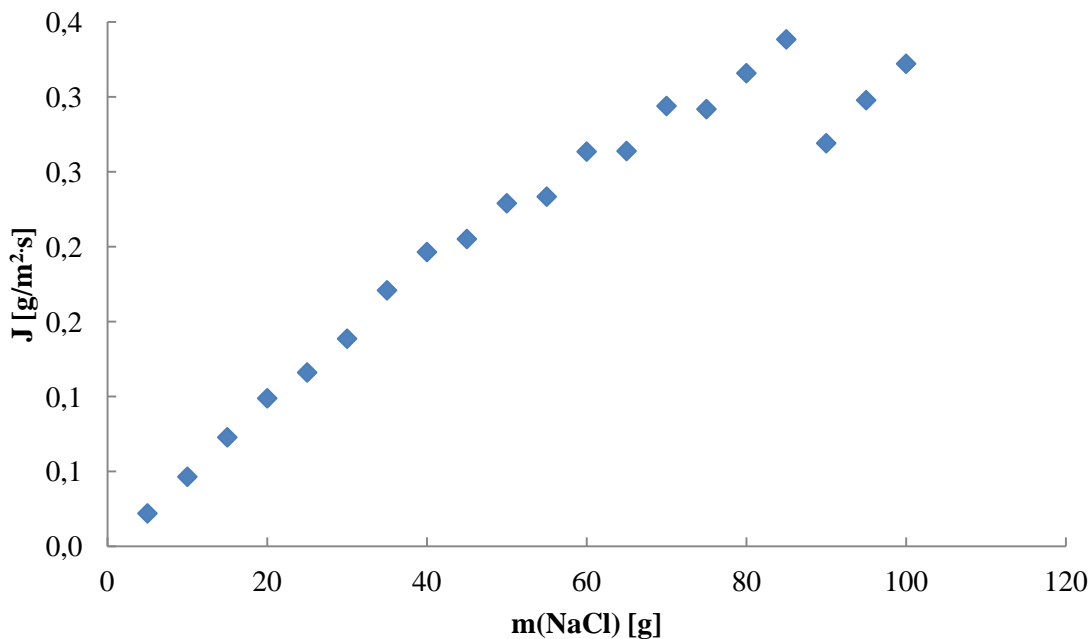
Závislosti intenzity toku od hmotnosti vzorky v roztoku s objemom 2,5 l pre jednotlivé soli sú na obrázkoch 23 až 26.



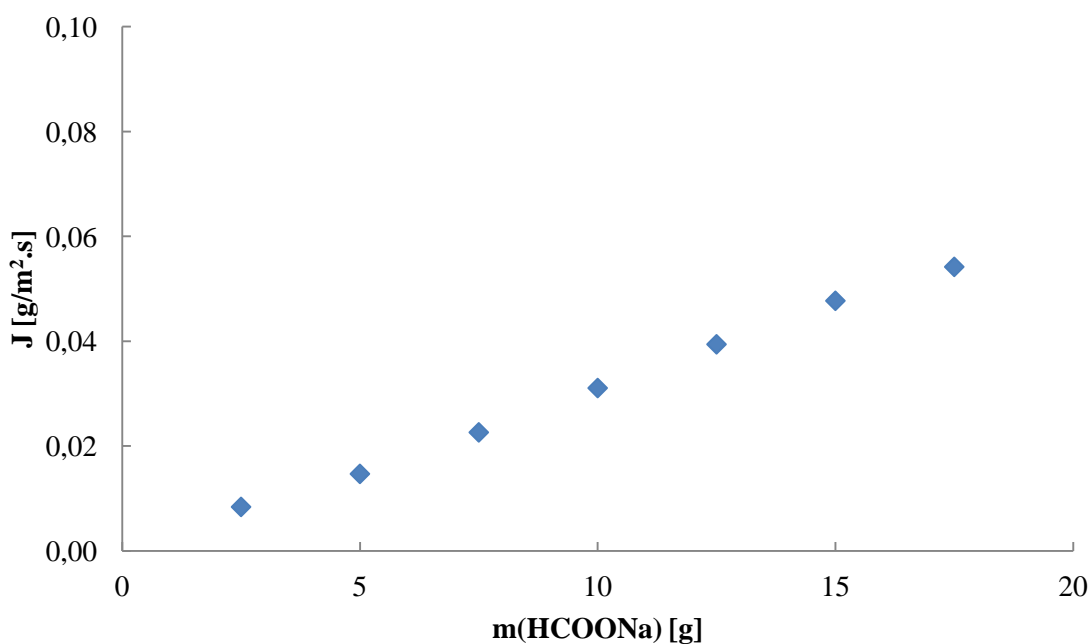
Obrázok 23: Závislosť intenzity toku síranu sodného na jeho hmotnosti v roztoku



Obrázok 24: Závislosť intenzity toku uhličitanu sodného na jeho hmotnosti v roztoku



Obrázok 25: Závislosť intenzity toku chloridu sodného na jeho hmotnosti v roztoku



Obrázok 26: Závislosť intenzity toku mravčanu sodného na jeho hmotnosti v roztoku

So zvyšujúcou sa koncentráciou látky v roztoku sa zvyšovala aj intenzita toku iónov solí membránami. Trend nárastu toku bol okrem prípadu síranu sodného pre ostatné látky viac menej rovnomerný. Pokles intenzity toku aj ostatných separačných veličín najvyšších troch koncentrácií chloridu sodného bol zrejme spôsobený nižšou teplotou roztoku, aparatury a vzduchu v laboratóriu pri meraní. Z toho vyplýva, že so zvýšením teploty je možné do istej miery zintenzívniť prenosové javy pri elektrodialýze.

### 4.3 Prúdová účinnosť

Určenie prúdovej účinnosti vychádza pomeru náboja odstráneného z okruhu danej sodnej soli  $\Delta Q_s$  voči celkovému prejdenému náboju  $Q_E$ . Náboj odstránený z okruhu diluátu bol stanovený podľa vzorca:

