

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.

## Assessment of gypsum scaling risk in electrodialectic desalination

(Szacowanie ryzyka blokowania membran siarczanem(VI) wapnia  
podczas elektrodialitycznego odsalania)

mgr inż. Krzysztof Mitko

Promotor:  
prof. dr hab. inż. Marian Turek

# Spis treści

1	Wstęp . . . . .	2
1.1	Cel pracy . . . . .	3
2	Rozkład czasu przebywania cząstek w elektrodializerze . . . . .	4
2.1	RTD elektrodializera . . . . .	5
2.2	Warunki hydrodynamiczne . . . . .	7
2.3	Rozkład prędkości . . . . .	8
3	Rozkład stężenia wzdłuż elektrodializera . . . . .	9
3.1	Modelowanie elektrodializy . . . . .	10
3.2	Polaryzacja stężeniowa . . . . .	13
3.3	Wpływ rozkładu stężenia na ryzyko blokowania membrany . . . . .	14
4	Wpływ blokowania membrany na rozkład czasu przebywania w elektrodializerze . . . . .	14
5	Narastanie warstwy gipsu na membranie kationowymiennej . . . . .	16
6	Transport jonów dwuwartościowych przez membrany selektywne względem jonów jednowartościowych . . . . .	18
6.1	Projekt elektrodializera do dosycania solanki obiegowej . . . . .	20
7	Podsumowanie i wnioski . . . . .	22
8	Bibliografia . . . . .	23
9	Wykaz dorobku naukowego . . . . .	24

# 1. Wstęp

Jedną z membranowych technik odsalania jest elektrodializa (ED), która wykorzystuje transport jonów przez membrany jonoselektywne umieszczone w polu elektrycznym. Elektrodializa jest stosowana do odsalania wód miernie zasolonych, gdy może być tańsza od odwróconej osmozy. Typowe wody poddawane elektrodialitycznemu odsalaniu zawierają jony, które mogą tworzyć trudno rozpuszczalne sole, jak siarczan(VI) wapnia czy węglan wapnia. Tworzenie warstwy trudno rozpuszczalnych soli na powierzchni membran (ang. scaling) utrudnia wymianę masy i zwiększa opór elektryczny stosu membranowego, przez co wzrasta zużycie energii. W skrajnych przypadkach osady mogą uszkodzić powierzchnię membrany. Istnieje wiele metod zmniejszania ryzyka blokowania membran: dodatek chemikaliów (zakwaszanie, dodatek inhibitorów krystalizacji), okresowa zmiana polaryzacji elektrod w celu oderwania warstwy osadu od powierzchni membrany (elektrodializa odwracalna) czy kontrolowana krystalizacja soli przed zawróceniem przesyconego roztworu do elektrodializera [1, 2]. W Katedrze Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii opracowano metodę opierającą się na założeniu, że elektrodializa może być prowadzona bez recyrkulacji koncentratu (ang. single-pass mode), jeżeli rosnące zarodki krystalizacji opuszczają elektrodializer zanim zostanie zaobserwowana krystalizacja [3]. Zaproponowano graficzną metodę szacowania ryzyka blokowania membran, opartą na następujących założeniach:

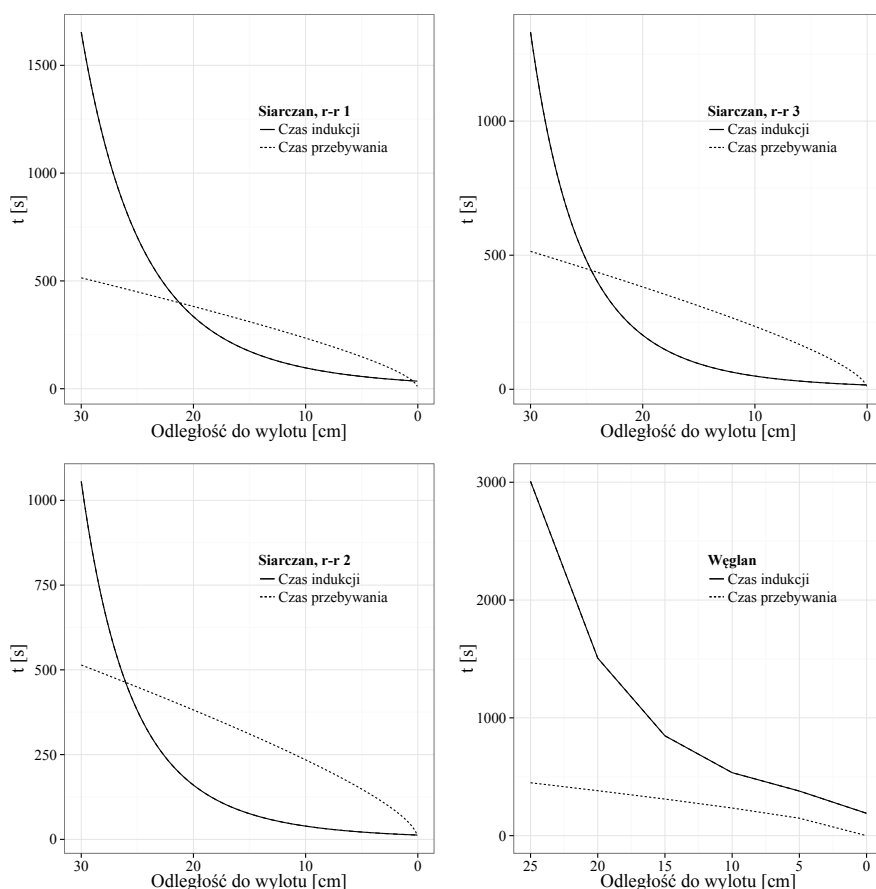
- czas wymagany, by większość cząstek opuściła komorę koncentratu elektrodializera o długości  $L$ , nazywany dalej czasem przebywania, jest równy sumie średniego czasu przebywania roztworu w module,  $\bar{t}$ , i pierwiastka wariancji rozkładu czasu przebywania,  $\sqrt{\sigma^2}$ ,
- gęstość prądu nie ma wpływu na rozkład czasu przebywania płynu opuszczającego elektrodializer,
- czas potrzebny na przebycie przez cząstki drogi od danego punktu do końca modułu zmniejsza się liniowo wzdłuż komory koncentratu,
- stężenie w komorze koncentratu rośnie liniowo, co oznacza, że przesyconie siarczanem wapnia,  $S$ , i indeks Langeliera,  $LSI$ , opisujący przesyconie węglanem wapnia, są zależne od położenia wzdłuż komory koncentratu,  $\frac{l}{L}$ ,
- krystalizacja następuje, jeżeli w dowolnym położeniu wzdłuż komory koncentratu czas indukcji krystalizacji jest większy, niż czas przebywania,

Warunek krystalizacji można zapisać:

$$t\left(\frac{l}{L}\right) = \bar{t}\left(\frac{l}{L}\right) + \sqrt{\sigma^2\left(\frac{l}{L}\right)} < t_{ind}\left(\frac{l}{L}\right) \quad (1)$$

gdzie  $\bar{t}\left(\frac{l}{L}\right)$  oznacza średni czas przebywania cząstek w odcinku elektrodializera od punktu  $l$  wzdłuż komory koncentratu do wylotu w punkcie  $L$ , zaś  $\sigma^2\left(\frac{l}{L}\right)$  odpowiadającą mu wariancję. Krzywe  $t\left(\frac{l}{L}\right)$  oraz  $t_{ind}\left(\frac{l}{L}\right)$  można wykreślić w układzie czas-odległość do wylotu (patrz Rys. 1). Jeżeli dwie krzywe zamykają powierzchnię, to w elektrodializerze istnieje miejsce, w którym roztwór przesycony przebywa dłużej, niż wynosi czas indukcji krystalizacji – membrana może zostać zablokowana. Jeżeli krzywa czasu indukcji położona jest poniżej krzywej czasu przebywania, krystalizacja nie powinna wystąpić.

Stosując przedstawioną metodę, udało się trafnie przewidzieć blokowanie membran osadem siarczanu(VI) wapnia, jednak nie węglanem wapnia [3], prawdopodobnie ze względu na zbyt daleko idące uproszczenia. Dlatego w niniejszej pracy poddano weryfikacji założenia wcześniej założonego modelu.



**Rysunek 1:** Porównanie krzywych czasu indukcji z krzywymi czasu przebywania podczas elektrodializy roztworów  $\text{CaSO}_4$  nr 1, 2 i 3, oraz roztworu  $\text{CaCO}_3$  [3]

## 1.1. Cel pracy

Celem pracy było poszerzenie wiedzy na temat zjawisk zachodzących podczas elektrodializy wodnych roztworów trudno rozpuszczalnych soli: warunków hydrodynamicznych panujących w module membranowym, transportu jonów przez membrany jonowymienne i blokowania membran. Ponieważ zapobieganie wytrąceniu się węglanu wapnia podczas elektrodializy jest względnie proste, w pracy skupiono się na ryzyku blokowania membran siarczanem(VI) wapnia. Poruszone zostały następujące zagadnienia:

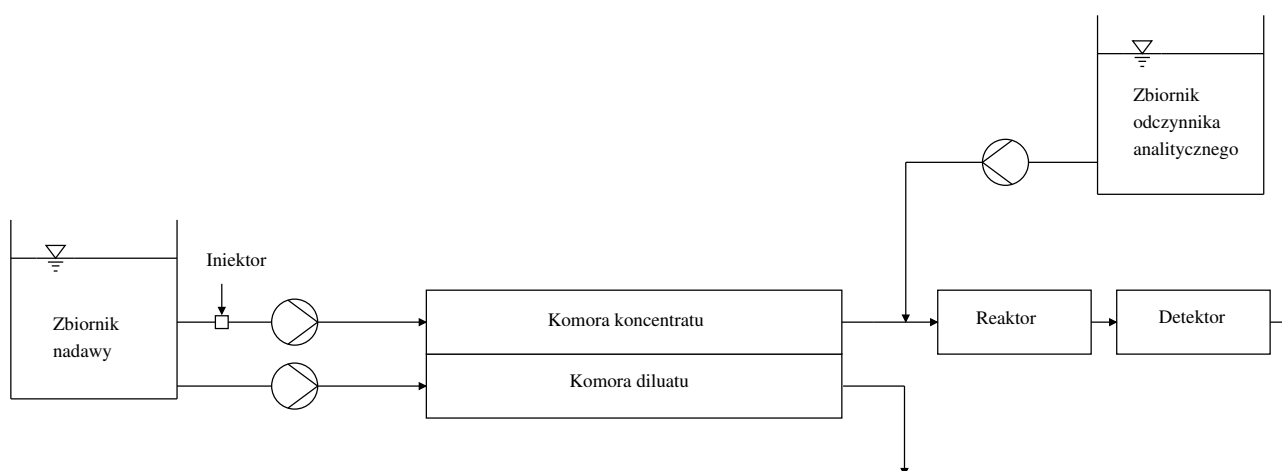
- wpływ gęstości prądu na warunki hydrodynamiczne panujące w elektrodializerze,
- zmiany stężenia i polaryzacji stężeniowej wzdłuż elektrodializera,
- wpływ blokowania membran na warunki hydrodynamiczne panujące w elektrodializerze,
- wzrost warstwy osadu na powierzchni membrany,
- transport masy przez membrany jonowymienne,

## 2. Rozkład czasu przebywania cząstek w elektrodializerze

Rozkład czasu przebywania cząstek (RTD) w elektrodializerze można wyznaczyć, wstrzykując inertny wskaźnik do płynu wpływającego do modułu i obserwując zmiany stężenia wskaźnika w płynie opuszczającym moduł [4]. Wyznaczona eksperymentalnie zależność stężenia traseru na wylocie elektrodializera od czasu nie jest jednak rozkładem czasu przebywania wyłącznie w komorze koncentratu/diluatu elektrodializera, ale splotem funkcji opisujących RTD w aparacie wstrzykującym traser (iniektorze), RTD w elektrodializerze i RTD w detektorze mierzącym stężenie traseru. W badaniach rozkładu czasu przebywania w modułach membranowych objętość płynu oraz czas przebywania w iniektorze i detektorze na ogół nie są pomijalne w stosunku do objętości i czasu przebywania w samym module [5–10].

