Marian TUREK¹

ELEKTRODIALIZA ODWRACALNA W WARUNKACH PRZESYCENIA SIARCZANEM WAPNIA

Streszczenie. Przeprowadzono elektrodializę odwracalną w warunkach przesycenia koncentratu siarczanem wapnia. W elektrodializerze o odległości międzymembranowej 0,19 mm i czasie przebywania koncentratu 64 s proces przebiega bez zakłóceń nawet przy stężeniu CaSO₄ wynoszącym 386% w stosunku do nasycenia.

ELECTRODIALYSIS REVERSAL OF CALCIUM SULPHATE SUPERSATURATED SOLUTION

Summary. Electrodialysis reversal in ED concentrate calcium sulphate supersaturation mode was carried out in EDR unit with 0.19 mm intermembrane distance. No disturbance was observed when concentrate mean residence time was equal to 64 s at calcium sulphate saturation level of 386%.

1. Wprowadzenie

Elektrodializa (ED) może być stosowana jako metoda odsalania, może również być elementem kompleksowej utylizacji roztworu zasolonego: zarówno do odsalania, jak i zatężania, ewentualnie z równoczesną separacją jonów jedno- od wielowartościowych. Podstawowym zadaniem w tym przypadku jest oddzielanie siarczanu wapnia od chlorku sodu. Separacja ta może być realizowana dwoma metodami: z zastosowaniem membran o mniejszej liczbie przenoszenia jonów wielo- niż jednowartościowych oraz z zastosowaniem membran o zbliżonych liczbach przenoszenia tych jonów. W pierwszym przypadku jony wielowartościowe pozostają w diluacie z elektrodializy, w drugim przechodzą do koncentratu. Proces

¹ Politechnika Śląska, Instytut Chemii, Technologii Nieorganicznej i Elektrochemii, ul.B. Krzywoustego 6, 44-100 Gliwice, e-mail: turek@polsl.gliwice.pl

można prowadzić w warunkach przesycenia koncentratu siarczanem wapnia. W przypadku, w którym jony wielowartościowe pozostają w diluacie, również może dojść do przesycenia Ca-SO₄, gdyż objętość roztworu diluatu zmniejsza się wskutek (elektro)osmozy, a ponadto rozpuszczalność CaSO₄ zależy silnie od stężenia soli - ze zmniejszeniem stężenia diluatu będzie też maleć rozpuszczalność CaSO₄.

Z technologicznego punktu widzenia bardziej istotny jest przypadek, w którym $CaSO_4$ przechodzi do koncentratu. Poza układem elektrodializy można prowadzić kontrolowaną krystalizację CaSO4·2H2O i w ten sposób usuwać gips. W przypadku roztworów, których CaSO₄ jest głównym składnikiem, po wykrystalizowaniu CaSO₄·2H₂O koncentrat może spełniać wymagania wody użytkowej lub też może spełniać te wymagania po połączeniu z diluatem. Rozwiązanie, w którym proces elektrodializy prowadzony jest w warunkach przesycenia siarczanem wapnia, jest w praktyce stosowane. W tym przypadku elektrodializę prowadzi się z przemienną polaryzacją elektrod – jest to tzw. elektrodializa odwracalna (EDR) opracowana przez firmę Ionics [1-3]. W koncentracie z elektrodializy stężenie CaSO4 może wynosić 175% wartości nasycenia. Sama możliwość pracy elektrodializera w warunkach przesycenia koncentratu siarczanem wapnia nie rozwiązuje wszystkich problemów wynikających z obecności tego związku w obrabianej wodzie. Pozostaje konieczność usuwania tworzącego się CaSO₄·2H₂O w taki sposób, aby nie następowała jego nie kontrolowana krystalizacja, grożąca "gipsowaniem" aparatury. Zachowanie się siarczanu wapnia w przesyconych roztworach jest bowiem specyficzne. Jego krystalizacja charakteryzuje się długim czasem indukcji. Ponadto dochodzenie do równowagi w układzie: roztwór przesycony-CaSO₄·2H₂O_{krvst} trwa bardzo długo. Z badań prowadzonych w temp. 60-70°C wynika, że ilościowa krystalizacja CaSO4·2H2O (tzn. do uzyskania w roztworze stężenia odpowiadającego iloczynowi rozpuszczalności w danych warunkach) następuje dopiero po czasie 100-600 h [4], a w niższej temperaturze czas ten jest większy. Jednym z możliwych sposobów kontrolowania krystalizacji gipsu jest zastosowanie tzw. techniki "seeding", polegającej na krystalizacji CaSO₄·2H₂O w obiegu, z którego w sposób ciągły wyprowadza się roztwór nasycony siarczanem wapnia i wytrącony gips. Krążąca w obiegu zawiesina gipsu stanowi zarodki krystalizacji. W procesie elektrodializy odwracalnej, stosując w charakterze zarodków krystalizacji zawiesinę CaSO₄·2H₂O o średnim rozmiarze kryształów 30 μm, zawracana do obiegu za pośrednictwem hydrocyklonu, stwierdzono czas dochodzenia do równowagi ok. 30 min, przy jej stężeniu wynoszącym 5,0% [5,6]. W obecności heksametafosforanu sodu jako czynnika kompleksującego, stężenie CaSO4 może wynosić 300 - 400% wartości nasycenia [1]. Obecność czynnika kompleksującego, zakłóca jednak proces krystalizacji CaSO₄·2H₂O. Celowe jest więc poszukiwanie metody prowadzenia procesu elektrodializy w warunkach znacznego przesycenia siarczanem wapnia bez stosowania czynników kompleksujących. Ze względu na wspomniany wcześniej długi czas indukcji krystalizacji CaSO₄ wydaje się, że w procesie elektrodializy można uniknąć jego krystalizacji przez zastosowanie rozwiązań umożliwiających uzyskanie pożądanego stopnia odsolenia lub zatężenia, przy krótkim czasie przebywania roztworu w elektrodializerze. Skrócenie czasu przebywania uzyskać można przez zmniejszenie odległości międzymembranowej.