$$\Delta Q_s = \frac{2 \cdot \Delta m_s \cdot F}{M_s} \quad (11)$$

Kde:  $\Delta m_s$  je prenesené množstvo separovanej látky v gramoch

$M_s$  je molová hmotnosť príslušnej soli

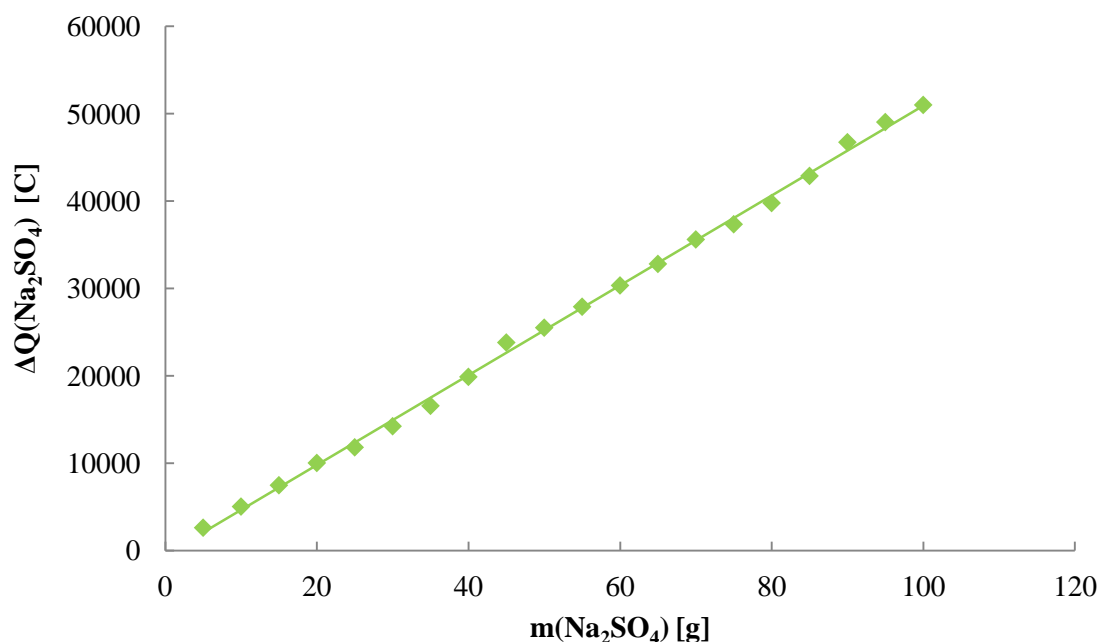
$F$  je Faradayova konštanta s hodnotou  $96485,33 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

Celkový prechádzajúci elektrický náboj bol vypočítaný podľa rovnice:

$$Q_E = \int_{t_0}^{t_1} I dt \approx \sum_{t_0}^{t_1} I \Delta t \quad (12)$$

Kde  $I$  je prechádzajúci prúd v čase  $t$ , resp. od štartu experimentu  $t_0$  po koniec experimentu  $t_1$ . [33]

Závislosť veličiny náboja odstráneného z roztoku diluátu na množstve látky v roztoku by sa dala pre všetky sledované vzorky sodných solí považovať za lineárnu, keďže priamo úmerne súvisí s obsahom disociovaných iónov v roztoku. [34] Pre ilustráciu je na obrázku 27 závislosť preneseného náboja  $Q(\text{Na}_2\text{SO}_4)$  na hmotnosti v 2,5 l roztoku pre síran sodný.



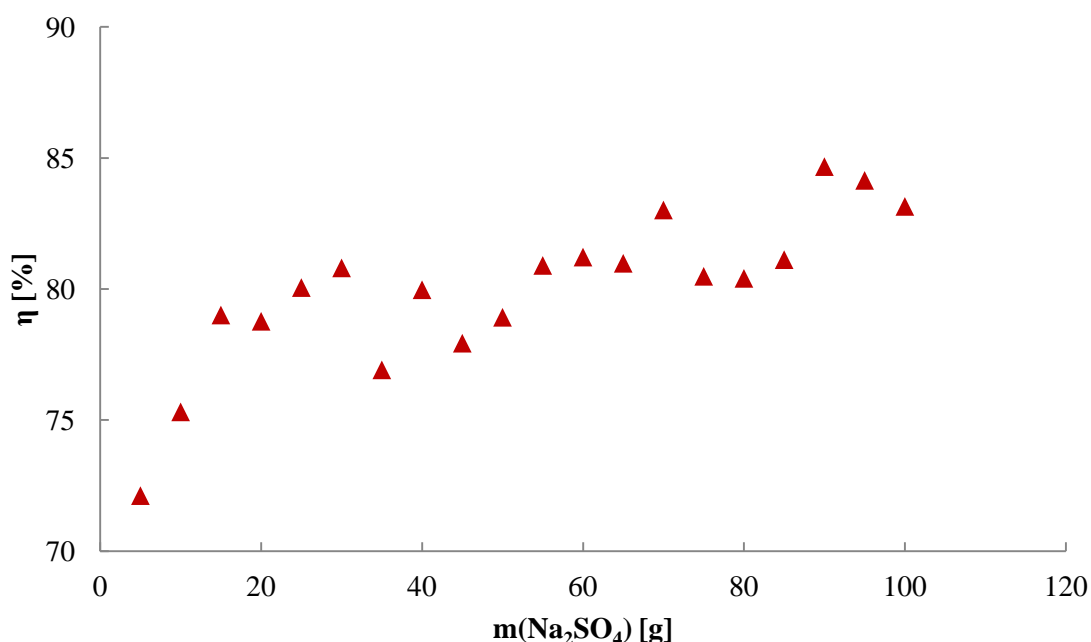
Obrázok 27: Závislosť náboja odstráneného z roztoku síranu sodného na jeho hmotnosti

Výsledná prúdová účinnosť  $\eta$  v percentách tak bola stanovená vzorcom:

$$\eta = \frac{\Delta Q_s}{N \cdot Q_E} \quad (13)$$

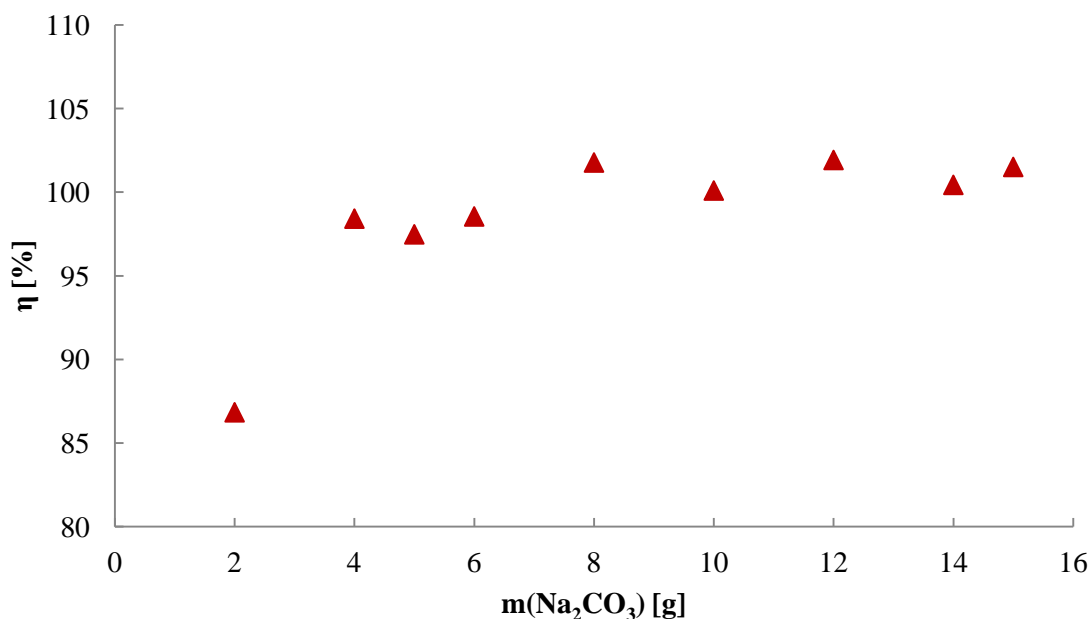
Kde  $N$  značí počet membránových buniek, čiže 10. [33]

Jednotlivé závislosti prúdových účinností vypočítaných z nameraných hodnôt pre príslušné vzorky sodných solí sú na obrázkoch 28 až 31. Na osi x je vynesená hmotnosť látky (v gramoch) rozpustenej v 2,5 l vody. So stúpajúcou koncentráciou soli nastáva trend zvyšovania prúdovej účinnosti pri separácii, čo môže byť spôsobené vyššou vodivosťou silnejších roztokov a teda ich lepšimi elektrolytickými vlastnosťami. Hlavne v prípade síranu sodného je však tento trend narušený viacerými odchýlkami.