Problemem w pomiarach rozkładu czasu przebywania w modułach membranowych jest to, że liniowa prędkość przepływu zmienia się wzdłuż membrany. W elektrodializie jony transportowane są przez membrany razem z otoczką solwatacyjną. Powoduje to, że prędkość przepływu koncentratu rośnie wzdłuż elektrodializera, zaś prędkość przepływu diluatu maleje. W skrajnych przypadkach zmiany prędkości przepływu mogą sięgać nawet 50% [11]. Dotychczas pomiary rozkładu czasu przebywania w elektrodializerach wykonywane były w warunkach bezprądowych, gdy przez obie komory przepływała tylko woda i nie zachodziła wymiana masy, co nie oddawało wiarygodnie warunków hydrodynamicznych panujących w trakcie rzeczywistego procesu. Dlatego też w pracy zaproponowano metodę pozwalającą na wyznaczenie RTD w elektrodializerze w warunkach prądowych.

Schemat stanowiska pomiarowego przedstawiono na Rys. 2. Elektrodializer o efektywnej długości membrany 42 cm składał się z czterech par membran Neosepta CMS/ACS i przekładek dystansujących o grubości 0,26 mm. Po opuszczeniu elektrodializera, koncentrat mieszał się ze strumieniem odczynnika analitycznego w reaktorze, po czym trafiał do detektora. Wskaźnikiem był 0,01 M roztwór formaldehydy – substancji niejonowej o małej masie cząsteczkowej, która nie przechodzi przez membrany jonowymiennie. Odczynnikiem analitycznym był roztwór octanu amonu (2 M) i acetylooctanu metylu (0,025 M).



**Rysunek 2:** Schemat stanowiska pomiarowego do badań RTD

Eksperymentalny RTD może być zdefiniowany jako:

$$E_{EXP}(t) = (E_{ED} * E_{DET})(t) \quad (2)$$

gdzie  $E_{ED}$  jest funkcją opisującą rozkład czasu przebywania cząstek w samym elektrodializerze,  $E_{EXP}$  jest funkcją opisującą rozkład czasu przebywania cząstek w całym układzie, zaś  $E_{DET}$  jest funkcją opisującą rozkład czasu przebywania cząstek w układzie pomiarowym, z którego usunięto elektrodializer, tj. iniektor był bezpośrednio podłączony do reaktora, z pominięciem modułu membranowego.  $E_{EXP}$  i  $E_{DET}$  wyznaczono eksperymentalnie przy tej samej prędkości przepływu, po czym obliczono  $E_{ED}$ . Rozkład czasu przebywania cząstek w elektrodializerze opisuje najlepiej opisywała zmodyfikowana funkcja gęstości prawdopodobieństwa rozkładu logarytmicznie normalnego:

$$E_{ED}(t, t_K, m, s) = \frac{\exp\left(-\left(\frac{\ln(t-t_K)-m}{s\sqrt{2}}\right)^2\right)}{(t-t_K)s\sqrt{2\pi}}, t > t_K \quad (3)$$

$$E_{ED}(t, t_K, m, s) = 0, t \leq t_K$$

gdzie  $t_K$  oznacza czas między pojawieniem się pierwszej cząstki wskaźnika na wlocie elektrodializera, a pojawieniem się pierwszej cząstki na wylocie, zaś  $m$  i  $s$  oznaczają parametry rozkładu. Wartość średnia i wariancja takiego rozkładu dane są wzorami:

$$\bar{t} = t_K + e^{\left(m + \frac{s^2}{2}\right)} \quad (4)$$

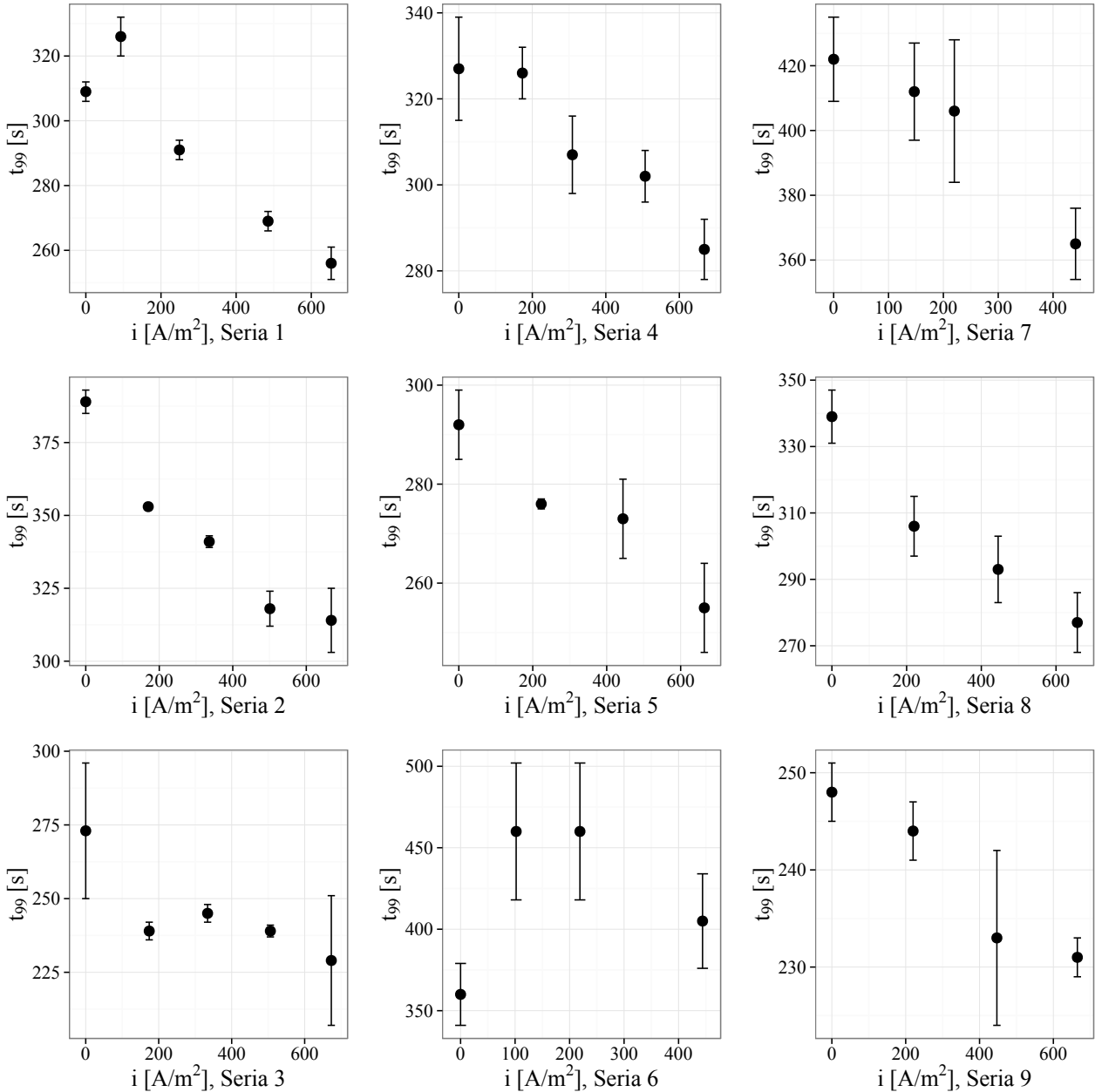
$$\sigma^2 = \left[ e^{(s^2)} - 1 \right] e^{(2m + s^2)} \quad (5)$$

## 2.1. RTD elektrodializera

Wykonano dziewięć serii pomiarowych w zakresie gęstości prądu 0-678 A/m<sup>2</sup> i początkowej liniowej prędkości przepływu koncentratu 0,35-0,66 cm/s. Dla każdej z serii obliczono średni czas przebywania w komorze koncentratu elektrodializera, wariancję czasu przebywania oraz czas potrzebny, aby 99% cząstek trasa opuściło komorę koncentratu elektrodializera. Zwiększanie gęstości prądu powodowało zwiększanie się końcowej prędkości przepływu koncentratu z powodu elektroosmotycznego transportu wody, co skutkowało krótszym średnim czasem przebywania w komorze koncentratu. Średni czas przebywania cząstek w komorze koncentratu i jego wariancję przedstawiono Tab. 1. Zależność czasu potrzebnego, aby 99% cząstek trasa opuściło komorę koncentratu elektrodializera, od gęstości prądu przedstawiono na Rys. 3. Zależność ta wskazuje, że aby poprawnie oszacować ryzyko blokowania membrany osadami trudno rozpuszczalnych soli, zgodnie z opisaną wcześniej metodą, należy wyznaczać czas przebywania w warunkach rzeczywistych, tj. przy zachodzącej wymianie masy przez membrany jonowymienne, a nie jak dotychczas, w warunkach bezprądowych, gdy jedynie wodzie przepływała przez moduł.

**Tabela 1:** Wylotowa liniowa prędkość przepływu koncentratu, gęstość prądu, średni czas przebywania cząstek w komorze koncentratu i jego wariancja

Series	$u_L[cm/s]$	$i[A/m^2]$	$\bar{t}[s]$	$\sigma^2[s^2]$
1	0,51	0	$118 \pm 1$	$2729 \pm 73$
	0,53	93	$128 \pm 3$	$3065 \pm 120$
	0,57	249	$112 \pm 1$	$2385 \pm 14$
	0,61	485	$99 \pm 3$	$2159 \pm 28$
	0,65	653	$98 \pm 3$	$2016 \pm 104$
2	0,38	0	$141 \pm 2$	$4507 \pm 120$
	0,43	170	$135 \pm 1$	$3512 \pm 9$
	0,46	336	$131 \pm 2$	$3353 \pm 73$
	0,50	501	$121 \pm 1$	$2909 \pm 299$
	0,55	668	$124 \pm 3$	$2838 \pm 321$
3	0,60	0	$96 \pm 4$	$2261 \pm 251$
	0,65	174	$89 \pm 1$	$1678 \pm 64$
	0,69	334	$91 \pm 1$	$1679 \pm 37$
	0,74	506	$92 \pm 2$	$1594 \pm 148$
	0,76	673	$82 \pm 3$	$1486 \pm 253$
4	0,45	0	$122 \pm 4$	$3237 \pm 406$
	0,48	173	$114 \pm 1$	$3637 \pm 294$
	0,53	309	$111 \pm 1$	$2892 \pm 312$
	0,57	507	$111 \pm 3$	$2862 \pm 11$
	0,61	668	$108 \pm 3$	$2532 \pm 182$
5	0,57	0	$111 \pm 1$	$2505 \pm 233$
	0,62	223	$104 \pm 1$	$2298 \pm 61$
	0,67	444	$99 \pm 2$	$2475 \pm 196$
	0,73	664	$98 \pm 4$	$2031 \pm 166$
6	0,35	0	$119 \pm 3$	$4459 \pm 681$
	0,36	102	$144 \pm 7$	$8266 \pm 1575$
	0,44	219	$144 \pm 7$	$8266 \pm 1575$
	0,49	444	$139 \pm 4$	$5960 \pm 998$
7	0,39	0	$156 \pm 3$	$5759 \pm 438$
	0,44	147	$154 \pm 5$	$5476 \pm 442$
	0,45	220	$147 \pm 1$	$5728 \pm 1160$
	0,51	441	$139 \pm 2$	$4310 \pm 302$
8	0,48	0	$127 \pm 3$	$3566 \pm 227$
	0,54	220	$116 \pm 2$	$2872 \pm 262$
	0,60	445	$111 \pm 3$	$2728 \pm 269$
	0,65	657	$106 \pm 2$	$2377 \pm 274$
9	0,66	0	$87 \pm 1$	$2043 \pm 54$
	0,72	220	$90 \pm 1$	$1847 \pm 61$
	0,78	447	$87 \pm 2$	$1696 \pm 191$
	0,84	665	$88 \pm 1$	$1666 \pm 30$