Na podstawie wcześniejszych badań opracowano koncepcję utylizacji wody nadosadowej z mokrych składowisk odpadów paleniskowych z elektrociepłowni [7]. Woda nadosadowa ma odczyn alkaliczny, a jej najważniejszymi składnikami są jony Ca²⁺ i SO4²⁻. W celu ponownego wykorzystania tej wody przeprowadzić można jej elektrodialityczne odsalanie. Według tej koncepcji woda nadosadowa jest neutralizowana mieszaniną kwasu solnego i siarkowego w takiej proporcji, aby stężenie chlorku po neutralizacji nie przekraczało wartości 250 mg/dm³. Przykładowo, stężenie podstawowych składników w wodzie po neutralizacji jest następujące (mg/dm³): Ca²⁺ - 409, SO4²⁻ - 835, Cl⁻ - 248. Woda ta jest następnie poddawana elektrodializie odwracalnej w warunkach przesycenia siarczanem wapnia po stronie koncentratu. Siarczan wapnia usuwany jest przez kontrolowaną krystalizację poza układem EDR. Uzysk wody odsolonej wynosi 83% początkowej objętości wody. Schemat procesu przedstawiono na rys. 1.





Ponieważ stężenie Ca^{2+} w koncentracie jest większe niż odpowiadające stechiometrii CaSO₄, następuje korzystne zmniejszenie stężenia SO₄²⁻. W tym rozwiązaniu konieczne jest odprowadzanie koncentratu i składowanie odpadowego gipsu. Elektrodializa może być prowadzona do głębszego odsolenia i uzysku wody wynoszącego 90%. Rosną wówczas koszty elektrodializy oraz składowania gipsu, ale unika się konieczności odprowadzania koncentratu, gdyż może on być łączony z diluatem.

2. Wyznaczanie czasu indukcji krystalizacji siarczanu wapnia

Ze względu na konieczność prowadzenia procesu elektrodializy w warunkach przesycenia roztworu siarczanem wapnia badania rozpoczęto od wyznaczenia czasu indukcji krystalizacji tego związku. Znajomość czasu indukcji, w zależności od stopnia przesycenia roztworu, jest niezbędna do oszacowania maksymalnej wartości czasu przebywania roztworu przesyconego w elektrodializerze, przy którym uda się uniknąć krystalizacji w nim siarczanu wapnia.

Zgodnie z przyjętą koncepcją utylizacji wody nadosadowej, uzyskowi wody wynoszącemu 83% odpowiada stężenie siarczanu wapnia 251% w stosunku do nasycenia, a uzyskowi 90% - 391%. Z drugiej strony, maksymalne stężenie siarczanu wapnia, uzyskiwane dotąd w elektrodializie odwracalnej, bez stosowania heksametafosforanu, wynosi 175%. Na tej podstawie przyjęto, że należy przebadać czas indukcji krystalizacji siarczanu wapnia w zakresie 200-391%. W celu określenia czasu indukcji dokonywano pomiaru przewodnictwa roztworu przesyconego. Czas, po którym następowało zmniejszenie przewodnictwa, przyjmowano za czas indukcji. Wyniki przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Czas indukcji krystalizacji siarczanu wapnia

