

Piotr DYDO<sup>1</sup>, Marian TUREK<sup>1</sup>, Jerzy CIBA<sup>1</sup>

## IDENTYFIKACJA OSADÓW POWODUJĄCYCH FOULING PROCESU NANOFILTRACJI W WARUNKACH WYSOKIEGO STĘŻENIA JONÓW $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ ORAZ $\text{CO}_3^{2-}$

**Streszczenie.** Osady powodujące fouling membran nanofiltracyjnych (NF) w warunkach nasycenia siarczanem(VI) wapnia oraz przy stosunku molowym  $\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$  w zakresie od 20 do 360 zostały zidentyfikowane metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD). W badanym zakresie parametrów stwierdzono występowanie węgla wapnia jako kalcytu oraz aragonitu, siarczanu(VI) wapnia jako gipsu oraz soli podwójnej – czterowodnego siarczanu(VI), węgla wapnia.

## SCALE IDENTIFICATION IN NANOFILTRATION PROCESS FEEDED WITH HIGH CONCENTRATED $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ AND $\text{CO}_3^{2-}$ SOLUTIONS

**Summary.** Inorganic scales, formed during nanofiltration of saturated  $\text{CaSO}_4$  solutions with  $\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$  molar rates in a range of 20 to 360, were examined using X ray powder diffraction (XRD). The presence of many crystallographic forms were observed in our measuring range. Calcium sulphate precipitates as gypsum, calcium carbonate as aragonite and/or calcite. A mixed salt, a so-called rapidcreekite  $\text{Ca}_2(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  was also identified, which results of sulphate and carbonate ions co-precipitation

### 1. Wprowadzenie

Jednym z najważniejszych problemów ciśnieniowych technik demineralizacji wody jest problem blokowania (ang. fouling) powierzchni membran przez substancje stałe wytrącające się w retencji [1]. Zjawisko foulingu przejawia się zmniejszeniem wartości strumienia permeatu przez membranę w trakcie pracy modułu membranowego. W celu zapobieżenia

---

<sup>1</sup> Politechnika Śląska; Instytut Chemii, Technologii Nieorganicznej i Elektrochemii, ul. Krzywoustego 6; 44-100 Gliwice; email: dydopio@polsl.gliwice.pl

blokowaniu powierzchni membran podejmowane są działania polegające na minimalizowaniu jego efektów przez [2]:

- wstępną filtrację zawiesin (np. klarowanie, mikro- bądź ultrafiltrację),
- dodatek substancji zapobiegających blokowaniu membran,
- zmniejszenie wydajności objętościowej permeatu,
- okresowe oczyszczanie powierzchni membran z użyciem kwasów, zasad lub czynników kompleksujących.

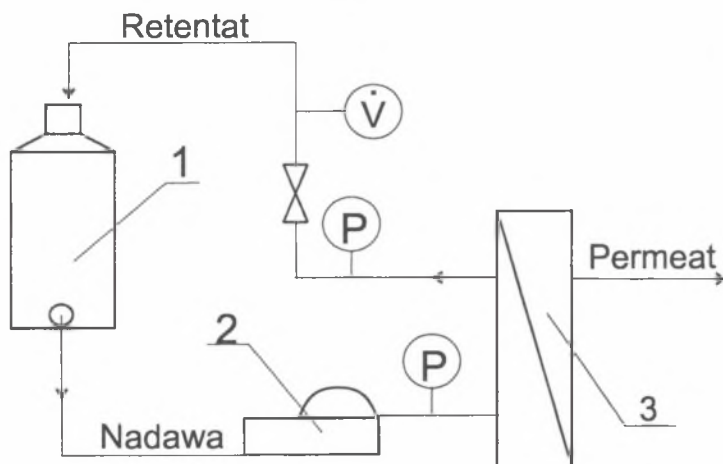
Rodzaj podejmowanych działań zależy przede wszystkim od rodzaju substancji powodującej fouling. Szczególny przypadek stanowi proces blokowania powierzchni membrany na drodze krystalizacji substancji nieorganicznych (ang. scaling) [3]. Zjawisko to jest podstawowym czynnikiem ograniczającym wydajność objętościową permeatu (ang. Flow Yield - FY), co wskazuje na konieczność optymalizacji omawianych procesów.