**Rysunek 3:** Zależność czasu potrzebnego, by 99% cząstek traseru opuściło moduł [s], od gęstości prądu [A/m<sup>2</sup>]

## 2.2. Warunki hydrodynamiczne

Czas przestrzenny komory koncentratu elektrodializera dany jest równaniem [12]:

$$\tau = \frac{L}{u} = \frac{V}{\dot{V}} \quad (6)$$

gdzie  $V$  oznacza objętość komory koncentratu, zaś  $\dot{V}$  – przepływ objętościowy. Wartości średniego czasu przebywania obliczone na podstawie danych eksperymentalnych były dłuższe, niż czasy przestrzenne, co sugeruje, że elektrodializer odpowiadał sytuacji naczynia otwartego lub walca nieskończenie długiego [12, 13]:

$$\bar{\theta}_{E,oo} = \frac{\bar{t}_{E,oo}}{\tau} = 1 + \frac{2}{Pe} \quad (7)$$



$$\sigma_{\theta,00}^2 = \frac{\sigma_{t,00}^2}{\tau^2} = \frac{2}{Pe} + \frac{8}{Pe^2} \quad (8)$$

gdzie  $\bar{t}_{E,00}$  i  $\sigma_{t,00}^2$  oznaczają średni czas przebywania i jego wariancję,  $Pe$  oznacza liczbę Pécleta:

$$Pe = \frac{uL}{D_L} \quad (9)$$

gdzie  $u$  oznacza liniową prędkość przepływu,  $L$  oznacza długość reaktora (42 cm), zaś  $D_L$  oznacza współczynnik dyspersji wzdłużnej. Na podstawie porównania eksperymentalnie wyznaczonych wartości średniego czasu przebywania i wariancji czasu przebywania w warunkach bezprądowych obliczono współczynniki dyspersji wzdłużnej w komorze koncentratu elektrodializera. Wyniki przedstawiono w Tab. 2.

**Tabela 2:** Liczby Pécleta i współczynniki dyspersji wzdłużnej w warunkach bezprądowych

Seria	$u$ [cm/s]	Pe	$D_L$ [cm <sup>2</sup> /s]
1	0,51	13,28	1,60
2	0,38	11,81	1,35
3	0,60	11,09	2,28
4	0,45	12,21	1,53
5	0,57	12,89	1,86
6	0,35	9,13	1,60
7	0,39	11,41	1,44
8	0,48	12,05	1,69
9	0,66	10,29	2,68

### 2.3. Rozkład prędkości

Jeżeli płyn przepływa przez elektrodializer o długości  $L$  z liniową prędkością przepływu  $u$ , to teoretyczny średni czas, jaki jest potrzebny na przejście płynu, równy czasowi przestrzennemu, można obliczyć jako:

$$\tau = \int_0^L \frac{dl}{u(l)} \quad (10)$$

Jeżeli  $u = const.$ , równanie 10 można przekształcić w równanie 6. Jeżeli prędkość zmienia się wzdłuż elektrodializera, to w zależności od przebiegu funkcji  $u(l)$  otrzymujemy różne wzory na czas przestrzenny w zależności od prędkości początkowej  $u_0 = u(l = 0)$  oraz końcowej  $u_L = u(l = L)$  – patrz Tab. 3

Znając prędkości początkowe i końcowe, a także przyjmując dla każdej z serii pomiarowych liczby Pécleta wyznaczone w warunkach bezprądowych, można dla każdego z modeli rozkładów prędkości obliczyć średni czas przebywania, przy założeniu modelu reaktora otwarto-otwartego, a następnie porównać tak wyznaczony średni czas przebywania ze średnim czasem przebywania wyznaczonym z pomiarów RTD. Tab. 4 przedstawia wyniki porównania. Na podstawie porównania

**Tabela 3:** Zależność średniego czasu przebywania w elektrodializerze od prędkości początkowej,  $u_0$ , oraz końcowej,  $u_L$ , dla różnych rozkładów prędkości wzdłuż elektrodializera

Model	$\tau$
$u(l) = al + b$	$\frac{L}{u_L - u_0} \ln\left(\frac{u_L}{u_0}\right)$
$u(l) = a\sqrt{l} + b$	$\frac{2L}{u_L - u_0} \left[1 - \frac{u_0}{u_L - u_0} \ln\left(\frac{u_0}{u_L}\right)\right]$
$u(l) = al^2 + b$	$\frac{L}{\sqrt{u_0(u_L - u_0)}} \operatorname{atan}\left(\sqrt{\frac{u_L - u_0}{u_0}}\right)$
$u(l) = al^2 + bl + c$	$\tau = \frac{2}{\sqrt{C_0}} \arctan\left(\frac{L\sqrt{C_0}}{u_0 + u_L - aL}\right)$ $C_0 = 4au_0 - \left(\frac{u_L - u_0 - aL^2}{L}\right)^2$ $a = 9.07 \cdot 10^{-5}$

trudno powiedzieć, który model opisujący zmiany prędkości wzdłuż elektrodializera najlepiej tłumaczy dane doświadczalne – prawdopodobnie funkcja opisująca zmiany liniowej prędkości przepływu w zależności od pozycji wzdłuż elektrodializera jest wielomianem stopnia drugiego.

**Tabela 4:** Współczynnik korelacji Pearsona, kowariancja, średni błąd procentowy (MPE), średni błąd procentowy (MPE), średni błąd bezwzględny (MAE) i średnia kwadratów odchyżeń (RMSD) między średnim czasem przebywania wyznaczonym z pomiarów RTD, a średnim czasem przebywania wyznaczonym z modelu (N=27)

Model	$u(l) = al + b$	$u(l) = a\sqrt{l} + b$	$u(l) = al^2 + b$	$u(l) = al^2 + bl + c$
r	0,904	0,905	0,899	0,905
kowariancja	327	319	336	361
MPE [%]	-5,6	-8,3	-2,8	-1,1
MAE	7,2	9,3	6,4	6,3
RMSD	8,9	11,1	7,6	7,1

### 3. Rozkład stężenia wzdłuż elektrodializera

Jak już wspomniano, szacowanie ryzyka blokowania membran osadami substancji trudno rozpuszczalnych wiąże się z koniecznością znajomości rozkładu stężenia wzdłuż elektrodializera. W poprzednich badaniach przyjęto liniowy rozkład stężenia [3]. W niniejszej pracy rozkład stężenia wzdłuż elektrodializera obliczono za pomocą modelu uwzględniającego transport soli i wody przez membrany jonowymiennie. Transport jonów przez membrany opisuje rozszerzone równanie Nernsta-Plancka, łączące dyfuzję, elektromigrację i konwekcję:

$$J_i = -D_i \left( \nabla C + \frac{z_i F}{RT} C_i \nabla \psi \right) + C_i \sum_{j=1}^n v_j J_j \quad (11)$$

gdzie  $J_i$  oznacza strumień  $i$ -tego składnika przechodzącego przez membranę,  $D_i$  oznacza współczynnik dyfuzji  $i$ -tego składnika przez membranę,  $\nabla C$  oznacza gradient stężeń po obu stronach membrany,  $\nabla \psi$  oznacza spadek napięcia na membranie,  $C_i$  oznacza stężenia składnika po stronie diluatu,  $J_j$  oznacza strumień  $j$ -tego składnika, zaś  $v_j$  oznacza konwekcyjny współczynnik sprzężenia

między składnikami  $i$ , a  $j$ . Z kolei na transport wody przez membranę jonowymienną składa się transport osmotyczny i elektroosmotyczny [14, 15]:

$$J_w = P_w^* \Delta c + t_w^* \frac{i}{F} \quad (12)$$

gdzie  $J_w$  oznacza strumień wody przechodzącej przez membranę,  $P_w^*$  oznacza przepuszczalność osmotyczną membrany,  $\Delta c$  oznacza różnicę stężeń po obu stronach membrany,  $t_w^*$  oznacza liczbę transportu wody w membranie, zaś  $i$  oznacza gęstość prądu. Aby zasymulować odsalanie wody morskiej, przeprowadzono elektrodializę modelowego roztworu chlorku sodu z wykorzystaniem modułu składającego się z czterech par membran Neosepta CMS/ACS i przekładek dystansujących o grubości 0,26 mm. Efektywna długość membrany wynosiła 42 cm, szerokość kanału wynosiła 2 cm. Elektrodializę prowadzono w trybie przepływowym, bez recyrkulacji diluatu i koncentratu, w przeciwnym kierunku. Segmentowana elektroda, wykonana z platynowanego tytanu, pozwoliła na określenie rozkładu natężenia prądu wzdłuż elektrodializera. Anolit i katolit – 0,5 M roztwór siarczanu(VI) sodu – były recyrkulowane i mieszały się w otwartym zbiorniku. Stężenie i liniową prędkość przepływu podczas eksperymentów przedstawia Tab. 5.

**Tabela 5:** Stężenie chlorku sodu, C, oraz liniowa prędkość przepływu, u, podczas eksperymentów, D – diluat, K – koncentrat

Eksperyment			1	2	3	4	5	6
Gęstość prądu [A/m <sup>2</sup> ]			243	491	720	248	491	722
C	D	włot	33,6	33,6	33,6	37,1	37,1	37,1
		wylot	31,7	28,8	22,6	34,1	30,7	26,4
	K	włot	33,6	33,6	33,6	37,1	37,1	37,1
		wylot	49,9	64,8	72,0	50,9	61,9	77,3
u	D	włot	3,37	3,37	3,37	2,31	2,31	2,31
		wylot	3,31	3,27	3,22	2,25	2,16	2,11
	K	włot	0,561	0,561	0,561	0,385	0,385	0,385
		wylot	0,617	0,657	0,705	0,441	0,537	0,585

### 3.1. Modelowanie elektrodializy

Przyjęto następujące założenia:

- elektrodializator składa się z 841 jednostek elementarnych o wymiarach: długość  $\Delta l = 0,05$  cm i wysokość 2 cm, każda jednostka zbudowana jest z czterech par membran, odległość międzymembranowa wynosi  $s = 0,026$  mm. Dziesięciokrotne zwiększenie liczby jednostek elementarnych nie polepszyło dopasowania,
- jednostki elementarne traktowane są jako reaktory przepływowe z idealnym wymieszaniem połączone szeregowo,
- jednostki elementarne traktowane są jako równolegle połączone oporniki, przez który przepływa prąd wyznaczony na podstawie eksperymentalnie obserwowanego rozkładu prądu wzdłuż elektrodializera,

- strumień molowy sodu jest równy co do wielkości strumieniowi molowemu chlorku,
- strumień elektromigracyjny jonów jest wprost proporcjonalny do natężenia prądu,
- membrany są idealnie selektywne i nie przepuszczają współjonów,