Stężenie siarczanu wapnia w	Czas indukcji, min		
stos. do nasycenia,%			
200	101		
224	34		
251	5,6		
391	0,75		

3. Wyznaczanie granicznej gęstości prądu

W badaniach zastosowano elektrodializer o odległości międzymembranowej wynoszącej 0,19 mm. Graniczną gęstość prądu wyznaczano w elektrodializerze zawierającym 4 pary komór elektrodialitycznych. Stosowano membrany Selemion AMV i CMV japońskiej firmy Asahi Glass o wymiarach 77x77 mm i powierzchni czynnej 9 cm². Graniczną gęstość prądu wyznaczono zdejmując charakterystyki prądowo-napięciowe elektrodializera w zależności od liniowej prędkości przepływu diluatu w jego komorach. Gęstość prądu wyznaczano dla roztworów symulowanych odpowiadających składowi diluatu, otrzymywanego przy uzysku wody 83% i 90%. Wyniki przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Zależność granicznej gęstości prądu od prędkości przepływu Fig. 2. Limitting current density vs. flow velocity

4. Elektrodializa odwracalna wody nadosadowej

Proces elektrodializy odwracalnej prowadzono w elektrodializerze własnej konstrukcji o czynnej powierzchni membrany 172 cm². Zastosowano separator labiryntowo-siatkowy. Droga przejścia roztworu, wyznaczona przez ten separator, wynosi 51 cm. Przyjęto, że proces elektrodializy prowadzony będzie przy jednokrotnym przejściu roztworu przez elektrodializer. Opierając się na wyznaczonej zależności granicznej gęstości prądu od prędkości przepływu i przyjmując wydajność prądową 90% obliczono, jaką drogę musi przebyć roztwór, aby osiągnąć założony stopień odsolenia. Dla stopnia odsolenia 83% stwierdzono, że przy prędkości przepływu 4,8 cm/s droga diluatu musi wynieść 40,9 cm przy gęstości prądu 55 A/m². Czas przebywania diluatu w elektrodializerze wynosi 8,5 s. Właściwe wzbogacenie koncentratu wymaga z kolei jego czasu przebywania wynoszącego 50 s. Przyjęto więc pracę elektrodializera przy różnych liniowych prędkościach przepływu diluatu i koncentratu. Ponieważ wyznaczona wyżej droga przejścia ma wartość mniejszą od faktycznej, w stosowanym elektrodializerze należy zastosować gęstość prądu mniejszą od założonej.

Przeprowadzono w sposób ciągły 2 szarże elektrodializy odwracalnej zakładając stopień uzysku wody odsolonej 83 i 90%. Biegunowość zasilania zmieniano co 17 min. Przez 2 min po zmianie polaryzacji roztwory diluatu i koncentratu odrzucano, jako nie spełniające wymagań co do założonego składu ("spec-off"). Warunki procesu przedstawiono w tabeli 2a wyniki w tabelach 3 i 4. Otrzymane wartości uzysku wody były nieznacznie wyższe w stosunku do zakładanych (odpowiednio: 86,5 i 91,7%). W przypadku uzysku wody 91,7%, w koncentracie opuszczającym elektrodializer, stwierdzono czas indukcji krystalizacji siarczanu wapnia wynoszący 2,5 min. Przebieg zależności spadku napięcia od czasu trwania elektrodializy przedstawiono na rys. 3 i 4. Nie zaobserwowano wzrostu napięcia, co mogłoby świadczyć o wytrącaniu się na membranach siarczanu wapnia. W tabeli 3 przedstawiono skład mediów w elektrodializie odwracalnej.

Tabela 2

Uzysk wody,%		Liniowa prędkość przepływu, cm/s		Czas przebywania koncentratu, s	Gęstość prądu A/m ²
Założony	Stwierdzony	Diluatu	Koncentratu		
83	86,5	5,79	0,90	57	39,3
90	91,7	8,56	0,80	64	55,2

Warunki procesu elektrodializy odwracalnej



Rys. 3. Zależność spadku napięcia na pakiecie membran EDR od czasu, uzysk diluatu 86,5%

Fig. 3. Voltage drop vs. EDR time. Recovery 86.5%



Rys. 4. Zależność spadku napięcia na pakiecie membran EDR od czasu; uzysk diluatu 91,7%

Fig. 4. Voltage drop vs. EDR time. Recovery 91.7%

Koncentrat z elektrodializy pozostawiono do krystalizacji, a następnie zanalizowano jego skład. Na podstawie składu koncentratu obliczono stężenie siarczanu wapnia w badanym roztworze w stosunku do jego stężenia równowagowego (tzn. po krystalizacji). Wyniki tych

obliczeń przedstawiono w tabeli 4. Z danych przedstawionych w tabelach 3 i 4 wynika, że nawet po 120 h krystalizacji stan układu jest daleki od równowagowego, co jest zgodne z danymi literaturowymi [4].