Nowoczesną odmianą odwróconej osmozy jest proces nanofiltracji (NF), pozwalający na selektywne rozdzielanie jonów wielowartościowych od jednowartościowych, ze względu na znaczne różnice w wartościach współczynników retencji dla tych jonów [4]. Membrany NF są szeroko stosowane w procesach usuwania twardości (zmiękczenia) wód; szczególne znaczenie przypisuje się temu procesowi jako dogodnej metodzie przygotowania wody przed odwróconą osmozą [5]. W przypadku nanofiltracji zateżaniu ulegają głównie jony  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  oraz  $HCO_3^-$  ( $CO_3^{2-}$ ), tworzące osady trudno rozpuszczalne. Jony jednowartościowe, głównie  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$ , ulegają zateżeniu w znacznie mniejszym stopniu, zaś w pewnych warunkach ich stężenie w retencji może być niższe niż w permeacie [6]. Próba określenia warunków brzegowych pracy modułów NF, czyli maksymalnego stężenia jonów  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  oraz  $HCO_3^-$  ( $CO_3^{2-}$ ) w retencji oraz ich optymalizacja rozpatrywane są w literaturze [7-9]. W większości przypadków autorzy posługują się zależnościami typu strumień permeatu – czas, strumień – stopień zateżenia, strumień – wydajność objętościowa permeatu, w celu określenia mechanizmów foulingu, rozumianego jako proces krystalizacji [7-8]. Często przyjmuje się, nie przeprowadzając badań jakościowych, że produktem foulingu jest gips ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ),  $CaCO_3$  jako kalcyt lub  $CaSO_4$  o nieokreślonych właściwościach krystalograficznych [4]. Z drugiej strony badania nad krystalizacją związków nieorganicznych w wymienionym układzie ograniczają się głównie do badań laboratoryjnych, z pominięciem procesu ciśnieniowego [9]. Niewielka liczba badań dotyczy współkrystalizacji w tym układzie, zaś pojawiające się rozpatrują głównie zagadnienia równowagowe i kinetyczne [9].

Analiza literatury wykazała praktyczny brak doniesień dotyczących identyfikacji związków powodujących fouling nieorganiczny w procesie NF, dlatego w tej pracy podjęto próbę zbadania przydatności metody dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) do analizy foulingu membran NF pod względem struktury wytrąconych osadów w układzie:  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  oraz  $HCO_3^-$  ( $CO_3^{2-}$ ).

## 2. Metodyka pomiarów i aparatura

Badania przeprowadzono w module płaskim własnej konstrukcji. Powierzchnia pracy membrany wynosiła  $6.5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ , liniowa szybkość przepływu retentatu w module:  $0.71 \text{ m/s}$ . Zastosowano siatkę dystansującą (ang. feed spacer) o grubości  $0.70 \text{ mm}$ . Proces nanofiltracji prowadzono w układzie schematycznie przedstawionym na rys. 1, stosując zamknięty obieg retentatu. Ciśnienie transmembranowe było stałe i wynosiło  $1.5 \cdot 10^6 \text{ Pa}$  ( $15 \text{ atm}$ ), objętość nadawy  $1 \text{ dm}^3$ . Wytrącone na membranie osady usuwano z powierzchni elementów modułu oraz suszono na powietrzu, w temperaturze pokojowej, w ciągu 24 godzin. Pomiary dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego przeprowadzono z wykorzystaniem dyfraktometru proszkowego XRD 3003 TT firmy Seifert. Analizę fazową otrzymanych dyfraktogramów oparto na wzorcach zawartych w bazie JCPDF-2 [11].



Rys. 1. Schemat aparatury NF. 1 – zbiornik zasilający, 2 – pompa tłokowa, 3 – moduł membranowy

Fig. 1. Experimental NF setup. 1 – feed reservoir, 2 – high pressure pump, 3 – NF module

### 2.1. Badane roztwory

Przedmiotem badań były roztwory zawierające jony  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  o stężeniu odpowiadającym nasyceniu względem siarczanu wapnia, w stosunku molowym 1:1. Jako źródło tych jonów wykorzystano odważki analityczne  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  cz.d.a. i  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  cz.d.a. Jony  $\text{HCO}_3^-$  oraz  $\text{CO}_3^{2-}$  wprowadzano do roztworu wykorzystując odważki  $\text{KHCO}_3$  cz.d.a. W tym ostatnim przypadku parametrem zmienianym był stosunek molowy  $\text{Ca}^{2+}$  do  $\text{CO}_3^{2-}$ . Stężenie jonów