Powyższe założenia w połączeniu z bilansem masy  $n$ -tej jednostki elementarnej pozwoliły wprowadzić następujący model:

$$J_{NaCl}(n) = k_0 [C_k(n) - C_d(n)] + k_1 C_d(n) I(n) + k_2 C_d(n) J_w(n) \quad (13)$$

$$J_w(n) = k_3 [C_k(n) - C_d(n)] + k_4 I(n) \quad (14)$$

$$u_k(n+1)C_k(n+1) = u_k(n)C_k(n) + J_{NaCl}(n) \frac{\Delta l}{s} \quad (15)$$

$$u_d(n+1)C_d(n+1) = u_d(n)C_d(n) + J_{NaCl}(n) \frac{\Delta l}{s} \quad (16)$$

$$u_k(n+1) = u_k(n) + J_w(n) \frac{\Delta l}{s} \quad (17)$$

$$u_d(n+1) = u_d(n) + J_w(n) \frac{\Delta l}{s} \quad (18)$$

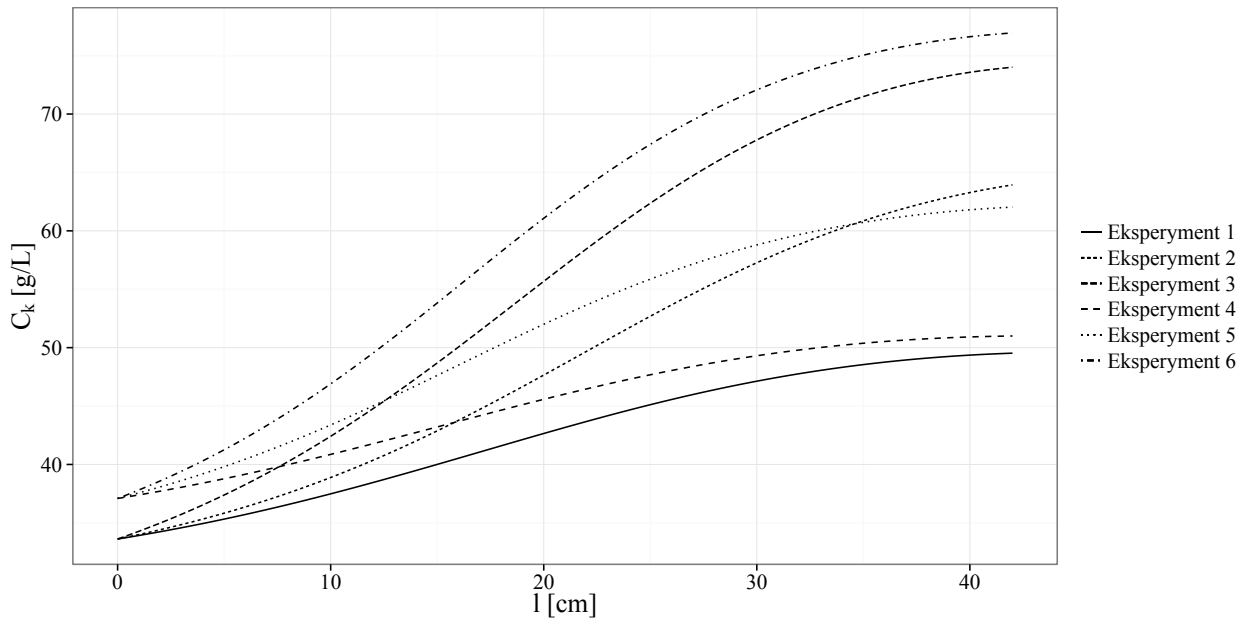
Empiryczne parametry  $k_0$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  i  $k_4$  wyznaczono poprzez dopasowanie modelu do danych eksperymentalnych, zakładając znane stężenia i prędkość na jednym końcu elektrodializera pracującego w przeciwnym kierunku (wlot koncentratu/wylot diluatu) oraz eksperymentalnie zaobserwowany rozkład prądu wzdłuż modułu ( $I(n)$ ). Przyjętą funkcją błędów było:

$$Error = \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^4 w_j \left( \frac{Y_{ij,EXP} - Y_{ij,CAL}}{Y_{ij,EXP}} \right)^2 = 0 \quad (19)$$

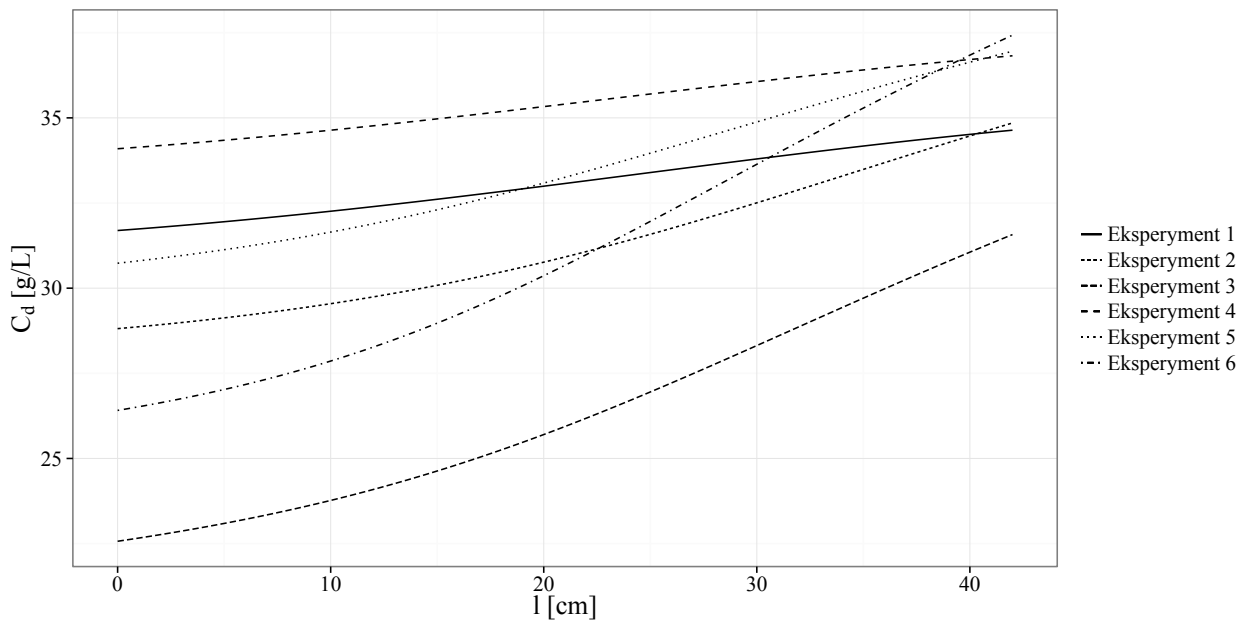
gdzie  $Y_{ij,CAL}$  oznacza  $j$ -tą obliczoną wielkość (stężenie na wlocie diluatu, stężenie na wylocie koncentratu, początkową liniową prędkość przepływu diluatu, końcową liniową prędkość przepływu koncentratu) podczas dla  $i$ -tego eksperymentu,  $Y_{ij,EXP}$  oznacza wielkość zaobserwowaną podczas eksperymentu,  $w_j$  oznacza wagę  $j$ -tego estymatora (odpowiednio 10, 10, 20, 20). Po obliczeniu stężenia i liniowej prędkości przepływu w każdej z jednostek elementarnych wykreślono rozkład stężenia wzdłuż komory koncentratu i diluatu – patrz Rys. 4 i 5. Obliczony rozkład stężenia w komorze koncentratu nie jest liniowy, co podważa uproszczenia założone we wcześniejszej pracy [3]. Potwierdzono również kwadratowy rozkład liniowej prędkości przepływu wzdłuż komory koncentratu:

$$u_k(l) = al^2 + \frac{u_k(L) - u_k(0) - aL^2}{L} l + u_k(0) \quad (20)$$

Empiryczny parametr  $a$ , który w badaniach RTD wynosił  $9,07 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , po dopasowaniu do obliczonych przyjmował inne wartości, co można wytłumaczyć różnicami w stężeniu i liniowej prędkości przepływu.



**Rysunek 4:** Rozkład stężenia wzdłuż komory koncentratu



**Rysunek 5:** Rozkład stężenia wzdłuż komory diluatu

**Tabela 6:** Porównanie kwadratowego rozkładu prędkości z rozkładem obliczonym z modelu

Eksperyment	1	2	3	4	5	6
$a \cdot 10^4 \left[ \frac{1}{\text{cm} \cdot \text{s}} \right]$	2,34	2,97	3,26	1,63	2,38	2,73
$R^2$	0,992	0,972	0,987	0,995	0,998	0,998

### 3.2. Polaryzacja stężeniowa

Aby obliczyć polaryzację stężeniową w jednostce elementarnej elektrodializera, przyjęto równanie kryterialne dla płytowo-ramowych elektrodializerów [16]:

$$\text{Sh}(n) = \frac{k(n) \cdot d_h}{D} = 1.85 \left( \text{Re}(n) \cdot \text{Sc}(n) \frac{d_h}{\Delta l} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (21)$$

Zakładając stan ustalony, można przyjąć, że stężenie w warstwie przymembranowej zmienia się liniowo, więc stężenie sodu przy membranie kationowymiennej po stronie koncentratu,  $C_{k,Na^+}^{m,A}$ , wynosi:

$$C_{k,Na^+}^{m,A}(n) = C_k(n) + \frac{J_n(n)}{k(n)} \quad (22)$$

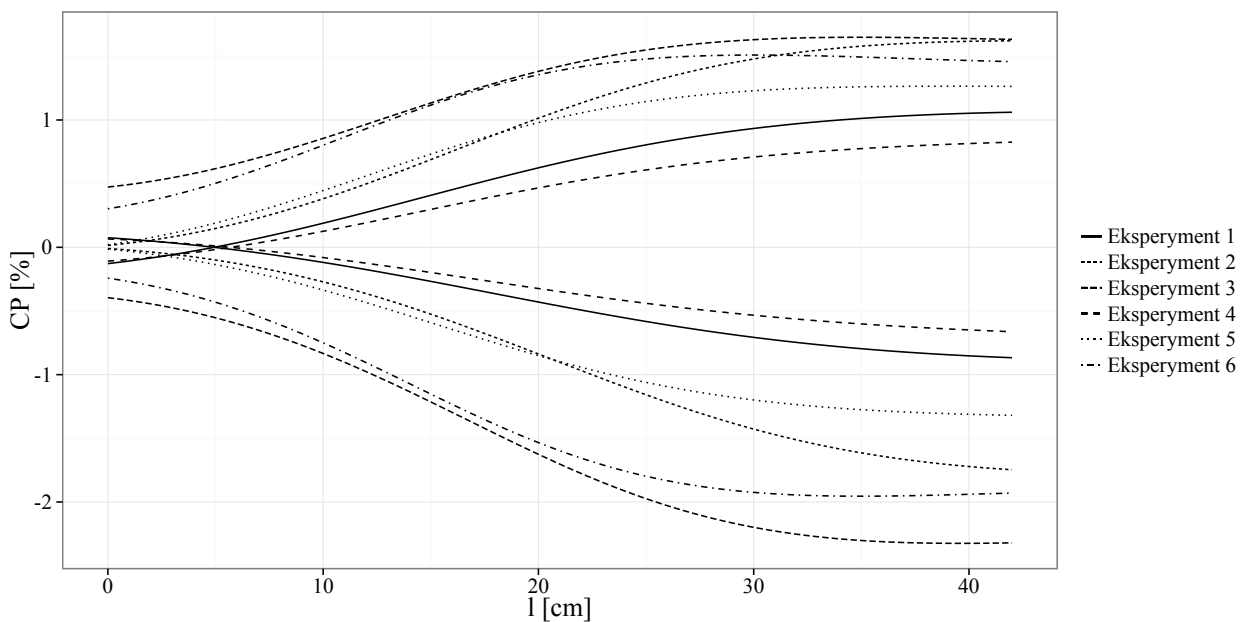
zaś po stronie diluatu:

$$C_{d,Na^+}^{m,K}(n) = C_d(n) - \frac{J_n(n)}{k(n)} \quad (23)$$

W podobny sposób można obliczyć stężenie sodu i chlorku przy membranach kationo- i anionowymiennych, po stronie diluatu i koncentratu. Stopień polaryzacji stężeniowej obliczono jako:

$$\text{CP} = \left( 1 - \frac{C_i^m(n)}{C_i(n)} \right) \cdot 100\% \quad (24)$$

Jak widać na Rys. 6, polaryzacja stężeniowa jest niewielka, co potwierdzałyby wnioski Gurreri i wsp. [17]. Zgodnie z przewidywaniami, polaryzacja stężeniowa wzrasta wraz ze wzrostem gęstości prądu.