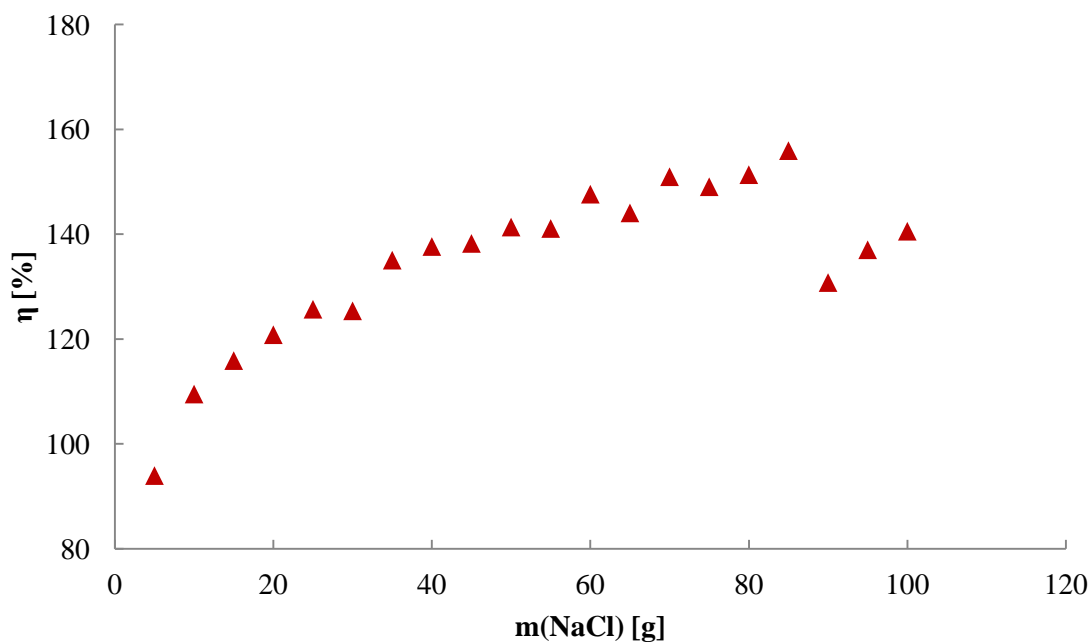
Obrázok 28: Závislosť prúdovej účinnosti na hmotnosti síranu sodného v meranom roztoku

Prúdová účinnosť pri väčšine koncentrácií uhličitanu sodného presahovala hodnotu 100 %. Keďže tieto roztoky boli silne zásadité a mali vysoké pH (okolo 11-12), čo bolo na hranici doporučených prevádzkových hodnôt pre prácu na danom elektrodialyzačnom module, mohlo to určitým spôsobom ovplyvniť správne fungovanie membrán a transport nabitých častíc. Aj keď sa úspešne dosiahlo samotnej separácie roztoku uhličitanu sodného, následkom takéhoto javu mohlo byť nežiaduce skreslenie vypočítaných hodnôt.



Obrázok 29: Závislosť prúdovej účinnosti na hmotnosti uhličitanu sodného v meranom roztoku

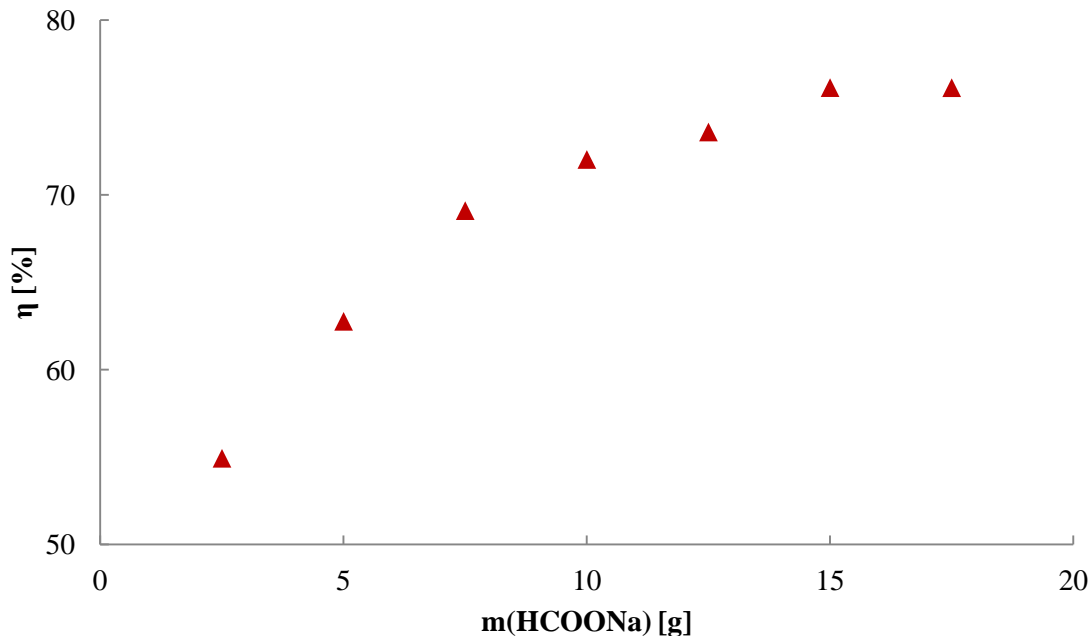
Rovnako v prípade vyhodnotenia prúdových účinností pri separácií roztokov chloridu sodného je väčšina týchto hodnôt nad hranicou 100 %. V tomto prípade by bolo možné uvažovať aj vplyv a interferencie cudzích iónov, ktoré sú do soli pridávané, napr. jodidy (keďže materiál použitý na experimentálne meranie bola bežne dostupná kuchynská soľ). Ovplyvňovať prenos nabitých častíc môže aj nežiaduca spätná difúzia, prípadne hydraulické pretoky medzi diluátom a koncentrátom.