Tabela 3

	Woda		Uzysk wod	y 91,7% Uzysk wody 86,5%			dy 86,5%
Ion	wejścio-	diluat	koncentrat	koncentrat po	diluat	koncentrat	koncentrat po
JOIL	wa	mg/dm ³	mg/dm ³	48 h krystalizacji	mg/dm ³	mg/dm ³	120 h krystalizacji
	mg/dm ³			mg/dm ³			mg/dm ³
Ca ²⁺	409	102	2930	1220	92,2	1773	1126
SO42-	835	302	6144	2020	302	4536	1887
Cl	248	33,7	2200	2200	35,4	1444	1444

Skład mediów w procesie elektrodializy odwracalnej

Tabela 4

Koncentrat z elektrodializy odwracalnej

Uzysk	Skład roztworu, mg/dm3			Stężenie CaSO4 w roztworze na-		Stężenie CaSO4 w
wo-				syconym, mg/dm ³		stos. do nasycenia
dy%	Ca ²⁺	SO42-	Cl	Ca ²⁺	SO4 ²⁻	%
86,5	1773	4536	1444	685	1641	259
91,7	2930	6144	2200	760	1820	386

5. Wnioski

- Krystalizacja siarczanu wapnia charakteryzuje się dużą wartością czasu indukcji. W przypadku badanej wody nadosadowej, przy stężeniu siarczanu wapnia 391% (w stosunku do nasycenia), początek krystalizacji stwierdzano po czasie 45 s.
- 2. Dzięki zastosowaniu elektrodializera o małej odległości międzymembranowej, wynoszącej 0,19 mm, pożądany stopień zatężenia uzyskuje się przy czasie przebywania koncentratu w aparacie wynoszącym 64 s. W tych warunkach możliwe jest stabilne prowadzenie procesu nawet przy stężeniu siarczanu wapnia 386% bez stosowania dodatków chemicznych.

Literatura

- 1. Meller F. H.: Electrodialysis (ED) & electrodialysis reversal (EDR) technology, Ionics Incorporated, 1984.
- Siwak L. R.: Here's How Electrodialysis Reverses...and Why EDR Works, The International Desalination & Water Reuse Quarterly, 2/4, s. 16 - 22, 1993.
- Allison R. P.: Electrodialysis reversal in water reuse applications, Desalination Vol. 103, s. 11-18, 1995.
- Sheikholeslami R., Ng M.: Calcium sulfate precipitation in the presence of nondominant calcium carbonate: thermodynamics and kinetics, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 40, s. 3570-3578, 2001.
- Rautenbach R., Haabe R.: Seeding technique for "zero-discharge" process, adaptation to electrodialysis, Desalination, Vol. 84, 153-161, 1991.
- 6. Rautenbach R.: Procesy membranowe. WNT, Warszawa 1996.
- Turek M.: Ocena efektywności ekonomicznej utylizacji wód zasolonych z zastosowaniem elektrodializy, w: Technologia chemiczna na przełomie wieków, Wydawnictwo Stałego Komitetu Kongresów Technologii Chemicznej, s. 343-346, Gliwice 2000.

Praca została sfinansowana przez Komitet Badań Naukowych, projekt nr 3 T09B 097 19, 2000-2002

Abstract

Electrodialysis reversal (EDR) in single-pass mode was investigated to waste water desalination. Water containing (mg/L): $Ca^{2+} - 409$, $SO_4^{2-} - 835$, $CI^- - 248$ was desalinated in EDR laboratory unit with 0.19 mm intermembrane distance. Polarity was changed each 17 min. 86.5 and 91.7% recoveries were achieved applying diluate velocities 5.79 and 8.56 cm/s respectively while concentrate velocities were 0.90 and 0.80 cm/s (Tab. 2). Residence times of concentrates in EDR unit were 57 and 64 s. The percent of calcium sulphate saturation in EDR concentrates were equal to 259 and 386% (Table 4). Induction time of CaSO₄ crystallization in EDR concentrate at 386% saturation was equal to 2.5 min. Voltage drops versus EDR time at 86.5 and 91.7% (Fig. 3 and 4) show no increasing tendency which would be the result of calcium sulphate precipitation in EDR unit.