**Rysunek 6:** Polaryzacja stężeniowa wzdłuż elektrodializera

### 3.3. Wpływ rozkładu stężenia na ryzyko blokowania membrany

Aby oszacować, na ile rozkład stężenia wpływa na ryzyko blokowania membran wyznaczone przez proponowaną wcześniej metodę [3], oszacowano czas indukcji krystalizacji siarczanu(VI) wapnia przy założeniu, że do koncentratu wprowadzono by oprócz chlorku sodu także siarczan(VI) wapnia o stężeniu  $3,4 \text{ g/dm}^3$  [18, 19]. Założono, że tak niewielki dodatek siarczanu(VI) wapnia w stosunku do chlorku sodu nie zmieni rozkładu prądu ani warunków hydrodynamicznych panujących w module. Założono również, że strumień konwekcyjny chlorku i sodu, wywołany przez interakcje z jonami wapnia i siarczanu(VI), jest pomijalny. Przyjęto, że strumień molowy jonów dwuwartościowych stanowi 15% strumienia molowego jonów jednowartościowych. Co prawda producent membran podaje niższe liczby transportu, ale podczas wcześniejszych badań zaobserwowano, że membrany są w mniejszym stopniu selektywne względem jonów jednowartościowych w warunkach dużej gęstości prądu i wysokiego stężenia [11]. Czas indukcji krystalizacji został obliczony jako [20, 21]:

$$t_{ind} = 1.3 \cdot 10^{-5} S^{-5.6} \quad (25)$$

gdzie  $S$  oznacza przesylenie siarczanem(VI) wapnia, obliczone na podstawie danych Lancii i wsp. [22]. Zbadano trzy przypadki: 1) czas indukcji zależy od przesylenia w rdzeniu roztworu, stężenie koncentratu rośnie liniowo wzdłuż elektrodializera – założenia z poprzednich badań [3]; 2) czas indukcji zależy od przesylenia w rdzeniu roztworu, ale stężenie koncentratu rośnie nieliniowo w sposób opisany powyżej; 3) czas indukcji zależy od przesylenia w warstwie przymembranowej, stężenie koncentratu rośnie nieliniowo w sposób opisany powyżej. Wyniki symulacji przedstawiono w Tab. 7. Założenie liniowej zmiany stężenia może prowadzić do niedoszacowania ryzyka blokowania membran, zwłaszcza, że w praktyce i tak przyjmuje się duże marginesy bezpieczeństwa. O wiele większy wpływ ma pomijanie polaryzacji stężeniowej.

**Tabela 7:** Czas indukcji krystalizacji dla każdego z symulowanych przypadków przy najwyższej gęstości prądu

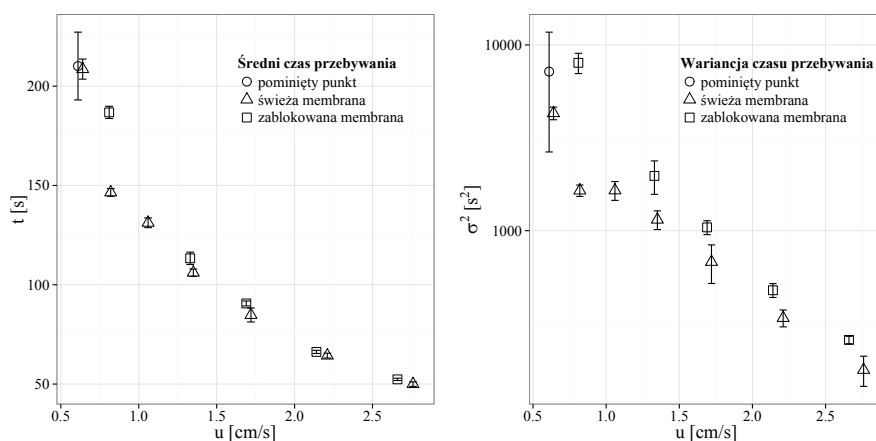
l [cm]	Czas indukcji krystalizacji [s]					
	Eksperyment nr 3			Eksperyment nr 6		
	Przypadek 1	Przypadek 2	Przypadek 3	Przypadek 1	Przypadek 2	Przypadek 3
30	47,5	53,2	57,6	22,9	25,4	36,7
34	21,7	23,5	28,1	11,0	11,9	17,4
38	10,8	11,9	14,6	6,3	6,9	8,8
42	6,9	7,8	7,8	0,5	4,7	4,7

### 4. Wpływ blokowania membrany na rozkład czasu przebywania w elektrodializerze

Następnym etapem badań było sprawdzenie możliwości wykorzystania zmian rozkładu czasu przebywania do wykrywania blokowania membran jonowymiennych osadami trudno rozpuszczal-

nych soli. Jeżeli membrana ulegnie zablokowaniu, zmieniają się warunki hydrodynamiczne panujące w module, co zostało zaobserwowane podczas badań nad ciśnieniowymi procesami membranowymi [5–7].

Przeprowadzono pomiary RTD cząstek opuszczających elektrodializer o efektywnej długości membrany 42 cm, szerokości kanału 2 cm, z zamontowanymi czterema parami membran Neosepta AMX i CMX oraz przekładkami dystansującymi o grubości 0,4 mm. Badania przeprowadzono na „świeżej”, niezablokowanej membranie, następnie zablokowano membranę osadem gipsu, prowadząc elektrodializę roztworu siarczanu(VI) wapnia aż do wytrącenia się osadu na powierzchni membrany, a następnie powtórzono pomiary RTD. Ponieważ w tym wypadku pomiar RTD w warunkach prądowych nie był istotny, pomiary prowadzono na elektrodializerze, przez który przepływała jedynie woda. Stosowanym wskaźnikiem był roztwór chlorku sodu, którego przewodnictwo na wylocie koncentratu mierzono za pomocą konduktometru. Porównano RTD w całej aparaturze badawczej (iniektorze, elektrodializerze, detektorze) przed i po zablokowaniu membrany. Zależność średniego czasu przebywania i jego wariancji od liniowej prędkości przepływu przedstawia Rys. 7.



**Rysunek 7:** Zależność średniego czasu przebywania i wariancji czasu przebywania od liniowej prędkości przepływu dla świeżej i zablokowanej membrany

Nie zaobserwowano istotnych różnic w średnim czasie przebywania w komorze koncentratu przed i po zablokowaniu membrany, natomiast wariancja czasu przebywania znacząco wzrosła. Można wysnuć kilka hipotez tłumaczących to zjawisko:

- Wymywanie resztek siarczanu(VI) wapnia wpłynęło na wyniki pomiarów przewodnictwa. To wyjaśnienie jest mało prawdopodobne, ponieważ eksperymenty były prowadzone od najwyższej do najniższej prędkości przepływu. Największe różnice w wariancji zaobserwowano tymczasem przy niskich prędkościach przepływu, po wielu godzinach pomiarów, gdy wszystko, co mogło być wymyte, powinno już dawno opuścić moduł.
- Osad gipsu przyczynił się do powstania nowych martwych stref w elektrodializerze. Co prawda teoretycznie osad tworzący się w komorze koncentratu powinien wpłynąć także na średni czas przebywania, jednak prawdopodobnie precyzja pomiaru była zbyt mała, aby wykryć taką zmianę.
- Mimo, że objętość osadu gipsu była zbyt mała, by zauważalnie zmienić średni czas przebywania, to zablokowanie membrany uszkodziło jej powierzchnię, zwiększając wariancję czasu przebywania. Roth i wsp. [6] zaobserwowali zmiany średniego czasu przebywania i jego



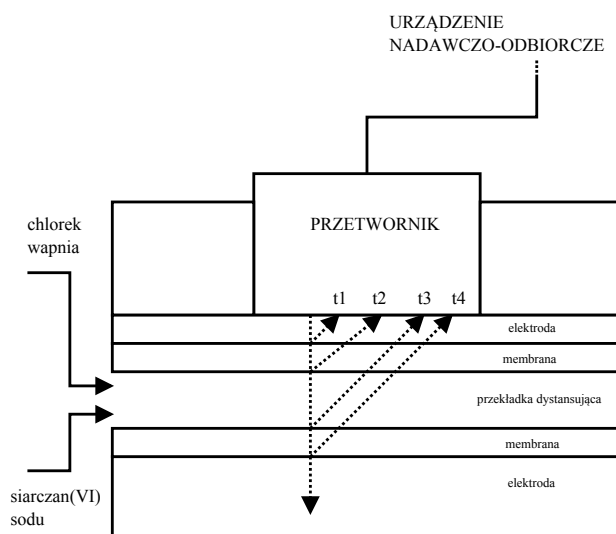
wariancji po stronie retentatu modułu odwróconej osmozy wynikające z modyfikacji struktury membrany. Jest to pewna wskazówka, jednakże ze względu na różnice między elektrodializą, a odwróconą osmozą, ich wniosków nie można bezpośrednio przenieść na badany w tej pracy przypadek.

## 5. Narastanie warstwy gipsu na membranie kationowymiennej

Przeprowadzono również badania nad zastosowaniem reflektometrii ultradźwiękowej do wykrywania narastania warstwy osadu na powierzchni membrany. Zasadę działania reflektometrii ultradźwiękowej oraz schemat aparatury badawczej przedstawiono na Rys. 8. Przetwornik ultradźwiękowy wytwarza sygnał, który rozchodzi się w module. Na granicy faz część fali ultradźwiękowej ulega odbiciu, wracając do przetwornika. Na podstawie prędkości rozchodzenia się dźwięku w kolejnych ośrodkach oraz czasu, który mija między wysłaniem sygnału, a zarejestrowaniem echa (tzw. czas powrotu echa) można obliczyć grubość poszczególnych warstw bez konieczności ich zniszczenia przy rozdzielaniu. Narastająca warstwa gipsu powinna stworzyć dodatkowe echo w porównaniu z sygnałem otrzymanym na „świeżej” membranie, lub, jeżeli warstwa jest zbyt cienka, zmienić prędkość rozchodzenia się dźwięku w roztworze przepływającym między membranami na tyle, aby dało się zarejestrować zmiany czasu powrotu echa. Aby zbadać wzrost siarczanu(VI) wapnia na powierzchni membrany kationowymiennej, przeprowadzono eksperyment, który miał symulować blokowanie membrany. 0,5 M roztwór chlorku wapnia oraz 0,5 M roztwór siarczanu(VI) sodu wprowadzano z prędkością 1,5 cm/s każdy pomiędzy dwie membrany kationowymienne Neosepta CMX, nad którymi znajdowały się elektrody i przetwornik ultradźwiękowy. Wymiary komory, w której dochodziło do krystalizacji, wynosiły 3 cm x 3 cm x 0,4 mm. Zastosowano przetwornik ultradźwiękowy o częstotliwości drgań 10 MHz firmy Optel, podłączony do urządzenia nadawczo-odbiorczego OPLabBox 1v2 z wzmacniaczem pasma, kontrolowanego przez skrzynkę ultradźwiękową OPBOX 2.0. Napięcie impulsu wynosiło 400 V, pasmo pomiarowe 30 MHz. Częstotliwość próbkowania sygnału wynosiła 0,05 Hz. Eksperyment został powtórzony dwukrotnie.