Obrázok 30: Závislosť prúdovej účinnosti na hmotnosti chloridu sodného v meranom roztoku



U mravčanu sodného sa prúdové účinnosti pri separáciách pohybovali v intervale cca od 50 do 80 %. Pri tejto látke sa z dôvodu obmedzeného množstva dostupného materiálu pracovalo s najnižšími koncentraciami. Dá sa preto predpokladať, že pri vyšších koncentraciách sodnej soli kyseliny mravčej v roztoku by sa ďalej zvyšovala aj prúdová účinnosť.



Obrázok 31: Závislosť prúdovej účinnosti na hmotnosti mravčanu sodného v meranom roztoku

#### 4.4 Spotreba elektrickej energie na prenos solí

Energetická náročnosť separačného procesu je jedným z hlavných faktorov pri aplikácii membránových separácií v praxi, ale aj v laboratórnych podmienkach. Spotreba elektrickej energie dodanej na prenos solí pri elektrodialýze bola stanovená podľa vzorca:

$$W' = \frac{\int_{t_0}^{t_1} U \cdot I dt}{\Delta m} \approx \frac{\sum_{t_0}^{t_1} U \cdot I \cdot \Delta t}{\Delta m} \quad (14)$$

Kde:  $U$  je napätie privádzané zo zdroja na elektródy (20 V)

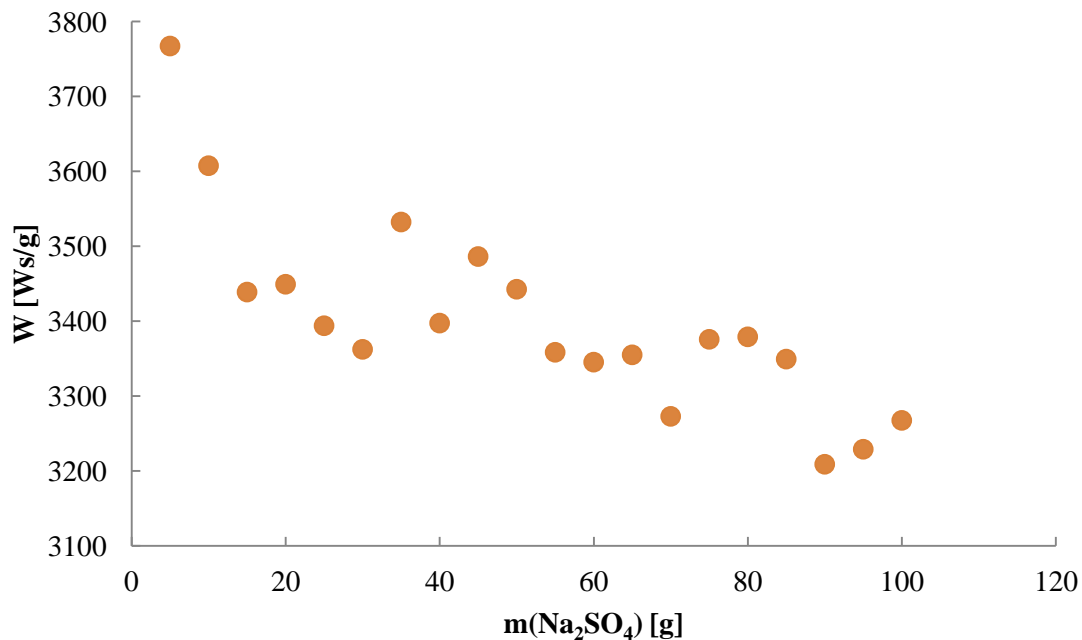
$I$  je elektrický prúd prechádzajúci systémom

$\Delta m$  je hmotnosť prenesenej soli

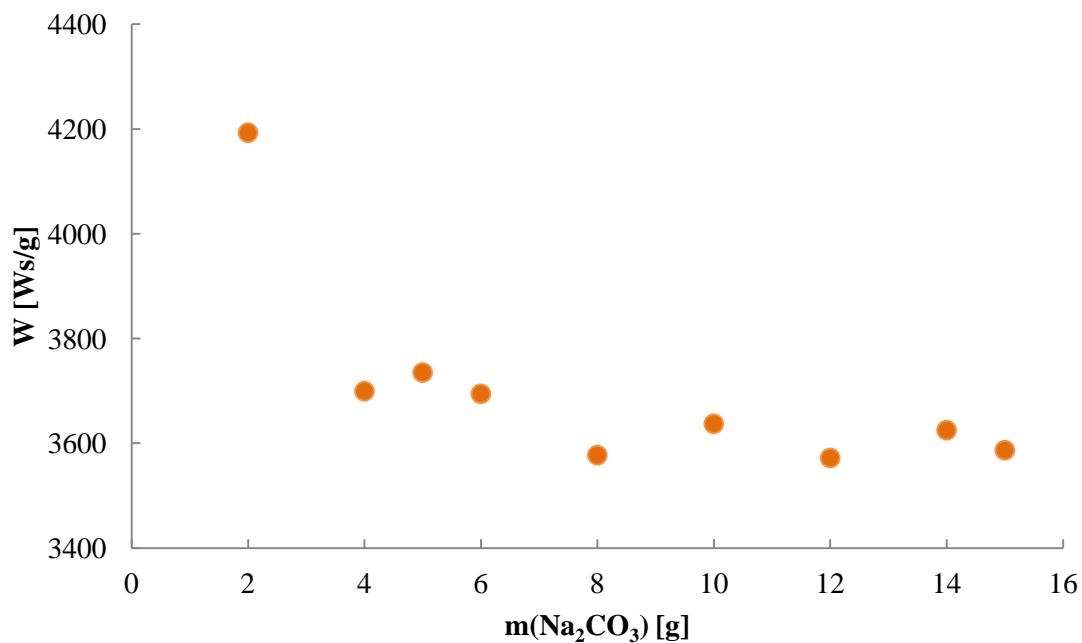
$\Delta t$  je dĺžka trvania separácie [33]

Vo všeobecnosti by sa dalo zhodnotiť, že s narastajúcou koncentráciou soli v roztoku sa znižovala spotreba elektrickej energie potrebnej na priebeh elektrodialýzy. Zvyšovanie obsahu disociovaných nabitých častíc podporovalo pri rovnakom vloženom napätí vedenie elektrického prúdu roztokom. Je teda možné pozorovať určitú koreláciu medzi zvyšovaním

