

Grażyna Wiśniewska, Jacek Wiśniewski

Dlaczego korzystne jest stosowanie elektrodializy odwracalnej?

Elektrodializa należy do bardzo skutecznych membranowych procesów odsalania wód i ścieków, wymaga jednak znacznych nakładów energetycznych. Mimo, że technologia odsalania wód słonych metodą elektrodializy była z dużym powodzeniem stosowana w krajach arabskich, to w krajach europejskich, gdzie koszty energii są niewspółmiernie wyższe, zmuszała do wprowadzania różnych zabiegów zmniejszających koszty produkcji odzyskiwanej wody.

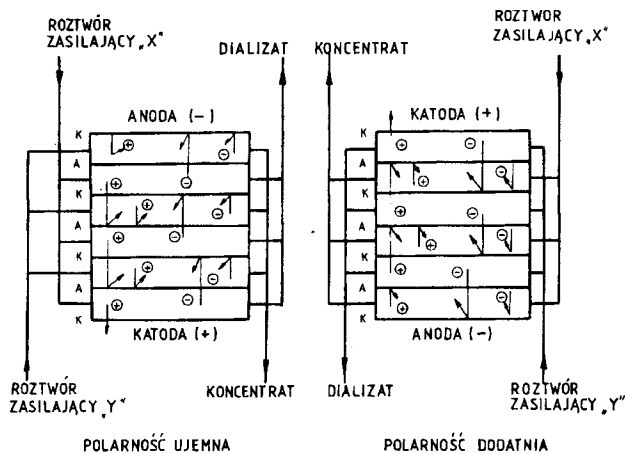
W klasycznej elektrodializie, w której proces jest jednokierunkowy, w stosie membranowym zachodzą różne zjawiska fizyczno-chemiczne ujemnie wpływające na ekonomikę procesu. Jednym z takich zjawisk jest polaryzacja stężeniowa powodująca wytrącanie się kamienia membranowego (CaCO_3 , CaSO_4) na powierzchni membran w komorach zateżniania. Aby tego uniknąć należy okresowo dawkować odpowiednie chemikalia do zateżnianego roztworu: kwas zapobiega wytrącaniu węglanu wapnia, natomiast inhibitory, np. sześciometafosforan sodu, zapobiega wytrącaniu siarczanu wapnia. W procesie elektrodializy może ponadto zachodzić gromadzenie na powierzchni membran anionowymiennych cząstek koloidalnych o ładunku ujemnym, co prowadzi do kolmatacji membran i wzrostu oporności elektrycznej układu. Wymagane jest wówczas płukanie stosu membranowego, z czym związane jest powstawanie dodatkowych odpadów i wzrost kosztów produkcji wody. Aby wyeliminować niekorzystne zjawiska powlekania membran osadem zmienia się bieguno-

wość elektrod 2+3 razy na godzinę [1], co powoduje zmianę kierunku ruchu jonów w stosie membranowym. Jest to tzw. elektrodializa odwracalna (EDR).

Rysunek 1 przedstawia symetryczny układ komór stosu elektrodializacyjnego w warunkach ujemnej i dodatniej polarności. Strumienie, które dotąd zajmowały komory roztworu zdeminiarowanego stają się strumieniami roztworu zateżnianego, natomiast komory roztworu zateżnianego stają się komorami roztworu zdeminiarowanego [2]. Wskutek tej zmiany kierunku strumień koncentratu pozostający w stosie ma zasolenie większe niż w roztworze zasilającym. Dlatego też, w stosunkowo krótkim czasie, strumień produktu ma wyższe stężenie. Jest to strumień odpadowy. Zmiana biegunowości elektrod powoduje, że żadna z komór stosu nie jest narażona na wysokie stężenie dłużej niż 20+30 min, a każda potencjalna warstwa wytrąconej soli jest szybko rozpuszczana i odprowadzana z układu. W wyniku zmiany biegunowości zmianom ulegają także reakcje w komorach elektrodowych. Powstający w komorze anodowej kwas neutralizuje wodorotlenki (komora anodowa staje się okresowo katodową) nie dopuszczając do wytrącania osadu.