Fragment otrzymanego sygnału przedstawiono na Rys. 9. Na podstawie prędkości rozchodzenia się dźwięku w tytanie, w materiale polimerowym i w wodzie oszacowano położenie czasów powrotu echa odpowiadających granicy faz elektroda/membrana, membrana/roztwór, roztwór/membrana i membrana/elektroda. Co prawda nie zaobserwowano pojawienia się nowej granicy faz w trakcie krystalizacji, ale czasy powrotu echa  $t_3$  i  $t_4$  zmniejszały się, co spowodowane było szybszym rozchodzeniem się dźwięku w roztworze, spowodowanym wzrostem gęstości. Na podstawie zmian czasów powrotu echa oszacowano zmiany grubości warstwy roztworu w czasie. Grubość warstwy roztworu malała, więc różnica między grubością warstwy roztworu w czasie  $t$ , a początkową grubością warstwy roztworu jest równa grubości warstwy gipsu,  $s(t)$ :

$$s(t) = 0.4 \left( 1 - \frac{t_3(t) - t_2(t)}{t_3(0) - t_2(0)} \right) \quad (26)$$



**Rysunek 8:** Schemat aparatury badawczej

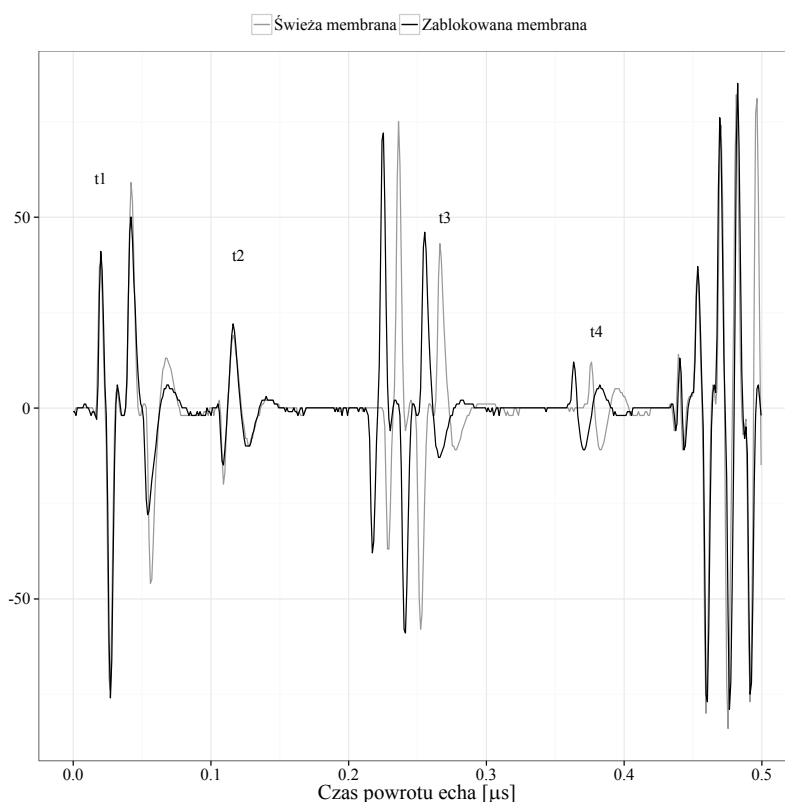
Na tej podstawie dobrano równanie opisujące wzrost grubości osadu na membranie kationowymiennej:

$$s(t) = a(t - t_{ind})^b \quad (27)$$

gdzie  $t_{ind}$  jest czasem indukcji wzrostu warstwy krystalicznej [s]. Parametr ten nie jest tożsamy z czasem indukcji krystalizacji. Gdy roztwór chlorku wapnia zostaje zmieszany z roztworem siarczanu(VI) sodu, powstaje roztwór przesycony względem siarczanu(VI) wapnia. Czas indukcji krystalizacji opisuje, po jakim czasie od zmieszania tych roztworów zostanie zaobserwowana krystalizacja gipsu. Jednakże w trakcie eksperymentu roztwór przesycony przepływał przez moduł – zanim minął czas indukcji, cząstki roztworu przemieściły się już w inne miejsce modułu, poza miejsce, w którym mierzono grubość warstwy osadu. Czas indukcji wzrostu warstwa oznacza tutaj, ile czasu musi minąć, by przy danych warunkach hydrodynamicznych i przesyconiu warstwa osadu osiągnęła mierzalną grubość w określonych punkcie modułu. Wyniki estymacji parametrów  $a$ ,  $b$  i  $t_{ind}$  przedstawiono w Tab. 8

**Tabela 8:** Oszacowane parametry wzrostu warstwy krystalicznej

Parametr	$a \cdot 10^{-4}$	$b$	$t_{ind}$ [s]
Eksperyment 1	$9,2 \pm 0,7$	$0,44 \pm 0,02$	$39 \pm 4$
Eksperyment 2	$10,0 \pm 0,2$	$0,40 \pm 0,02$	$34 \pm 10$
Średnia	9,6	0,42	36,5



**Rysunek 9:** Zmiany czasu powrotu echa sygnału podczas eksperymentu nr 1. Granice faz:  $t_1$  - elektroda/membrana,  $t_2$  - membrana/roztwór,  $t_3$  - roztwór/membrana,  $t_4$  - membrana/elektroda

## 6. Transport jonów dwuwartościowych przez membrany selektywne względem jonów jednowartościowych

We wcześniejszych badaniach zaproponowano zastosowanie elektrodializy jako metody dosycania solanki obiegowej w elektrolizie membranowej [11]. Elektrodializa wykorzystująca membrany selektywne względem jonów jednowartościowych pozwala na dosycenie solanki o stężeniu  $220 \text{ g/dm}^3$  w przeliczeniu na chlorek sodu do wymaganego stężenia  $300 \text{ g/dm}^3$ . Problemem jest jednak to, że wymagania stawiane przez solanką wchodzącą do elektrolizy membranowej są bardzo wysokie: suma stężenia magnezu i wapnia może wynosić co najwyżej  $20 \mu\text{g/dm}^3$ , stężenie siarczanu musi być niższe niż  $7 \text{ g/dm}^3$  [23]. Kolejnym problemem jest ryzyko zablokowania membrany: zastosowanie membran selektywnych względem jonów jednowartościowych sprawia, że po stronie diluatu stężenie chlorku sodu zmniejsza się w większym stopniu, niż stężenie siarczanu(VI) wapnia. Ponieważ rozpuszczalność siarczanu(VI) wapnia jest większa w obecności chlorków, podczas usuwania chlorków może dojść do przesylenia roztworu względem siarczanu(VI) wapnia. Wszystko to sprawia, należy określić współczynniki transportu jonów dwuwartościowych ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) przez membrany selektywne względem jonów jednowartościowych.

Transport jonów przez membrany jonowymienne może być opisany rozszerzonym równaniem Nernsta-Plancka:

$$J_i = -D_i \left( \nabla C + \frac{z_i F}{RT} C_i \nabla \psi \right) + C_i \sum v_{ij} J_j \quad (28)$$

gdzie  $J_i$  oznacza strumień molowy  $i$ -tego składnika przez membranę,  $D_i$  oznacza współczynnik dyfuzji składnika w membranie,  $\nabla C$  oznacza gradient stężenia składnika po obu stronach membrany,  $C_i$  oznacza stężenie składnika w diluacie,  $\nabla \psi$  oznacza spadek napięcia na membranie,  $v_{ij}$  oznacza konwekcyjny współczynnik sprzężenia pomiędzy jonem a inną substancją przechodzącą przez membranę.

Aby wyznaczyć współczynniki transportu masy jonów dwuwartościowych, zastosowano elektrodializer o efektywnej powierzchni membrany  $4,5 \text{ cm}^2$ , z zamontowanymi czterema parami membran i przekładkami  $0,26 \text{ mm}$ , pracujący w trybie wsadowym. Koncentrat stanowił roztwór chlorku sodu ( $220\text{-}300 \text{ g/dm}^3$ ), diluat zaś roztwór chlorku ( $35\text{-}300 \text{ g/dm}^3$  w przeliczeniu na chlorek sodu), sodu oraz dwuwartościowego jonu (por. Tab. 10). Każda z serii eksperymentalnych składała się z 16 szarż elektrodializy ze zmiennym napięciem na pakiecie membran, początkowym stężeniem chlorku sodu i diluacie oraz koncentracji, a także zmiennym początkowym stężeniem jonu dwuwartościowego w diluacie. Przykładowy plan eksperymentu, gdy badanym jonem dwuwartościowym był  $\text{Ca}^{2+}$ , przedstawiono w Tab. 9. Każda z szarż elektrodializy trwała 30 minut, objętości roztworów dobrane były tak, aby stężenie chlorku sodu zmieniło się nieznacznie i można było przyjąć stan pseudo-ustalony. W przypadku kationów wapnia i magnezu badano transport przez membranę kationowymienną, w przypadku siarczanu(VI) – przez anionowymienną.

**Tabela 9:** Zbadane warianty typu membrany i jonu dwuwartościowego

Seria	Membrany	Jon dwuwartościowy	Zakres stężenia jonu dwuwartościowego [g/dm <sup>3</sup> ]
1	Neosepta CMS/ACS	$\text{Ca}^{2+}$	0,3–3,0
2	Neosepta CMS/ACS	$\text{Mg}^{2+}$	0,6–6,0
3	Neosepta CMS/ACS	$\text{SO}_4^{2-}$	1,0–20,0
4	Aciplex K-192/A-192	$\text{Ca}^{2+}$	0,3–3,0
5	Aciplex K-192/A-192	$\text{Mg}^{2+}$	0,6–6,0
6	Aciplex K-192/A-192	$\text{SO}_4^{2-}$	1,0–20,0

Równanie 28 można po przekształceniach zapisać jako:

$$J_{\text{Ca}^{2+}} = k_{0,\text{Ca}^{2+}} \Delta C_{\text{Ca}^{2+}} + k_{1,\text{Ca}^{2+}} \overline{C}_{\text{Ca}^{2+}} U_C + k_{2,\text{Ca}^{2+}} \overline{C}_{\text{Ca}^{2+}} (J_{\text{Na}^+} + C_{\text{H}_2\text{O}} J_w) \quad (29)$$

$$J_{\text{Mg}^{2+}} = k_{0,\text{Mg}^{2+}} \Delta C_{\text{Mg}^{2+}} + k_{1,\text{Mg}^{2+}} \overline{C}_{\text{Mg}^{2+}} U_C + k_{2,\text{Mg}^{2+}} \overline{C}_{\text{Mg}^{2+}} (J_{\text{Na}^+} + C_{\text{H}_2\text{O}} J_w) \quad (30)$$

$$J_{\text{SO}_4^{2-}} = k_{0,\text{SO}_4^{2-}} \Delta C_{\text{SO}_4^{2-}} + k_{1,\text{SO}_4^{2-}} \overline{C}_{\text{SO}_4^{2-}} U_A + k_{2,\text{SO}_4^{2-}} \overline{C}_{\text{SO}_4^{2-}} (J_{\text{Cl}^-} + C_{\text{H}_2\text{O}} J_w) \quad (31)$$

gdzie  $k_0$ ,  $k_1$  and  $k_2$  oznaczają parametry opisujący transport wywołany dyfuzją, elektromigracją i konwekcją.  $J$  oznacza strumień molowy, obliczony na podstawie zmian stężenia w koncentracji,  $\overline{C}$  oznacza średnie stężenie na powierzchni membrany po stronie diluatu,  $\Delta C$  oznacza siłę napędową dyfuzji. Strumień molowy wody,  $J_w$ , wyznaczono na podstawie zmian objętości diluatu i koncentratu. Strumienie molowe sodu i chlorku zostały obliczone na podstawie ładunku przepuszczonego przez elektrodializer przy założeniu 90% wydajności prądowej. Stężenie na powierzchni membrany zostało obliczone w sposób opisany w rozdziale 3.2.