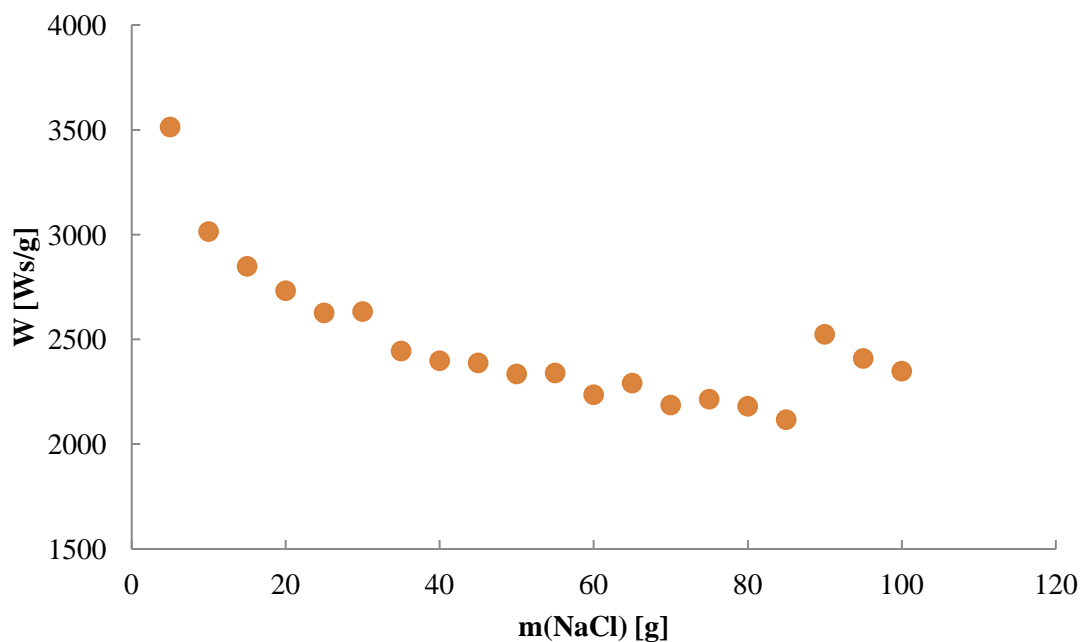
prúdovej účinnosti pri týchto separačných procesoch a znižovaním energetickej spotreby. Závislosti spotreby elektrickej energie na hmotnosti soli rozpustenej v separovanom roztoku o objeme 2,5 l sú na obrázkoch 32 až 35.



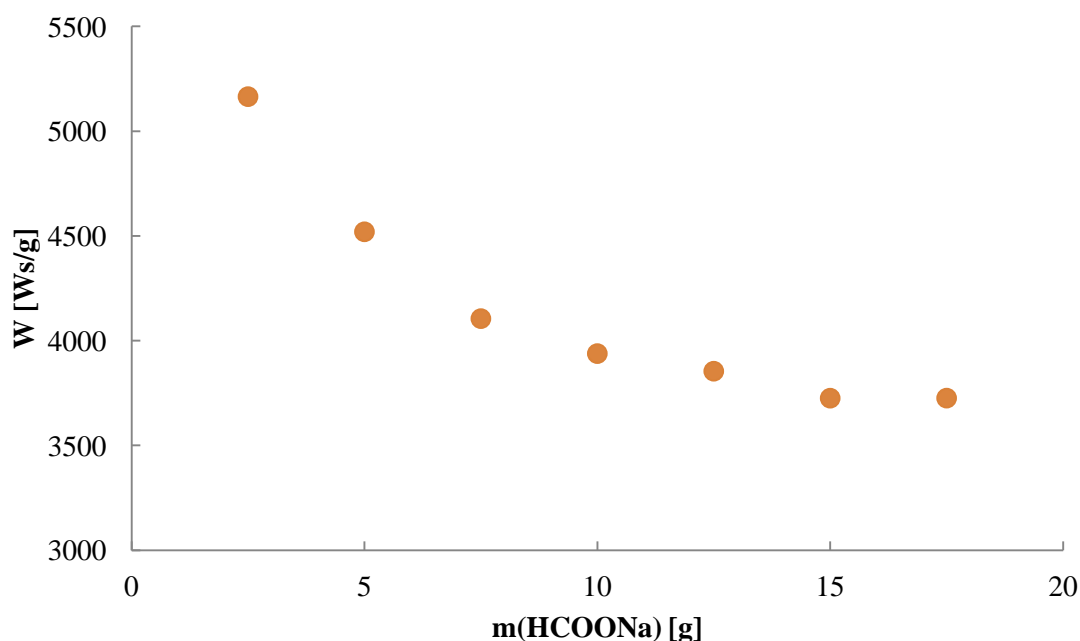
Obrázok 32: Závislosť spotreby elektrickej energie na hmotnosti síranu sodného v roztoku



Obrázok 33: Závislosť spotreby elektrickej energie na hmotnosti uhličitanu sodného v roztoku



Obrázok 34: Závislosť spotreby elektrickej energie na hmotnosti chloridu sodného v roztoku



Obrázok 35: Závislosť spotreby elektrickej energie na hmotnosti mravčanu sodného v roztoku

Najviac elektrickej energie na gram separovanej látky bolo spotrebovanej pri elektrodialýze mravčanu sodného, keďže sa experiment prevádzal v intervale najmenších koncentrácií. Pre každú látku, ktorá sa správa v roztoku ako elektrolyt a dá sa separovať pomocou elektromembránových procesov zrejme existuje určitá koncentrácia, pri ktorej je dosiahnuté isté optimum medzi účinnosťou separácie a energetickou náročnosťou procesu.

Pre zhrnutie a porovnanie sú namerané hodnoty počiatkových vodivostí pripravených roztokov o príslušných koncentráciách a vypočítané veličiny charakterizujúce elektrodialytickú membránovú separáciu pre jednotlivé roztoky sodných solí uvedené v tabuľkách 6 až 9.

*Tabuľka 6: Namerané a vypočítané hodnoty membránovej separácie síranu sodného*

<b>m</b> [g]	<b>K<sub>0</sub></b> [mS/cm]	<b>c<sub>mol</sub></b> [mol/l]	<b>c<sub>hm</sub></b> [g/l]	<b>Δm</b> [g]	<b>J</b> [g/m <sup>2</sup> .s]	<b>ΔQ</b> [C]	<b>Q<sub>E</sub></b> [C]	<b>η</b> [%]	<b>W</b> [Ws/g]
5	2,81	0,01	1,96	1,91	0,0166	2596,4	360,0	72,12	3767,4
10	5,03	0,03	3,78	3,69	0,0321	5016,1	666,0	75,32	3607,6
15	7,16	0,04	5,65	5,49	0,0433	7457,3	943,8	79,01	3438,8
20	9,17	0,06	7,50	7,37	0,0581	10008,2	1270,5	78,77	3449,2
25	10,90	0,07	9,14	8,68	0,0685	11796,5	1473,5	80,06	3393,8
30	12,80	0,08	11,00	10,46	0,0826	14213,9	1758,9	80,81	3362,3
35	14,17	0,10	12,37	12,18	0,0705	16549,9	2151,6	76,92	3532,4
40	16,48	0,11	14,75	14,62	0,0846	19866,3	2484,0	79,98	3397,4
45	19,13	0,13	17,56	17,52	0,0760	23795,5	3053,1	77,94	3486,3
50	20,30	0,14	18,83	18,76	0,0905	25491,5	3229,8	78,93	3442,6
55	21,90	0,15	20,61	20,53	0,0891	27891,6	3447,4	80,91	3358,4
60	23,50	0,17	22,41	22,32	0,0969	30326,7	3733,7	81,22	3345,2
65	25,10	0,18	24,25	24,14	0,1048	32792,9	4049,1	80,99	3355,0
70	26,90	0,20	26,36	26,20	0,1137	35594,5	4287,4	83,02	3272,8
75	27,90	0,21	27,56	27,48	0,1084	37334,3	4638,4	80,49	3375,7
80	29,40	0,23	29,38	29,27	0,1155	39762,2	4944,8	80,41	3379,0
85	31,20	0,24	31,60	31,55	0,1141	42868,6	5284,2	81,13	3349,3
90	33,50	0,25	34,51	34,39	0,1357	46725,5	5518,2	84,68	3208,8
95	34,80	0,27	36,19	36,09	0,1424	49029,0	5826,4	84,15	3228,9
100	35,90	0,28	37,63	37,54	0,1417	50995,2	6132,4	83,16	3267,4