W ostatnim dziesięcioleciu EDR znalazła szerokie zastosowanie do odsalania wód powierzchniowych i podziemnych, wód chłodniczych oraz ścieków przemysłowych i komunalnych [3-6]. Zastosowanie EDR wymaga wstępnego dokładnego określenia jakości wody, którą należy uzyskać oraz analizy kosztów. Nie wszystkie wody czy ścieki nadają się do obróbki za pomocą EDR. Z dużym powodzeniem zastosowano EDR i RO (odwrócona osmoza) do odsalania wód gruntowych w Suffolk (Virginia, USA) [6]. Średnio zasolone wody gruntowe oczyszczono z przeznaczeniem zaopatrzenia miasta w wodę słodką. Uzyskano 94-procentowy odzysk wody przy całkowitym koszcie 0,06 \$/m³. Znacznie niższe efekty otrzymano dla RO, tj. 85 % odzyskanej wody przy całkowitym koszcie 0,08 \$/m³. Również w Melville (Kanada) zastosowano analogiczny układ technologiczny do odsalania wód gruntowych. Koszt produkcji wody dla EDR wynosił 0,24 \$/m³ [7]. EDR zastosowano również w elektrowni ESCOM TATUKA o mocy 3.654 MW (pracującej przy zerowym odpływie ścieków) do wstępnego zateżniania koncentratu ze zużytych wód chłodniczych przed odparowaniem. Instalację o wydajności 5.434 m³/d, w celu dodatkowego oczyszczenia silnie zasolonych wód kopalnianych, rozbudowano następnie do 13.262 m³/d. W ciągu 7 lat pracy stwierdzono, że koszt produkcji wody wynosił 0,13 \$/m³.

Autorzy niniejszej pracy poddali elektrodializie klasycznej i elektrodializie odwracalnej roztwory modelowe zawierające kwas solny i chlorek żelaza (III). Skład i stężenie roztworów odpowiadały składowi ścieków pochodzących z płukania elementów stalowych po trawieniu. Celem badań było określenie wpływu zmiany biegunowości elektrod na skuteczność i koszt procesu demineralizacji roztworów.



Rys. 1. Symetryczny układ komór elektrodializatora w warunkach ujemnej i dodatniej polarności

Metodyka badań

Schemat instalacji laboratoryjnej przedstawia rysunek 2. Elektrodiализator (1) wyposażono w 10 par komór z przekładkami labiryntowymi i membranami typu SELEMION AMV i CMV. Jednostkowa powierzchnia czynna membrany wynosiła 35 cm². Wymaganą prędkość przepływu roztworu w kanale przekładki, (tj. 15 cm/s) uzyskiwano poprzez regulację wydajności pomp cyrkulacyjnych (2). Proces prowadzono w układzie z cyrkulacją mediów (4,5,6) do osiągnięcia wymaganego stopnia odkwaszenia dializatu.

Badaniom poddano modelowe roztwory HCl i FeCl₃ o stężeniach początkowych odpowiednio: 150 val/m³ i 900 gFe/m³. Badania prowadzono przy gęstości prądowej 180 A/m² zmieniając kierunek pola elektrycznego co 0,5 i 1,0 h. Dla porównania przeprowadzono również badania przy stałym kierunku pola elektrycznego. Na podstawie dokonanych pomiarów (kwasowość, stężenie jonów żelaza, napięcie) obliczono:

– stopień usunięcia kwasu i soli żelaza z dializatu (α):

$$\alpha = \frac{c_{dl}^0 - c_{dl}^t}{c_{dl}^0} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie:

c_{dl}^0, c_{dl}^t – odpowiednio stężenie początkowe i po czasie (t) kwasu i soli żelaza w dializacie; val/m³, gFe/m³,

– wskaźnik zużycia energii (w_e):

$$w_e = \frac{W}{V_{dl}^t} = \frac{I \sum U \Delta t}{V_{dl}^t}, \quad \frac{Wh}{dm^3} \quad (2)$$

gdzie:

W – zużycie energii; Wh,

V_{dl}^t – końcowa objętość dializatu; dm³,

I – natężenie prądu; A,

U – napięcie; V,

Δt – przedział czasowy; h,

– sprawność prądową procesu (η_e):

$$\eta_e = \frac{100 F (M_{dl}^0 - M_{dl}^t)}{kIt}, \quad \% \quad (3)$$

gdzie:

F – stała Faradaya (26,8 Ah/val),

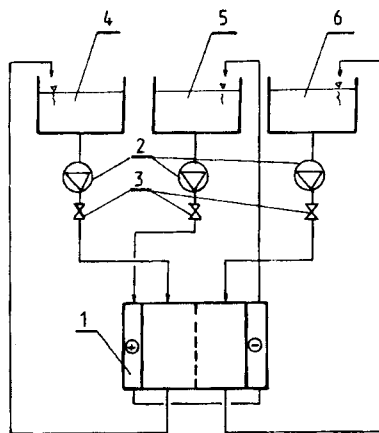
M_{dl}^0, M_{dl}^t – odpowiednio początkowa i końcowa masa kationów (H⁺, Fe³⁺) w dializacie; val,

k – liczba par komór w elektrodiализatorze,

t – czas; h.

Wyniki badań

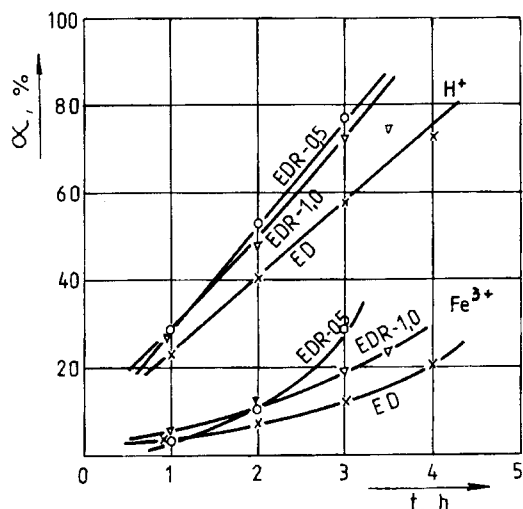
Na rysunku 3 przedstawiono zmienność w czasie skuteczności usuwania kwasu i soli żelaza z dializatu dla analizowanych procesów: elektrodiализacji odwracalnej, przy zmianie kierunku pola elektrycznego co 0,5 h (EDR-0,5) i co 1,0 h (EDR-1,0) oraz elektrodiализacji klasycznej (ED). Z przedstawionych danych wynika, że zmiana kierunku pola elektrycznego wpływała korzystnie na przebieg procesu: dla osiągnięcia 75 % usunięcia kwasu z dializatu czas procesu wynosił 4,0 h (w układzie klasycznym) i 3,0 h (w systemie EDR). Oznacza to, że wymagany efekt odkwaszenia roztworu można uzyskać w krótszym czasie, pod warunkiem zmiany kierunku pola elektrycznego co 0,5 lub 1,0 h. Poprawiła się również wyraźnie skuteczność usuwania soli żelaza: z 20 % (ED w czasie 4,0 h) do 30 % (EDR-0,5 w czasie 3,0 h).



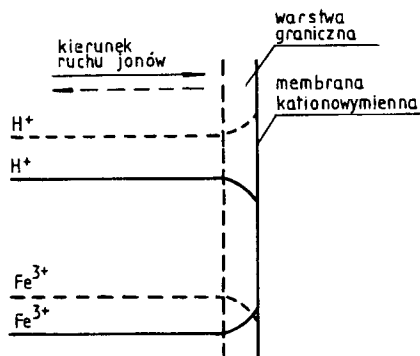
Rys. 2. Schemat instalacji laboratoryjnej do elektrodiализacji klasycznej (ED) i elektrodiализacji odwracalnej (EDR)