**Tabela 10:** Plan eksperymentu dla serii, w których badanym jonem dwuwartościowym był  $\text{Ca}^{2+}$ ;  $U$  – spadek napięcia na pakiecie membran,  $C_{Ca}$  – początkowe stężenie wapnia w diluacie,  $C_{NaCl,d}$ ,  $C_{NaCl,k}$  – początkowe stężenie chlorku sodu w diluacie i koncentracie,  $V_d$ ,  $V_k$  – początkowa objętość diluatu i koncentratu

	$U$ [V]	$C_{Ca}$ [g/dm <sup>3</sup> ]	$C_{NaCl,d}$ [g/dm <sup>3</sup> ]	$C_{NaCl,k}$ [g/dm <sup>3</sup> ]	$V_d$ [L]	$V_k$ [L]
15V	0,4	3,00	300	300	0,15	0,15
7V	1,0	0,30	300	220	0,15	0,20
6V	1,0	3,00	35	220	1,25	0,20
5V	0,4	0,30	35	300	1,25	0,15
16V	1,0	3,00	300	300	0,15	0,15
4V	0,4	0,30	300	220	0,15	0,20
8V	1,0	0,30	35	300	1,25	0,15
3V	0,4	3,00	35	220	1,25	0,20
48C(1)	0,7	0,30	35	220	1,25	0,20
42C(1)	0,7	3,00	300	220	0,15	0,20
45C(1)	0,7	0,30	300	300	0,15	0,15
43C(1)	0,7	3,00	35	300	1,25	0,15
58C(2)	0,4	1,65	35	260	1,25	0,17
53C(2)	1,0	1,65	168	300	0,26	0,15
56C(2)	0,4	0,30	168	260	0,26	0,17
22C(1)	1,0	0,30	35	260	1,25	0,17

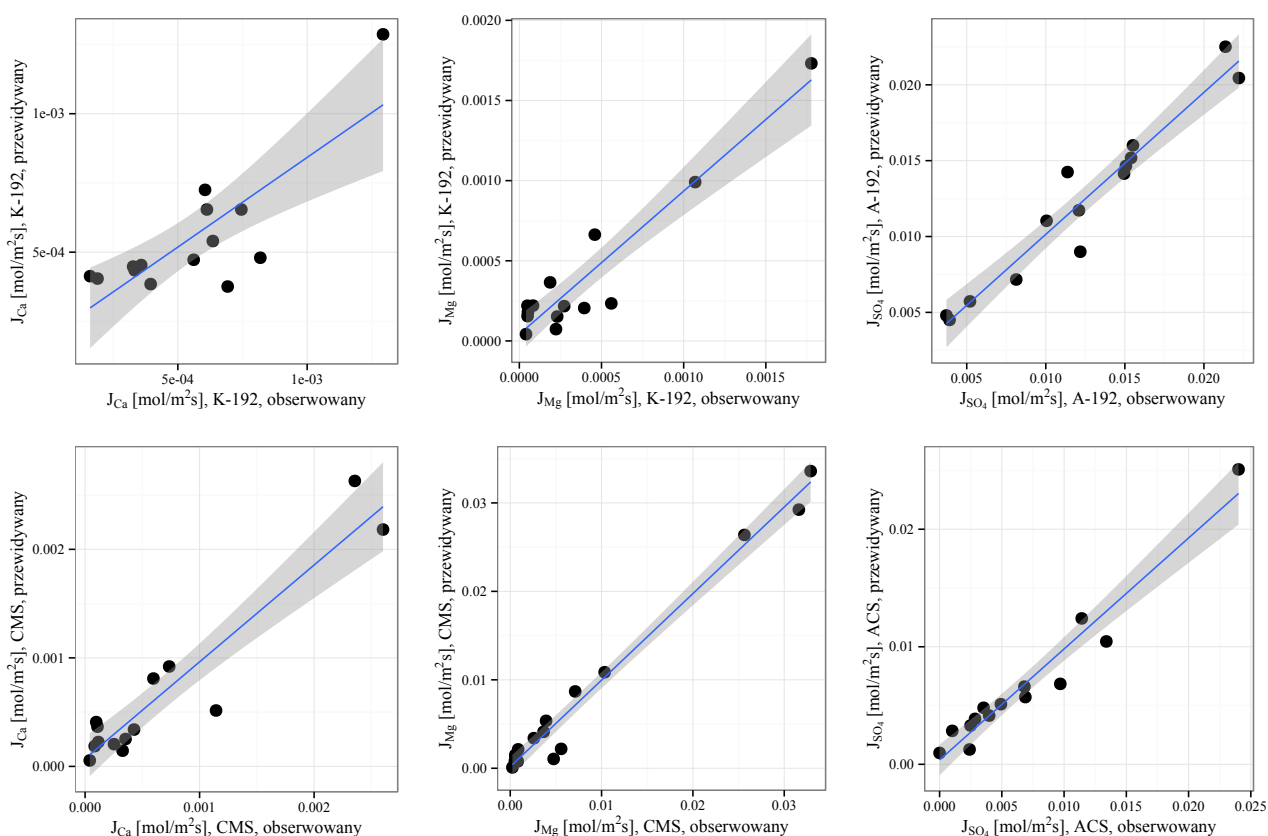
Oszacowane parametry zebrano w Tab. 11. Porównanie przewidywanych z obserwowanymi wartościami strumieni przedstawiono na Rys. 10). Membrana Aciplex K-192 wykazywała mniejsze strumienie jonów dwuwartościowych, przez co lepiej nadaje się do dosycania solanki.

**Tabela 11:** Wartości parameterów  $k_0$ ,  $k_1$  i  $k_2$

Seria	Membrana i jon	$k_0 \cdot 10^5$ [m/s]	$k_1 \cdot 10^5$ [m/(Vs)]	$k_2 \cdot 10^5$ [m <sup>3</sup> /mol]
1	CMS, $\text{Ca}^{2+}$	1,68	1,47	4,26
2	CMS, $\text{Mg}^{2+}$	8,24	1,67	2,11
3	ACS, $\text{SO}_4^{2-}$	4,74	6,47	8,30
4	K-192, $\text{Ca}^{2+}$	0,14	0,67	0,95
5	K-192, $\text{Mg}^{2+}$	0,39	1,03	-1,79
6	A-192, $\text{SO}_4^{2-}$	6,96	0,64	25,1

## 6.1. Projekt elektrodializera do dosycania solanki obiegowej

Na podstawie oszacowanych parametrów opisujących transport jonów dwuwartościowych przez membrany jonoselektywne oraz modelu elektrodializy przedstawionego w rozdziale 3, zaprojektowano elektrodializer o efektywnej długości membrany 1 m, zbudowany ze stu par membran Aciplex K-192/A-192 oraz przekładek dystansujących 0,26 mm, pracujący przy gęstości prądu 722 A/m<sup>2</sup> i początkowej liniowej prędkości przepływu diluatu 2 cm/s i koncentratu 1 cm/s. Celem było dosycenie koncentratu z 220 do 300 g/dm<sup>3</sup> w przeliczeniu na chlorek sodu. Obliczenia wykonano dla dwóch solanek: 1) odpadu z instalacji odsalania NF-RO [11] o składzie 51.4 g/dm<sup>3</sup>  $\text{Cl}^-$ , 1.20 g/dm<sup>3</sup>  $\text{Mg}^{2+}$ , 0.62 g/dm<sup>3</sup>  $\text{Ca}^{2+}$ ; 2) solanki kopalnianej [24] o składzie 32.8 g/dm<sup>3</sup>  $\text{Cl}^-$ , 0.383 g/dm<sup>3</sup>



**Rysunek 10:** Porównanie obserwowanych i przewidywanych strumieni jonów dwuwartościowych

Mg<sup>2+</sup>, 0.462 g/dm<sup>3</sup> Ca<sup>2+</sup>. Wyniki przedstawiono w Tab. 12. Przewidywane zużycie energii jest dość wysokie ze względu na wysoką gęstość prądu, która jednak jest niezbędna, by osiągnąć zakładane stężenie chlorku sodu. W badaniach Reig i wsp. [25] osiągnięto niższe zużycie energii, jednak stężenie solanki wyniosło jedynie 260 g/dm<sup>3</sup>, co jest niewystarczające dla potrzeb przemysłu chloroalkalicznego. Wysokie stężenia wapnia i magnezu w dosyconej solance wskazują, że membrany selektywne względem jonów jednowartościowych wciąż nie są wystarczająco selektywne.

**Tabela 12:** Przewidywany skład solanki i zużycie energii

Diluat		Odpad NF-RO	Solanka kopalniana
Skład koncentratu [g/dm <sup>3</sup> ]	NaCl	300	300
	Ca <sup>2+</sup>	1,23	0,92
	Mg <sup>2+</sup>	1,18	0,52
Zużycie energii [kWh/kg przeniesionej soli]		0,27	0,29

## 7. Podsumowanie i wnioski

W pracy dokonano analizy założeń proponowanej we wcześniejszych badaniach [3] metody uniknięcia blokowania membran, opierającej się na porównaniu czasu indukcji krystalizacji ze średnim czasem przebywania cząstek i jego wariancją. Umożliwia to dokładniejsze szacowanie ryzyka krystalizacji. Wykonano badania warunków hydrodynamicznych panujących w elektrodializerze oraz transportu masy przez membrany jonowymienne. Zbadano także możliwość zastosowania elektrodializy do produkcji stężonej solanki na potrzeby przemysłu chloro-alkalicznego. Badania prowadzą do następujących wniosków:

1. Rozkład czasu przebywania może być wyznaczony eksperymentalnie w elektrodializerze w warunkach prądowych, gdy osmotyczny i elektroosmotyczny transport wody przez membrany jonowymienne wpływa na liniową prędkość przepływu w komorach diluatu i koncentratu. Wraz ze wzrostem gęstości prądu końcowa prędkość koncentratu rośnie, co przekłada się na krótszy czas przebywania. Zostały wyznaczone współczynniki dyspersji wzdłużnej oraz rozkład liniowej prędkości przepływu wzdłuż elektrodializera.
2. Elektrodializa prowadzona w przeciwapływie, w trybie jednokrotnego przejścia diluatu i koncentratu, może być opisana stosunkowo prostym modelem, opartym o podział elektrodializera na jednostki elementarne i uwzględniającym transport soli i rozpuszczalnika przez membrany. Przyjęty model wskazuje na nieliniowy rozkład stężenia wzdłuż elektrodializera. Omówiono wpływ rozkładu stężenia oraz polaryzacji stężeniowej na ryzyko blokowania membran.
3. Zablockowanie membrany gipsem nie wpływa w statystycznie istotny sposób na średni czas przebywania w elektrodializerze, jednakże wariancja czasu przebywania znacznie wzrasta. Wysłunięto hipotezę, że osadzanie się gipsu na powierzchni membrany powoduje powstanie nowych martwych stref lub prowadzi do uszkodzenia powierzchni membrany.
4. Wzrost grubości warstwy gipsu na powierzchni membrany jonowymiennej może zostać zmierzony metodą reflektometrii ultradźwiękowej. Na podstawie zmian czasów powrotu echa opracowano model kinetyczny krystalizacji gipsu na powierzchni membrany kationowymiennej.
5. Wyznaczono empiryczne współczynniki transportu jonów  $Mg^{2+}$  i  $Ca^{2+}$  przez membrany kationowymienne Neosepta CMS i Aciplex K-192 oraz  $SO_4^{2-}$  przez membrany anionowymienne Neosepta ACS i Aciplex A-192. Membrany Aciplex K-192/A-192 wykazywały większą selektywność. Na podstawie modelu transportu jonów oraz modelu elektrodializy obliczono skład solanki oraz zużycie energii podczas otrzymywania nasyconej solanki na potrzeby przemysłu chloro-alkalicznego. Ze względu na małą selektywność membran nie należy spodziewać się ryzyka krystalizacji gipsu, spowodowanego większym usunięciem chlorku sodu niż siarczanu(VI) wapnia.

