

Elektrodializer i sposób prowadzenia procesu elektrodializy

Przedmiotem wynalazku jest elektrodializer i sposób prowadzenia procesu elektrodializy (ED) lub elektrodializy odwrotnej (ang. reverse electrodialysis, RED) mający zastosowanie do odsalania i zatężania roztworów zasolonych oraz do wytwarzania energii elektrycznej, wykorzystując entalpię mieszania roztworów o różnym zasoleniu.

Elektrodializa (ED) jest jedną z trzech najczęściej stosowanych metod odsalania i zatężania roztworów wodnych; pozostałe to odwrócona osmoza (RO) i metody wyparne (liczne rozwiązania). W zakresie małego zasolenia wody wejściowej, tj. od ułamka g/dm^3 do kilku g/dm^3 , elektrodializa jest metodą o najmniejszym zużyciu energii (ułamek kWh na 1 m^3 produktu, tj. diluatu z elektrodializy) i najmniejszych kosztach jednostkowych. Ponadto, ze względu na inną zasadę odsalania niż w odwróconej osmozie (w odwróconej osmozie zatrzymywane są sole a woda przenika przez membranę natomiast w elektrodializie przez membranę przenoszona jest sól) elektrodializa jest znacznie bardziej odporna na zanieczyszczenia takie jak koloidy (np. krzemionka koloidalna) czy inne substancje naturalnie występujące w wodach a przy tym tworzące trudno rozpuszczalne związki (np. węglan lub siarczan wapnia). W przypadku odwróconej osmozy konieczne jest wstępne, z reguły kosztowne, przygotowanie wody. Elektrodializa jest też realizowana przemysłowo w wersji z cykliczną zmianą polaryzacji elektrod (jest to elektrodializa odwracalna, EDR). Ta odmiana elektrodializy jest szczególnie odporna na zanieczyszczenia gdyż, nawet jeśli częściowo zablokują one membrany, to są z nich usuwane po zmianie polaryzacji elektrod; żywotność membran wynosi w tym przypadku nawet 15 lat i jest kilkukrotnie większa, niż w odwróconej osmozie. Inną zaletą elektrodializy jest to, że może ona pracować w stężonych roztworach soli aż do nasycenia np. chlorkiem sodu (ponad 300 g/dm^3). W przypadku odwróconej osmozy największe stężenie nadawy to ok. 45 g/dm^3 i stężenie koncentratu (retentatu z odwróconej osmozy) ok. 80 g/dm^3 . Większość stosowanych metod wyparnych dopuszcza najwyżej $200 - 250 \text{ g/dm}^3$ (ze względu na korozję aparatów). Metodą wyparną, w której stosuje się sprężanie oparów, jako sposób dostarczania energii niezbędnej do odparowania wody (Vapour Compression, VC), najczęściej Mechanical Vapour

Compression (MVC), można zatężyć roztwory aż do nasycenia a nawet prowadzić zatężanie połączone z krystalizacją ale jest to okupione bardzo dużym zużyciem energii (44-66 kWh/m³ destylatu).

Proces elektrodializy prowadzony jest w aparacie zwanym elektrodializerem. Elektrodializer wyposażony jest w ułożone naprzemiennie membrany jonowymienne: anionowymienne i kationowymienne, rozdzielone tzw. przekładką dystansującą, najczęściej w formie siatki, wykonanej z tworzywa sztucznego, o grubości, najczęściej, w zakresie 0,35 – 1 mm. Membrany kationowymienne zawierają ujemnie naładowane grupy funkcyjne, np. silnie kwasowe grupy sulfonowe, natomiast membrany anionowymienne zawierają grupy funkcyjne naładowane dodatnio, np. silnie zasadowe czwartorzędowe grupy amoniowe. Pakiet membran, zawierający do kilkuset par membran, gdzie przez parę membran rozumie się zespół: membrana anionowymienna – przekładka dystansująca – membrana kationowymienna – przekładka dystansująca, umieszczony jest między elektrodami, znajdującymi się w tzw. komorach elektrodowych. Komory elektrodowe zasilane są roztworem elektrolitu. W wyniku napięcia przyłożonego do elektrod: anody i katody, w elektrodializerze wytwarzane jest pole elektryczne. Substancje zjonizowane, zawarte w wodzie zasolonej, wprowadzonej w przestrzenie międzymembranowe (komory), wyznaczone przez przekładki dystansujące, podlegają migracji w polu elektrycznym, czyli tzw. elektromigracji i przenoszone są, selektywnie, przez membrany. W wyniku elektromigracji i transportu jonów przez membrany w jednych komorach, w tzw. komorach diluatu, następuje zmniejszenie stężenia soli a w drugich, naprzemiennie ułożonych komorach koncentratu, następuje zwiększenie stężenia soli. Z roztworu zasilającego (nadawy) powstają dwa strumienie – strumień diluatu, w większości pozbawiony jonów oraz strumień koncentratu, czyli roztwór, w którym jony zostały zatężone.