Tabuľka 7: Namerané a vypočítané hodnoty membránovej separácie uhličitanu sodného

<b>m</b> [g]	<b>K<sub>0</sub></b> [mS/cm]	<b>c<sub>mol</sub></b> [mol/l]	<b>c<sub>hm</sub></b> [g/l]	<b>Δm</b> [g]	<b>J</b> [g/m <sup>2</sup> .s]	<b>ΔQ</b> [C]	<b>Q<sub>E</sub></b> [C]	<b>η</b> [%]	<b>W</b> [Ws/g]
2	1,39	0,01	0,88	0,87	0,0076	1591,6	183,3	86,84	4193,0
4	2,61	0,02	1,80	1,77	0,0154	3221,3	327,3	98,43	3699,5
5	3,27	0,02	2,32	2,30	0,0181	4182,3	429,0	97,49	3735,1
6	3,78	0,02	2,74	2,72	0,0196	4945,5	501,8	98,56	3694,6
8	4,87	0,03	3,65	3,61	0,0261	6578,8	646,3	101,79	3577,4
10	5,88	0,04	4,52	4,45	0,0322	8100,6	809,2	100,11	3637,3
12	6,91	0,05	5,43	5,38	0,0359	9796,9	961,1	101,94	3572,1
14	7,91	0,05	6,33	6,27	0,0419	11416,6	1136,6	100,45	3625,1
15	8,39	0,06	6,77	6,69	0,0447	12183,4	1200,1	101,52	3586,8

Tabuľka 8: Namerané a vypočítané hodnoty membránovej separácie mravčanu sodného

<b>m</b> [g]	<b>K<sub>0</sub></b> [mS/cm]	<b>c<sub>mol</sub></b> [mol/l]	<b>c<sub>hm</sub></b> [g/l]	<b>Δm</b> [g]	<b>J</b> [g/m <sup>2</sup> .s]	<b>ΔQ</b> [C]	<b>Q<sub>E</sub></b> [C]	<b>η</b> [%]	<b>W</b> [Ws/g]
2,5	1,25	0,01	0,78	0,77	0,0084	1098,6	200,0	54,93	5165,3
5	2,48	0,03	1,70	1,69	0,0147	2403,5	382,9	62,77	4520,2
7,5	3,63	0,04	2,61	2,61	0,0226	3697,8	535,1	69,11	4105,8
10	4,81	0,06	3,60	3,58	0,0311	5080,4	705,3	72,03	3939,0
12,5	5,93	0,07	4,56	4,54	0,0394	6443,8	875,5	73,61	3854,9
15	7,03	0,09	5,54	5,50	0,0477	7800,2	1024,4	76,15	3726,2
17,5	7,86	0,10	6,29	6,24	0,0542	8858,8	1163,5	76,14	3726,4

Tabuľka 9: Namerané a vypočítané hodnoty membránovej separácie chloridu sodného

<b>m</b>	<b>K<sub>0</sub></b>	<b>c<sub>mol</sub></b>	<b>c<sub>hm</sub></b>	<b>Δm</b>	<b>J</b>	<b>ΔQ</b>	<b>Q<sub>E</sub></b>	<b>η</b>	<b>W</b>
[g]	[mS/cm]	[mol/l]	[g/l]	[g]	[g/m <sup>2</sup> .s]	[C]	[C]	[%]	[Ws/g]
5	3,54	0,03	2,54	2,53	0,0220	4182,2	445,1	93,96	3514,2
10	6,84	0,07	5,37	5,35	0,0465	8834,8	806,7	109,51	3015,2
15	10,14	0,10	8,41	8,39	0,0728	13844,4	1194,5	115,90	2849,1
20	13,25	0,14	11,45	11,39	0,0989	18804,5	1556,2	120,84	2732,6
25	16,50	0,17	14,77	14,71	0,1161	24285,9	1932,2	125,69	2627,0
30	19,20	0,21	17,64	17,57	0,1386	29006,5	2313,3	125,39	2633,4
35	22,90	0,24	21,73	21,66	0,1710	35767,0	2648,3	135,06	2444,9
40	25,80	0,27	25,07	24,90	0,1965	41113,1	2986,5	137,66	2398,6
45	28,70	0,31	28,52	28,37	0,2052	46838,8	3387,9	138,25	2388,4
50	31,50	0,34	31,97	31,67	0,2291	52289,6	3698,6	141,38	2335,6
55	34,00	0,38	35,15	34,97	0,2335	57734,1	4091,7	141,10	2340,2
60	37,50	0,41	39,76	39,48	0,2636	65174,6	4414,2	147,65	2236,5
65	39,70	0,44	42,76	42,57	0,2640	70289,7	4878,7	144,07	2291,9
70	43,20	0,48	47,69	47,42	0,2941	78298,6	5186,2	150,98	2187,1
75	45,20	0,51	50,61	50,45	0,2919	83290,1	5587,3	149,07	2215,1
80	48,00	0,55	54,81	54,60	0,3160	90143,6	5955,2	151,37	2181,4
85	50,60	0,58	58,85	58,50	0,3385	96585,1	6193,1	155,96	2117,3
90	46,90	0,62	53,14	52,72	0,2692	87043,0	6655,5	130,78	2524,8
95	50,50	0,65	58,69	58,35	0,2979	96332,7	7029,5	137,04	2409,5
100	53,50	0,68	63,50	63,11	0,3223	104195,9	7412,0	140,58	2348,9

## 5 ZÁVER

Cieľom tejto práce bola okrem spracovania základných všeobecných poznatkov teórie z oblasti membránových procesov hlavne príprava roztokov štyroch sodných solí o rôznych koncentráciách a ich membránová separácia pomocou elektrodialyzačného modulu EDR-Z/10 v spojení s elektrodialyzačnou jednotkou P EDR-Z. Membránový zväzok bol osadený membránami RALEX. Experimentálne namerané dáta boli vyhodnotené a porovnané boli jednotlivé látky a ich schopnosť takejto separácie.

Vychádzajúc z postupu pre úlohu „Elektrodialýza“ predmetu Praktikum z chemického inžénrství II, ako prvá látka používaná pre experimentálne merania bol síran sodný, rozšírené však na dvadsať rôznych koncentrácií. Pri jeho separácii sa dosahovalo primeraných intenzít tokov látky cez membrány, prúdových účinností a k tomu prislúchajúcej spotreby elektrickej energie. Je to vhodná látka na separovanie na danom type membrán.