## 8. Bibliografia

- [1] A. T. Tran, Y. Zhang, N. Jullok, B. Meesschaert, L. Pinoy, B. Van der Bruggen, RO concentrate treatment by a hybrid system consisting of a pellet reactor and electrodialysis, *Chem. Eng. Sci.* 79 (2012) 228–238.
- [2] E. Korngold, L. Aronov, N. Daltrophe, Electrodialysis of brine solutions discharged from an RO plant, *Desalination* 242 (2009) 215–227.
- [3] M. Turek, J. Waś, K. Mitko, Scaling prediction in electro-dialytic desalination, *Desalin. Water Treat.* 44 (2012) 255–260.
- [4] P. V. Danckwerts, Continuous flow systems: Distribution of residence times, *Chem. Eng. Sci.* 2 (1953) 1–13.
- [5] P. Dydo, M. Turek, J. Ciba, Laboratory RO and NF processes fouling investigation by residence time distribution curves examination, *Desalination* 164 (2004) 33–40.
- [6] E. Roth, M. Kessler, B. Fabre, A. Accary, Sodium chloride stimulus-response experiments in spiral wound reverse osmosis membranes: a new method to detect fouling, *Desalination* 121 (1999) 183–193.
- [7] E. Roth, B. Fabre, A. Accary, G. Thomas, Modelling of stimulus response experiments in the feed channel of spiral-wound reverse osmosis membranes, *Desalination* 127 (2000) 69–77.
- [8] E. Roth, B. Fabre, A. Accary, Identification of diffusion modes of solutes in spiral-wound reverse osmosis membranes by interpreting tracing experiments by a plug flow model, *Desalination* 129 (2000) 23–33.
- [9] Q. Yang, A. Drak, D. Hasson, R. Semiat, RO module RTD analyses based on directly processing conductivity signals, *J. Membr. Sci.* 306 (2007) 355–364.
- [10] D. Hasson, A. Drak, C. Komlos, Q. Yang, R. Semiat, Detection of fouling on RO modules by residence time distribution analyses, *Desalination* 204 (2007) 132–144.
- [11] M. Turek, K. Mitko, M. Chorążewska, P. Dydo, Use of the desalination brines in the saturation of membrane electrolysis feed, *Desalin. Water Treat.* 51 (2013) 2749–2754.
- [12] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, Wiley and Sons, 1999.
- [13] J. Szarawara, J. Skrzypek, A. Gawdzik, Rozkład rzeczywistego czasu przebywania w reaktorach, in: *Podstawy inżynierii reaktorów chemicznych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1991, Ch. Rozkład rzeczywistego czasu przebywania w reaktorach, pp. 368–403.
- [14] O. A. Demina, A. V. Demin, V. I. Zabolotskii, Electroosmotic transport of water and aprotic solvent in heterogeneous membranes, *Russ. J. Electrochem.* 48 (2012) 1097–1106.
- [15] J. J. Schoeman, J. F. van Staden, Electro-osmotic pumping of sodium chloride solutions, *J. Membr. Sci.* 132 (1997) 1–21.



- 
- [16] R. Noble, S. Stern, Principles and Applications, Vol. 2 of Membrane Separations Technology, Elsevier Science, 1995.
- [17] L. Gurreri, A. Tamburini, A. Cipollina, G. Micale, M. Ciofalo, CFD simulation of mass transfer phenomena in spacer filled channels for reverse electrodialysis applications, Chem. Eng. Trans. 32 (2013) 1879–1884.
- [18] M. Turek, Cost effective electrodialytic seawater desalination, Desalination 153 (2003) 371–376.
- [19] M. Turek, Dual-purpose desalination-salt production electrodialysis, Desalination 153 (2002) 377–381.
- [20] A. Packter, The precipitation of sparingly soluble alkaline-earth metal and lead salts: nucleation and growth orders during the induction period, J. Chem. Soc. A (1968) 859.
- [21] M. Prisciandaro, A. Lancia, D. Musmarra, Calcium sulfate dihydrate nucleation in the presence of calcium and sodium chloride salts, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 2335–2339.
- [22] A. Lancia, D. Musmarra, M. Prisciandaro, Measuring induction period for calcium sulfate dihydrate precipitation, AIChE J. 45 (1999) 390–397.
- [23] S. Casas, C. Aladjem, J. L. Cortina, E. Larrotcha, L. V. Cremades, Seawater reverse osmosis brines as a new salt source for the chlor-alkali industry: Integration of NaCl concentration by electrodialysis, Solvent Extr. Ion Exch. 30 (2012) 322–332.
- [24] M. Turek, Electrodialytic desalination and concentration of coal-mine brine, Desalination 162 (2004) 355–359.
- [25] M. Reig, S. Casas, C. Aladjem, C. Valderrama, O. Gilbert, F. Valero, C. M. Centeno, E. Larrotcha, J. L. Cortina, Concentration of NaCl from seawater reverse osmosis brines for the chlor-alkali industry by electrodialysis, Desalination 342 (2014) 107–117.

## 9. Wykaz dorobku naukowego

Publikacje związane z pracą:

1. M. Turek, K. Mitko, Residence time distribution of the electrodialyzer under electric field conditions, Desalination 342 (2014) 139–147, IF: 3,481
2. K. Mitko, M. Turek, Concentration distribution along the electrodialyzer, Desalination 341 (2014) 94–100, IF: 3,481
3. K. Mitko, M. Turek, Residence time distribution experiments for the investigation of scaling in electrodialysis, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN 96 (2012) 379–386
4. K. Mitko, M. Turek, Gypsum layer growth on a cation-exchange membrane, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN 119 (2014) 373–380
5. K. Mitko, W. Mikołajczak, M. Turek, Electrodialytic concentration of NaCl for the chlor-alkali industry, Desalination and Water Treatment (przyjęte do druku), IF: 0,967

## Pozostałe publikacje:

1. K. Mitko, P. Dydo, M. Turek, Boron esters removal by reverse osmosis, *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN 66* (2010) 61–70
2. M. Turek, J. Waś, K. Mitko, Scaling prediction in electro dialytic desalination, *Desalination and Water Treatment*, 44 (2012) 255–260, IF: 0,967
3. M. Turek, K. Mitko, M. Chorążewska, P. Dydo, Use of the desalination brines in the saturation of membrane electrolysis feed, *Desalination and Water Treatment*, 51 (2013) 2749–2754, IF: 0,967
4. M. Turek, K. Mitko, B. Bandura-Zalska, K. Ciecierska, P. Dydo, Ultra-pure water production by integrated electro dialysis-ion exchange/electrodeionization, *Membrane Water Treatment*, 4 (2013) 237–249, IF: 0,426
5. R. Białek, K. Mitko, P. Dydo, M. Turek, Electro dialytic separation of boric and hydrochloric acids, *Desalination* 342 (2014) 29–34, IF: 3,481
6. A. Jakóbiak-Kolon, A. Milewski, K. Mitko, A. Lis, Preparation of pectin-based biosorbents for cadmium and lead ions removal, *Separation Science and Technology* 49 (2014) 1679–1688, IF: 1,223

## Referaty:

1. M. Turek, K. Mitko, P. Dydo, Ultra-pure water production in integrated electro dialysis-electrodeionization system, *PERMEA 2010*, 4-8.9.2010, Tatranske Matliare, Słowacja
2. M. Turek, K. Mitko, M. Chorążewska, P. Dydo, Transport of calcium and magnesium during electro dialytic saturation of membrane electrolysis brine, *9th International Electrochemistry Meeting*, 25-29.9.2011, Izmir, Turcja
3. K. Mitko, M. Turek, Blokowanie membran jonowymiennych podczas elektrodializy wodnych roztworów trudno rozpuszczalnych soli, *Pomiędzy Naukami - Zjazd Fizyków i Chemików II Ogólnopolska Konferencja dla Studentów i Doktorantów*, 27.09.2013, Chorzów, Polska
4. M. Turek, K. Mitko, Hydrodynamics of the single-pass electro dialyzer, *Membranes For Liquid Separation And Water Treatment: Environmental Applications And Future Perspectives*, 10-11.10.2013, Turyn, Włochy
5. K. Mitko, W. Mikołajczak, M. Turek, Electro dialytic concentration of NaCl for the chlor-alkali industry, *MELPRO – membrane and electromembrane processes*, 18-21.05.2014, Praga, Czechy

## Postery:

1. K. Mitko, P. Dydo, M. Turek, Boron esters removal by reverse osmosis, *VIII Konferencja naukowa „Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska”*, 9-12.6.2010, Zakopane, Polska
2. M. Turek, K. Mitko, M. Chorążewska, Electro dialytic saturation of chlor-alkali depleted brine, *Separation Science – Theory and Practice*, 5-9.6.2011, Kudowa-Zdrój, Polska
3. M. Turek, K. Mitko, M. Szczok, Residence time distribution of the particles leaving working electro dialysis unit, *XXVIII EMS Summer School*, 11-15.9.2011, Smardzewice, Polska

4. K. Mitko, M. Turek, Transport wapnia i magnezu przez membrany selektywne względem jonów jednowartościowych, XII Szkoła Membranowa, 15-18.4.2012, Jażdżówki k. Ławy, Polska
5. K. Mitko, M. Turek, Residence time distribution experiments for the investigation of scaling in electro dialysis, IX Konferencja naukowa „Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska”, 30.5-2.6.2012, Zakopane, Polska
6. K. Mitko, M. Turek, Concentration distribution along the electro dialyzer, Separation Science – Theory and Practice, 9-13.6.2013, Świeradów-Zdrój, Polska
7. M. Wróbel, M. Turek, E. Dbaj, K. Mitko, Electro dialysis and reverse osmosis as an electrodeionization pretreatment, Separation Science – Theory and Practice, 9-13.6.2013, Świeradów-Zdrój, Polska
8. K. Mitko, M. Turek, Solanki kopalniane jako nowe źródło chlorku sodu w przemyśle chloroalkalicznym, Dokonania Naukowe Doktorantów – II Edycja, 12.04.2014, Kraków, Polska
9. K. Mitko, M. Turek, Gypsum layer growth on a cation exchange membrane, X Konferencja naukowa „Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska”, 11-14.6.2014, Zakopane, Polska

Udział w projektach badawczych:

1. Kierownik projektu p.t. „Blokowanie membran podczas elektrodializy wodnych roztworów trudno rozpuszczalnych soli” (2012/05/N/ST8/02951), realizowanego w ramach konkursu Narodowego Centrum Nauki dla osób nieposiadających tytułu doktora „PRELUDIUM III”. Czas trwania projektu: 25.03.2013-24.03.2015
2. Podwykonawca w projekcie p.t. „Zastosowanie kruszyw otrzymanych z krajowych surowców alternatywnych w materiałach ogniotrwałych” (POIG.01.04.00-18-028/11), realizowanym w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, Działanie 1.4.: wsparcie projektów celowych osi priorytetowej 1 – badania i rozwój nowoczesnych technologii. Czas trwania projektu: 1.08.2012-30.06.2015
3. Wykonawca w projekcie p.t. „ENFLUID” (Pol-Nor/196923/49/2013), realizowanym w ramach Polsko-Norweskiej Współpracy Badawczej Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w latach 2013-2016