Powyższy efekt można wytłumaczyć w oparciu o teorię polaryzacji stężeniowej w procesie klasycznej elektrodiализacji [7]. W warstwie przymembranowej membrany kationowymiennej, od strony dializatu, stężenie kationów H⁺ jest znacznie mniejsze niż w roztworze (rys.4), gdyż liczba przenoszenia tych kationów w membranie (>0,98) jest około dwukrotnie większa niż w roztworze. Natomiast stężenie jonów Fe³⁺ w rozpatrywanej warstwie zaczyna wzrastać, gdyż ich liczba przenoszenia w membranie jest znacząco mniejsza niż w roztworze. W takich warunkach szybko dochodzi do przekroczenia wartości iloczynu rozpuszczalności wodorotlenku żelaza (III) i wytrącenia osadu, który powleka powierzchnię membrany. Zjawisko to (tzw. *scaling* membran) powoduje wzrost oporności elektrycznej układu i utrudnia transport składników jonowych z dializatu do koncentratu. W momencie zmiany kierunku pola elektrycznego stężenie jonów H⁺ w rozpatrywanej warstwie przymembranowej szybko wzrasta i zgodnie z teorią polaryzacji stężeniowej jest wkrótce nawet większe niż w roztworze (który po zmianie kierunku pola elektrycznego staje się roztworem zateżanym). W takich warunkach osad Fe(OH)₃ ulega rozpuszczaniu, spada oporność elektryczna i rośnie szybkość transportu składników jonowych.

W świetle powyższej teorii w pełni zrozumiałe stają się również zależności przedstawione na rysunkach 5 i 6.

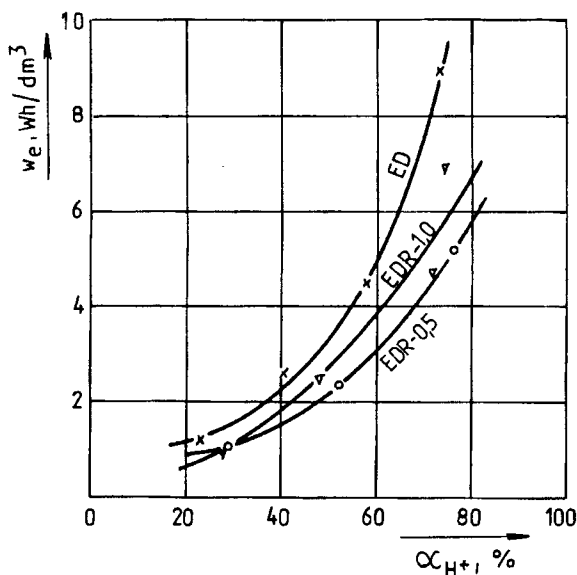


Rys. 3. Zależność stopnia usunięcia kwasu (H⁺) i soli żelaza (Fe³⁺) z dializatu od czasu trwania procesów elektrodiализacji klasycznej (ED), elektrodiализacji odwracalnej (EDR) o biegunowości zmieniającej się co 1,0 h (EDR-1,0) i elektrodiализacji odwracalnej o biegunowości zmieniającej się co 0,5 h (EDR-0,5)



Rys.4. Profil stężeniowy jonów H^+ i Fe^{3+} w procesie klasycznym (linia ciągła) i po zmianie kierunku pola elektrycznego (linia przerywana)

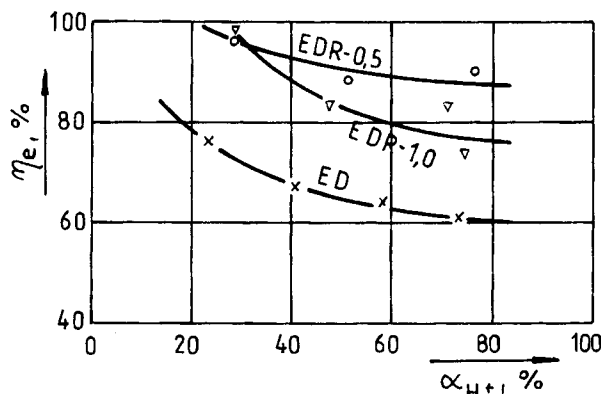
Największe zużycie energii zachodzi w procesie klasycznej elektrodializy; zmiana biegunowości elektrod co 0,5 h powoduje zmniejszenie zużycia energii o około 50 % (rys.5). Wiąże się to



Rys.5. Zależność zużycia energii (w_e) od stopnia usunięcia kwasu z dializatu (α_{H^+}) w procesach elektrodializy klasycznej (ED), elektrodializy odwracalnej (EDR) o biegunowości zmieniającej się co 1,0 h (EDR-1,0) i elektrodializy odwracalnej o biegunowości zmieniającej się co 0,5 h (EDR-0,5)

oczywiście z rozpuszczaniem osadu $Fe(OH)_3$ przez kwas po zmianie kierunku pola elektrycznego. W rezultacie spada oporność elektryczna układu i pobór energii.