W procesie elektrodializy produktem jest najczęściej woda odsolona, czyli diluat. Z reguły istotne jest aby uzysk diluatu, zwany też odzyskiem, był jak największy, tzn. aby objętość wytwarzanego diluatu była znacznie większa niż objętość koncentratu. Jeśli proces elektrodializy prowadzony jest w sposób ciągły, a z takim najczęściej mamy do czynienia w warunkach przemysłowych, i przy zbliżonej lub równej grubości komór diluatu i koncentratu, duży uzysk diluatu wymaga pracy elektrodializera przy różnych wartościach liniowej prędkości przepływu w komorach diluatu i koncentratu: większej w komorach diluatu. Ponieważ spadek ciśnienia hydraulicznego jest proporcjonalny do liniowej prędkości przepływu zróżnicowanie tej prędkości powoduje wystąpienie znacznej różnicy ciśnienia

między sąsiadującymi komorami (diluatu i koncentratu) co może powodować wybrzuszanie membran i ich uszkodzenie.

W przemysłowych instalacjach elektrodializy, pracujących przy dużym uzysku diluatu, w celu uniknięcia dużej różnicy ciśnienia między komorami diluatu i koncentratu, pracuje się przy zbliżonych wartościach liniowej prędkości przepływu w komorach diluatu i koncentratu co uzyskuje się stosując recyrkulację części koncentratu. Przykładowo, w instalacji elektrodializy odwracalnej firmy Suez (dawniej GE Water, wcześniej Ionics) nadawa zasila komory diluatu, które pracują w trybie jednokrotnego przejścia roztworu (ang. single pass) oraz obieg koncentratu. W ciągu jednej godziny otrzymuje się $74,9 \text{ m}^3$ diluatu oraz $16,2 \text{ m}^3$ koncentratu. Spadek ciśnienia na zespole elektrodializerów wynosi 160 – 180 kPa a różnica ciśnienia między komorami diluatu i koncentratu 5,7 – 25 kPa. Wadą takiego rozwiązania jest konieczność zużywania dodatkowej energii na tłoczenie roztworu w obiegu koncentratu, co zwiększa jednostkowe zużycie energii. Ponadto czas przebywania cząstek w koncentracie jest wielokrotnie większy niż w przypadku pracy w trybie single pass co zwiększa ryzyko wystąpienia tzw. skalingu, tzn. krystalizacji trudno rozpuszczalnych związków chemicznych, mogących zanieczyszczać i blokować membrany jonowymienne.

W przypadku odsalania wody o stosunkowo dużym zasoleniu, np. wody morskiej o zasoleniu 35 – 45 g/dm³, uzysk diluatu może być znacznie mniejszy niż uzysk koncentratu. Ta sytuacja również wymaga pracy elektrodializera przy różnych wartościach liniowej prędkości przepływu w komorach diluatu i koncentratu: większej w komorach koncentratu. W tym przypadku również może wystąpić znaczna różnica ciśnienia między sąsiadującymi komorami (diluatu i koncentratu) co może powodować wybrzuszanie membran i ich uszkodzenie.

Ze względów technologicznych może też wystąpić przypadek pracy z częściowym zawracaniem diluatu lub koncentratu, tzn. prowadzenia elektrodializy metodą cyrkulacyjną ciągłą, w którym pracuje się przy różnych wartościach liniowej prędkości przepływu w komorach diluatu i koncentratu. W tym przypadku również może wystąpić znaczna różnica ciśnienia między sąsiadującymi komorami (diluatu i koncentratu) co może powodować wybrzuszanie membran i ich uszkodzenie.