$\text{CO}_3^{2-}$  wyznaczano na podstawie sumy stężeń molowych, czyli stężenia molowego wprowadzonej soli  $\text{C}_{\text{KHCO}_3}$  oraz zmierzonego pH roztworu:

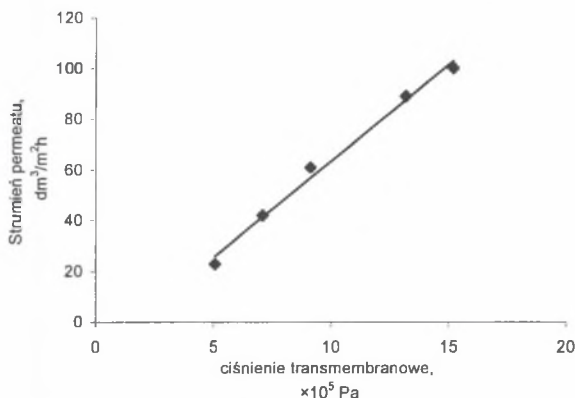
$$\text{C}_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{\text{C}_{\text{KHCO}_3}}{1 + \frac{10^{-2\text{pH}}}{K_{a1} \cdot K_{a2}} + \frac{10^{-\text{pH}}}{K_{a2}}} \quad (1)$$

gdzie:  $K_{a1} = 4.3 \cdot 10^{-7}$  - stała równowagi  $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{HCO}_3^-$  w temp.  $25^\circ\text{C}$  [10],  $K_{a2} = 5.61 \cdot 10^{-11}$  - stała równowagi  $\text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$  w temp.  $25^\circ\text{C}$  [10],

Równanie (1) zostało wyprowadzone przy założeniu, że wszystkie pozostałe składniki roztworu nie wpływają na jego pH oraz w wodzie surowej brak jest rozpuszczonego  $\text{CO}_2$ . Badania prowadzono na świeżo przygotowanych roztworach. Stosunek molowy  $\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$  zmieniano w zakresie od 20 do 360.

## 2.2. Membrana

W badaniach wykorzystano membranę NF-200 (Filmtec). Charakterystykę pracy membrany NF-200, wyznaczoną dla czystej wody przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Charakterystyka pracy membrany NF-200 dla czystej wody w zakresie ciśnień transmembranowych  $5 \cdot 10^5 - 1.5 \cdot 10^6$  Pa.  $T = 293\text{K}$

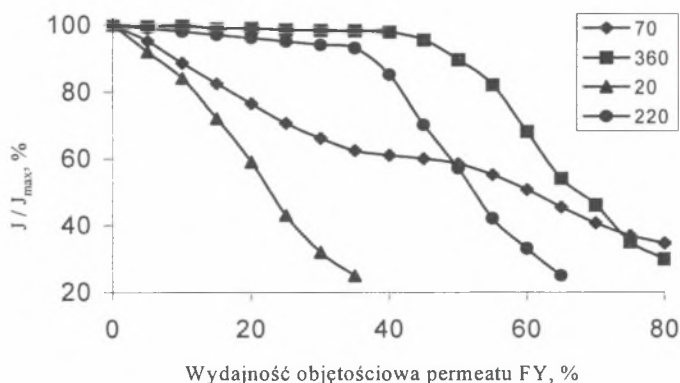
Fig. 2. Volumetric flux vs. transmembrane pressure of NF-200 membrane measured for pure water

W badanym zakresie stężeń membrana ta charakteryzuje się wysokimi współczynnikami retencji dla jonów wielowartościowych (średnio: 85% dla  $\text{SO}_4^{2-}$  oraz 70 – 75% dla  $\text{Ca}^{2+}$ ), ale stosunkowo niskimi dla jonów jednowartościowych (np. 20 – 30% dla jonów  $\text{Cl}^-$ ).

### 3. Omówienie wyników pomiarów

Krzywe zależności strumienia objętościowego permeatu  $J$  od jego wydajności objętościowej FY dla różnych składów roztworów zasilających przedstawiono na rys. 3. Przebieg krzywych na rys. 3 wykazuje silną zależność strumienia  $J$  od stosunku molowego  $\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$ , co wskazuje na różnorodność mechanizmów foulingu w tych warunkach.