Ďalšou sledovanou látkou bol uhličitan sodný, teda bežne dostupná sóda. Pri tejto sodnej soli intenzita toku s koncentráciou narastala viac menej rovnomerne, no prúdová účinnosť nemala jednoznačne určený trend. Jej hodnoty pri vyšších koncentráciách disociovaných iónov presiahli hodnotu 100 % prúdovej účinnosti. To by mohlo byť spôsobené vysokým pH týchto roztokov, keďže silne zásadité prostredie môže mať nepriaznivý vplyv na správne fungovanie a separačnú schopnosť membrán a tým skresliť výsledok výpočtu. Samotné separácie prebiehali experimentálne navonok bez problémov.

Chlorid sodný ako soľ najviac obsiahnutá v morskej vode má obzvlášť veľký význam v kontexte separácií a odsolovania za účelom získavania pitnej vody. Pri elektrodialýze na danom membránovom zväzku dochádzalo k predpokladanému ochudobňovaniu diluátu o disociované ióny a zakoncentrovávaniu koncentrátu, no zrejme vplyvom prímiesových zlúčenín a iónov, prípadne iných neželaných javov, ako sú napr. spätná difúzia a pod., sa taktiež hodnoty prúdovej účinnosti pre takmer všetky merané koncentrácie dostali nad hranicu 100 %. Je možné, že istý nepriaznivý vplyv na použité membrány mohli mať aj chloridové anióny.

Mravčan sodný bol ako jediný zo sledovaných látok soľ organickej, najnižšej karboxylovej kyseliny. Malé množstvo dostupného materiálu obmedzilo merania do intervalu nižších koncentrácií s nižšími prúdovými účinnosťami. Dá sa však predpokladať, že pri meraniach s väčším obsahom tejto soli disociovej v roztoku by došlo aj k ďalšiemu, aj keď miernejšiemu zvýšeniu prúdovej účinnosti. Mravčan sodný sa pomocou elektrodialýzy na membránach RALEX separoval dobre, avšak je to hygroskopická látka, preto je dôležité jej správne skladovanie a manipulácia s ňou, aby bola zaručená konštantná kvalita pre presnú koncentráciu roztokov.

Pre všetky vzorky platilo, že veľkosť transportovaného náboja sodných solí sa zvyšovala úmerne s ich narastajúcimi koncentráciami v roztoku. Vo všeobecnosti tiež platilo, že čím bola koncentrácia soľného roztoku vyššia, tým dlhšie trvalo celkové meranie a separácia, keďže bolo potrebné preniesť väčšie množstvo náboja.

## 6 ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- [1] PALATÝ, Zdeněk a Bohumil BERNAUER. *Membránové procesy*. V Praze: Vysoká škola chemicko-technologická, 2012. ISBN 978-80-7080-808-5.
- [2] Jean-Antoine Nollet discovered osmosis. In: *Museum of membranes* [online]. [cit. 2018-04-02]. Dostupné z: [http://www.membraneguide.com/international/membranes\\_museum.html](http://www.membraneguide.com/international/membranes_museum.html)
- [3] Fick's Law. *Pathway Medicine* [online]. 2017 [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <http://www.pathwaymedicine.org/ficks-law>
- [4] HASAL, Pavel, Igor SCHREIBER a Dalimil ŠNITA. *Chemické inženýrství I*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2007. ISBN 978-807-0800-027.
- [5] MÍKA, Vladimír. *Chemické inženýrství*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1993. ISBN 80-708-0170-0.
- [6] Dae Hyun Kim, *A review of desalting process techniques and economic analysis of the recovery of salts from retentates*, *Desalination*, Volume 270, Issues 1–3, 2011, Pages 1-8, ISSN 0011-9164, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.12.041>.
- [7] Guido Saracco, *Transport properties of monovalent-ion-permselective membranes*, *Chemical Engineering Science*, Volume 52, Issue 17, 1997, Pages 3019-3031, ISSN 0009-2509, [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(97\)00107-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(97)00107-3).
- [8] *Industrial electrodialysis*. Novasep [online]. Leverkusen, Germany, 2018 [cit. 2018-04-10]. Dostupné z: <https://www.novasep.com/technologies/industrial-electrodialysis-technology.html>
- [9] Porter, M. C. *Handbook of Industrial Membrane Technology*. In: Davis, T.A. *Electrodialysis*. Noyes publications: New Jersey, USA, 1990
- [10] BAKER, Richard W. *Membrane technology and applications*. 3rd ed. Hoboken, 2012. ISBN 978-047-0743-720.
- [11] DOJČANSKÝ, Ján. a Jaroslav. LONGAUER. *Chemické inžinierstvo II: difúzne procesy, prestup látky, absorpcia, adsorpcia, destilácia a rektifikácia, extrakcia, úprava vzduchu a chladenie vody, sušenie, kryštalizácia, membránové procesy*. Bratislava: Malé Centrum, 2000. ISBN 80-967-0648-9.
- [12] *Types of membranes and characteristics*. In: Pentair: X-Flow [online]. 2018 [cit. 2018-02-25]. Dostupné z: <http://xflow.pentair.com/~media/websites/x-flow/technologies/extra%20images/pentair%20x-flow%20types%20of%20membranes%20characteristics%20larger%20view.jpg?la=en>



- [13] Guido Saracco, *Transport properties of monovalent-ion-permselective membranes*, Chemical Engineering Science, Volume 52, Issue 17, 1997, Pages 3019-3031, ISSN 0009-2509, [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(97\)00107-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(97)00107-3).
- [14] HANIKA, Jiří. *Speciální separační procesy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1995. ISBN 80-708-0242-1.
- [15] Yasemin Oztekin, Zafer Yazicigil, *Recovery of acids from salt forms of sodium using cation-exchange membranes*, Desalination, Volume 212, Issues 1–3, 2007, Pages 62-69, ISSN 0011-9164, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.10.004>.
- [16] Gifford, J. D.; Atnoor, D. *An Innovative Approach to Continuous Electrodeionization Module and Systems Design for Power Applications*. 61. International Water Conference, 22-26.10., Pittsburgh, Pennsylvania, 2000
- [17] ZAIKOV, Gennady E. a A. K. HAGHI. *Analytical chemistry from laboratory to process line* [online]. 1. Boca Raton: Apple Academic Press, 2016 [cit. 2018-02-28]. ISBN 978-1-77188-237-8. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/280937465\\_Nanoporous\\_PolymerCarbon\\_Nanotube\\_Membrane\\_Filtration\\_The\\_How-To\\_Guide\\_to\\_Computational\\_Methods](https://www.researchgate.net/publication/280937465_Nanoporous_PolymerCarbon_Nanotube_Membrane_Filtration_The_How-To_Guide_to_Computational_Methods)
- [18] Toshikatsu Sata, *Studies on ion exchange membranes with permselectivity for specific ions in electrodialysis*, Journal of Membrane Science, Volume 93, Issue 2, 1994, Pages 117-135, ISSN 0376-7388, [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)80001-4](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)80001-4).
- [19] BAZINET, L, F LAMARCHE a D IPPERSIEL. *Bipolar-membrane electrodialysis: Applications of electrodialysis in the food industry*. 1998, 9(3), 107-113. DOI: 10.1016/S0924-2244(98)00026-0. ISSN 09242244. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924224498000260>
- [20] HIMMLER, S., A. KÖNIG a P. WASSERSCHIED. Synthesis of [EMIM]OH via bipolar membrane electrodialysis – precursor production for the combinatorial synthesis of [EMIM]-based ionic liquids. Green Chemistry. 2007, 9(9), 935-. DOI: 10.1039/b617498a. ISSN 1463-9262. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b617498a>
- [21] Toshikatsu Sata, Ryuji Izuo, Yukio Mizutani, Reiichi Yamane, *Transport properties of ion-exchange membranes in the presence of surface active agents*, Journal of Colloid and Interface Science, Volume 40, Issue 3, 1972, Pages 317-328, ISSN 0021-9797, [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(72\)90340-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(72)90340-2).
- [22] Hendrik Verweij, *Inorganic membranes*, Current Opinion in Chemical Engineering, Volume 1, Issue 2, 2012, Pages 156-162, ISSN 2211-3398, <https://doi.org/10.1016/j.coche.2012.03.006>.