Zjawiska zachodzące w komorach elektrodializera w procesie elektrodializy odwracalnej wywierają również korzystny wpływ na wskaźnik sprawności prądowej (η_e). Informuje on o udziale ładunku elektrycznego w transporcie składników jonowych roztworu. W procesie EDR-0,5 (zmiana kierunku pola elektrycznego co 0,5 h) wartość η_e wynosiła 88 %, przy stopniu odkwaszenia dializatu $\alpha_{H^+}=75$ % (rys.6). Przy zmianie kierunku pola elektrycznego co 1,0 h sprawność prądowa wynosiła 77 %, natomiast w procesie klasycznym spadała do 61 %, przy tym samym stopniu odkwaszenia roztworu. Oznacza to, że w procesie EDR-0,5 stopień wykorzystania ładunku elektrycznego jest największy, co wiąże się z względnie niską opornością elektryczną układu w tym procesie.



Rys.6. Zależność sprawności prądowej (η_e) od stopnia usunięcia kwasu z dializatu (α_{H^+}) w procesach elektrodializy klasycznej (ED), elektrodializy odwracalnej (EDR) o biegunowości zmieniającej się co 1,0 h (EDR-1,0) i elektrodializy odwracalnej o biegunowości zmieniającej się co 0,5 h (EDR-0,5)

Podsumowanie

Zarówno dane literaturowe, jak i wyniki przeprowadzonych badań wskazują na celowość zmian kierunku pola elektrycznego w procesie elektrodializy roztworów zawierających wytrącające się związki. W wyniku tak realizowanego procesu dochodzi do rozpuszczania osadu pokrywającego powierzchnię membrany kationowymienną, co poprawia skuteczność procesu i zmniejsza zużycie energii. W badaniach przeprowadzonych z wykorzystaniem roztworu kwasu solnego i chlorku żelaza (III) zaobserwowano, że zużycie energii zmniejsza się o około 50 %, jeśli kierunek pola elektrycznego zmienia się co 0,5 h (9,5 Wh/dm³ w procesie klasycznym i 5,0 Wh/dm³ w procesie EDR-0,5 dla stopnia odkwaszenia $\alpha_{H^+}=75$ %). W ślad za tym następuje wzrost sprawności prądowej procesu, odpowiednio z 61 do 88 %.

LITERATURA

1. F.H. MELLER: *Electrodialysis (ED) & Electrodialysis Reversal (EDR) Technology*. Ionics, 1984.
2. L.R. SIWAK: *Here's how Electrodialysis Reverses, ... and why EDR works*. *Desalination Water Reuse*, 1993, Vol. 2/4.
3. R.D. ALLISON: *Surface and wastewater desalination by electrodialysis reversal*. *Proc. American Water Works Association Membrane Conference*, Orlando, Florida, 1991.
4. M. HUGHES et al: *Electrodialysis reversal at Tatuka Power Station, RSA. Seven years design and operation experience*. *Proc. IAWPRC Specialized Conference on Membrane Technology in Wastewater Management*, Cape Town, RSA, 1992.
5. E.REAHL: *Reclaiming reverse osmosis wastewater with electrodialysis reversal*. *Proc. American Water Works Membrane Conference*, Orlando, Florida, 1991.
6. M.THOMPSON, M.ROBINSON: *Suffolk Introduces EDR to Virginia*. *Proc. American Water Works Membrane Conference*, Orlando, Florida, 1991.
7. R. HARRIES et al: *Desalination of brackish groundwater for a PRARIE COMMUNITY using electrodialysis reversal*. *Proc. 12th Int. Symp. on Desalination and Water-Reuse*, Malta, 1991.
8. R. RAUTENBACH, R.ALBRECHT: *Membrane Processes*. John Wiley & Sons Ltd., 1989.

Advantages of Using Reversal Electrodialysis

Hydrochloric acid and iron salt (Fe^{3+}) solution was treated by electrodialysis and reversal electrodialysis for desalination. Polarity was changed every 30 min or 60 min. When polarity was changed every 30 min, power efficiency and ion transport rate were found to increase at a noticeable decrease (by

some 50%) of power demand. The contribution of the polarization concentration phenomenon to the efficiency of the process in conventional and reversal electrodialysis was compared.