W przypadku  $\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-} = 360$  znaczne zmniejszenie strumienia permeatu  $J$  zauważalne jest dopiero po przekroczeniu 45-50% FY. Analiza XRD wykazała, że głównym składnikiem osadu jest siarczan(VI) wapnia jako gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), jony węglanowe nie tworzą osadu, ze względu na ich niskie stężenie. Gips krystalizuje przy wartości wydajności objętościowej permeatu około 50%, czyli przy około dwukrotnym przesyleniu roztworu względem siarczanu(VI) wapnia, co świadczy o występowaniu metastabilnego roztworu przesyconego w tych warunkach.



Rys. 3. Zależność strumienia permeatu  $J$  od jego wydajności objętościowej dla różnych wartości stosunków molowych  $\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$

Fig 3. Normalized volumetric permeate flux vs. flow yield measured for different  $\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$  rates

Krzywą strumień – wydajność objętościowa permeatu, wyznaczoną dla stosunku molowego  $\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-} = 70$ , można podzielić ze względu na wydajność objętościową permeatu na dwie części:

- FY do 40%. Głównym składnikiem osadu jest wówczas aragonit,
- FY powyżej 55%. Metoda XRD wskazuje na obecność  $\text{CaCO}_3$  jako aragonitu oraz  $\text{CaSO}_4$  jako gipsu.

W zakresie FY 40 do 55% strumień permeatu był stały, więc prawdopodobnie fouling w tych warunkach nie zachodził. W tym przypadku analizując przebieg krzywej na rys. 3

można określić kolejność strącania się osadów na membranie: pierwotnie aragonit, a następnie kalcyt ze wzrostem wydajności objętościowej permeatu.

Przy stosunku molowym  $\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-} = 220$  znaczące obniżenie strumienia permeatu  $J$  następuje przy wydajności objętościowej permeatu 35-40%, czyli przy wartości  $\text{FY}$  niższej o około 10% w stosunku do przypadku  $\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-} = 360$ . Głównymi składnikami osadu są gips oraz czterowodny siarczan(VI), węglan wapnia  $\text{Ca}_2(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Aragonit oraz  $\text{Ca}_2(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  krystalizują w tym samym układzie krystalograficznym – rombowym [11]. Gips krystalizuje w układzie jednoskośnym, zaś kalcyt w układzie typu trygonalnego [11]. Występowanie związku  $\text{Ca}_2(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zamiast gipsu i aragonitu, w początkowym etapie zatężania, uwarunkowane może być więc względami przestrzennymi. Współstrącanie siarczanów i węglanów ułatwione jest we wspólnym układzie krystalograficznym. Początkowo powstają zarodki aragonitu, bądź gipsu, rozrost zaś kryształów  $\text{Ca}_2(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  polega na podstawianiu jonów  $\text{CO}_3^{2-}$  jonami  $\text{SO}_4^{2-}$  (i odwrotnie) w sieci krystalicznej.

Dla stosunku molowego  $\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-} = 20$  obserwuje się natychmiastowe obniżenie strumienia permeatu ze wzrostem wydajności objętościowej. W osadzie zidentyfikować można  $\text{CaCO}_3$  jako aragonit i kalcyt oraz  $\text{CaSO}_4$  jako gips. W tym przypadku mamy do czynienia z krystalizacją masową w warunkach wysokiego przesylenia w stosunku do węglanu wapnia i siarczanu(VI) wapnia.

#### 4. Wnioski

1. Metoda dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego może znaleźć zastosowanie do identyfikacji związków tworzących osad membranowy pod względem ich struktury.
2. W badanym zakresie parametrów można zidentyfikować następujące związki i ich odmiany krystaliczne:
  - węglan wapnia  $\text{CaCO}_3$  jako aragonit oraz kalcyt,
  - siarczan(VI) wapnia  $\text{CaSO}_4$  jako gips  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,
  - czterowodny siarczan(VI), węglan wapnia:  $\text{Ca}_2(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , będący produktem współstrącania anionów węglanowych i siarczanowych(VI).
3. Analiza zależności strumień permeatu – wydajność objętościowa permeatu, mierzonych w obiegu zamkniętym retentatu, pozwala na określenie kolejności wytrącania się trudno rozpuszczalnych składników retentatu.