- [23] ESCOBAR, Isabel C. a Andrea Iris. SCHÄFER. *Sustainable water for the future: water recycling versus desalination*. Boston: Elsevier Science, 2010. Sustainability science and engineering, v. 2. ISBN 978-0-444-53115-5.
- [24] *Water filtration*. Ionex filtration solutions [online]. Milano, Italia, 2017 [cit. 2018-02-10]. Dostupné z: <http://www.ionexfilters.com/en/application-fields/water-filtration/>
- [25] Jan W. Post, Hubertus V.M. Hamelers, Cees J.N. Buisman, *Influence of multivalent ions on power production from mixing salt and fresh water with a reverse electro dialysis system*, Journal of Membrane Science, Volume 330, Issues 1–2, 2009, Pages 65-72, ISSN 0376-7388
- [26] *Sodium Sulfate Anhydrous*. PubChem [online]. Rockville Pike, USA: National Center for Biotechnology Information, U.S. National Library of Medicine, 2018 [cit. 2018-03-05]. Dostupné z: [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/sodium\\_sulfate#section=Top](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/sodium_sulfate#section=Top)
- [27] *Sodium carbonate*. PubChem [online]. National Center for Biotechnology Information, U.S. National Library of Medicine, RockvillePike,USA [cit. 2018-04-06]. Dostupné z: [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/sodium\\_carbonate#section=Top](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/sodium_carbonate#section=Top)
- [28] *Sodium chloride*. PubChem [online]. National Center for Biotechnology Information, U.S. National Library of Medicine, RockvillePike,USA [cit. 2018-04-06]. Dostupné z: [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/sodium\\_chloride#section=Top](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/sodium_chloride#section=Top)
- [29] *Sodium formate*. PubChem [online]. National Center for Biotechnology Information, U.S. National Library of Medicine, RockvillePike,USA [cit. 2018-04-06]. Dostupné z: [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/sodium\\_formate#section=Top](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/sodium_formate#section=Top)
- [30] *E514 - Sírany sodné*. Fér potravina [online]. Praha, 2018 [cit. 2018-03-05]. Dostupné z: <https://www.ferpotravina.cz/seznam-ecek/E514>
- [31] Technická dokumentace: *Elektrodialyzační modul Typ EDR-Z/10*. In: . Stráž pod Ralskem, ČR: Membránové inovační centrum, 2011, s. 1-18 [cit. 2017-11-07].
- [32] Technická dokumentace: *Elektrodialyzační jednotka P EDR-Z*. In: . Stráž pod Ralskem, ČR: Membránové inovační centrum, 2011, s. 1-14 [cit. 2017-11-07].
- [33] Praktikum z chemického inženýrství II: *Úloha č. 18: Elektrodialýza* [online]. In: . Brno: VUT v Brně, 2016 [cit. 2018-02-08]. Dostupné z: [https://moodle.vutbr.cz/pluginfile.php/287988/mod\\_resource/content/1/Membr%C3%A1ny.pdf](https://moodle.vutbr.cz/pluginfile.php/287988/mod_resource/content/1/Membr%C3%A1ny.pdf)
- [34] BOUZEK, Karel. *Elektrochemické inženýrství*. Praha: VŠCHT, 1999. ISBN 80-708-0368-1.

## 7 ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV

Symbol	Názov	Jednotka veličiny
$A$	aktívna plocha membrány	$[m^2]$
$\Delta C$	rozdiel látkovej koncentrácie	$[mol.m^{-3}]$
$c_{D0}$	počiatočná koncentrácia elektrolytu	$[mol/l]$
$c_{D1}$	konečná koncentrácia elektrolytu	$[mol/l]$
$c_{hm}$	hmotnostná koncentrácia	$[kg/l]$
$c_{mol}$	molová koncentrácia	$[mol/l]$
$E$	elektrodový potenciál	$[V]$
$F$	Faradayova konštanta	$[C.mol^{-1}]$
$\Delta G$	Gibbsova energia	$[J]$
$\eta$	prúdová účinnosť	$[\%]$
$I$	elektrický prúd	$[A]$
$J$	intenzita toku membránami	$[kg.m^2.s]$
$J_m$	hustota hmotnostného toku	$[kg.m^{-2}.s^{-1}]$
$J_n$	hustota látkového množstva	$[mol.m^{-2}.s^{-1}]$
$J_V$	hustota objemového toku	$[m.s^{-1}]$
$K$	elektrická vodivosť	$[S/m]$
$M$	molová hmotnosť	$[kg.mol^{-1}]$
$m$	hmotnosť látky	$[kg]$
$\Delta m$	hmotnosť látky prenesenej separáciou	$[kg]$
$N$	počet membránových párov elektrodialyzéru	
$n$	látkové množstvo	$[mol]$
$\nu_K$	molárny stechiometrický koeficient katiónov	
$\Delta P$	tlakový rozdiel na oboch stranách membrány	$[Pa]$
$Q$	elektrický náboj	$[C]$
$\Delta Q_s$	náboj odstránený z okruhu soli	$[C]$
$Q_E$	celkový prešlý náboj	$[C]$
$T$	teplota	$[K]$
$T_g$	teplota skleného prechodu	$[K]$
$t_1$	čas trvania experimentu	$[s]$
$U$	elektrické napätie	$[V]$
$V_{celk}$	celkový objem polymérnej membrány	$[m^3]$
$V_0$	voľný objem	$[m^3]$
$V_{D0}$	počiatočný objem diluátu	$[l]$
$V_{D1}$	konečný objem diluátu	$[l]$
$W'$	spotreba elektrickej energie na prenos náboja	$[W.h/g]$
$\Delta \psi$	rozdiel elektrického potenciálu	$[V]$