4. W zakresie stosunków molowych  $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$  od 20 do 360, skład osadu wytrąconego na membranie wykazuje silną zależność od wartości tego stosunku:
  - w warunkach wysokiego stężenia jonów  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-} = 20$ ) początkowo powstają aragonit i kalcyt, w miarę wzrostu wydajności objętościowej permeatu powstaje gips,
  - przy średnich wartościach stężenia jonów  $\text{CO}_3^{2-}$  powstają przede wszystkim aragonit i gips ( $\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-} = 70$ ),
  - przy umiarkowanie niskich stężeniach  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-} = 220$ ) zachodzi współstrącanie tego jonu z  $\text{SO}_4^{2-}$ , przy czym podstawowym składnikiem osadu jest czterowodny siarczan(VI), węglan wapnia,
  - przy bardzo niskim stężeniu jonów  $\text{CO}_3^{2-}$  gips jest głównym składnikiem osadu wytrącającym się przy wysokiej wydajności objętościowej permeatu.
5. Tworzenie związku  $\text{Ca}_2(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  można wytłumaczyć podobieństwem w układach krystalograficznych aragonitu i tego związku.

## Literatura

1. Butt F. H., Rahman F., Baduruthamal U.: Characterization of foulants by autopsy of RO desalination membranes, *Desalination* 114 (1997), 51-64.
2. Sheikholeslami R. et al.: Pretreatment and the effect of cations and anions on prevention of silica fouling, *Desalination* 139 (2001), 83-95.
3. van de Lisdonk C.A.C. et al.: Monitoring scaling in nanofiltration and reverse osmosis membrane systems, *Desalination* 132 (2000), 101-108.
4. Kee S. et al.: Analysis of  $\text{CaSO}_4$  scale formation mechanism in various nanofiltration modules, *Journal of Membrane Science* 163 (1999), 63-74.
5. Schaep J. et al.: Removal of hardness from groundwater by nanofiltration, *Desalination* 119 (1998), 295-302.
6. Bowen W. R., Mukhtar H.: Characterisation and prediction of separation performance of nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 112 (1996), 263-274.
7. Knyazkova T. V., Maynarovich A. A.: Recognition of membrane fouling: testing of theoretical approaches with data on NF of salt solutions containing a low molecular weight surfactant as a foulant, *Desalination* 126 (1999), 163-169.
8. Kavitskaya A. A. et al.: Reverse osmosis of concentrated calcium sulphate solutions in the presence of iron(III) ions using composite membranes. *Desalination* 132 (2000), 281-286.

9. Sheikholeslami R., Ng M.: Calcium sulfate precipitation in the presence of nondominant calcium carbonate: thermodynamics and kinetics, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, 40, 3570-3578.
10. Lide D. R. et al.: *Handbook of Chemistry and Physics*, 73<sup>rd</sup> ed, CRC Press Inc.
11. JCPDS-ICCD Database, v. 2.1., 2000.

## Abstract

Inorganic scales, collected during nanofiltration of saturated  $\text{CaSO}_4$  solutions with  $\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$  molar rates in a range of 20 to 360, were examined using X ray powder diffraction (XRD).

NF-200 (Filmtec) membrane was applied in a  $6.5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$  module with retentate flow velocity 0.71 m/s. Dynamic tests were applied in laboratory setup presented on Fig. 1. Volume of each sample were  $1 \text{ dm}^3$ .

Volumetric permeate flux measured as a function of permeate flow yield for different  $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$  molar rates are presented on fig. 3.

The presence of many crystallographic forms were identified in a measuring range. Calcium sulphate precipitates as gypsum, calcium carbonates as aragonite and calcite. We also identified a mixed salt rapidcreekite ( $\text{Ca}_2(\text{SO}_4)(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) as a result of sulphate and carbonate ions co-precipitation. Different precipitate compositions were measured for different  $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$  molar rates.

- in the case of  $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-} = 360$  only gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) was identified,
- at  $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-} = 70$  in the first stage of nanofiltration calcium carbonate as aragonite was present. Gypsum was identified at Flow Yield above 50%.
- at  $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-} = 220$  mixed salt  $\text{Ca}_2(\text{SO}_4)(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , as a result of carbonic and sulphate ions co-precipitation was detected,
- in the case of  $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-} = 20$  we identified gypsum, aragonite and calcite precipitates.