W rozwiązaniu według wynalazku w celu zwiększenia współczynnika wymiany masy w komorach, w których natężenie przepływu jest mniejsze, oraz w celu zmniejszenia różnicy ciśnienia pomiędzy komorami diluatu i koncentratu, komory, w których natężenie przepływu

jest mniejsze, wyposaża się w przekładki dystansujące o porowatości mniejszej niż komory, w których natężenie przepływu jest większe. Zwiększa to opory przepływu zbliżając ich wartość do występujących w komorach, w których natężenie przepływu jest większe. Korzystne jest dodatkowe dławienie wypływu tego z tych dwóch mediów, którego natężenie przepływu jest mniejsze. W innym rozwiązaniu w celu zmniejszenia różnicy ciśnienia pomiędzy komorami diluatu i koncentratu, w elektrodializerze, wyposażonym w przekładki o różnej grubości w komorach diluatu i koncentratu dokonuje się dławienia wypływu tego z tych dwóch mediów, którego natężenie przepływu jest mniejsze.

Elektrodializer, wyposażony w na przemian ułożone membrany anionowymienne i kationowymienne charakteryzuje się tym, że komory diluatu posiadają przekładki dystansujące o porowatości w zakresie 88 – 94%, a komory koncentratu posiadają przekładki dystansujące o porowatości w zakresie 50 – 75%, przy czym porowatość przekładek w komorach koncentratu jest korzystnie mniejsza co najmniej 1,3 razy niż w komorach diluatu.

Elektrodializer, wyposażony w na przemian ułożone membrany anionowymienne i kationowymienne charakteryzuje się tym, że komory diluatu posiadają przekładki dystansujące o porowatości w zakresie 50 – 75%, a komory koncentratu posiadają przekładki dystansujące o porowatości w zakresie 88 – 94%, przy czym porowatość przekładek w komorach diluatu jest korzystnie mniejsza co najmniej 1,3 razy niż w komorach koncentratu.

Sposób prowadzenia procesu elektrodializy w elektrodializerze, gdzie komory diluatu posiadają przekładki dystansujące o porowatości w zakresie 88 – 94%, a komory koncentratu posiadają przekładki dystansujące o porowatości w zakresie 50 – 75%, polega na tym, że dokonuje się dławienia wypływu koncentratu, utrzymując ciśnienie na jego wylocie, w zakresie 5 – 40 kPa, i wynoszące 0,3 – 0,7 wartości ciśnienia na wlocie do komór diluatu, będącej w zakresie 10 – 150 kPa.

Sposób prowadzenia procesu elektrodializy w elektrodializerze, gdzie komory diluatu posiadają przekładki dystansujące o porowatości w zakresie 50 – 75%, a komory koncentratu posiadają przekładki dystansujące o porowatości w zakresie 88 – 94%, polega na tym, że dokonuje się dławienia wypływu diluatu, utrzymując ciśnienie na jego wylocie, w zakresie 5 – 40 kPa, i wynoszące 0,3 – 0,7 wartości ciśnienia na wlocie do komór koncentratu, będącej w zakresie 10 – 150 kPa.

Sposób prowadzenia procesu elektrodializy w elektrodializerze wyposażonym w na przemian ułożone membrany anionowymienne i kationowymienne, rozdzielone przekładkami dystansującymi komór diluatu oraz komór koncentratu, wyznaczającymi

odległość międzymembranową, a tym samym grubość komór diluatu zakresie 0,2 - 1,0 mm i koncentratu w zakresie 0,1 - 0,5 mm, przy czym grubość przekładek w komorach koncentratu jest korzystnie mniejsza co najmniej 1,5 raza niż w komorach diluatu, polega na tym, że dokonuje się dławienia wypływu koncentratu, utrzymując ciśnienie na wylocie koncentratu, w zakresie 5 – 40 kPa, i wynoszące 0,3 – 0,7 wartości ciśnienia na wlocie do komór diluatu (7), będącej w zakresie 10 – 150 kPa.

Sposób prowadzenia procesu elektrodializy w elektrodializerze wyposażonym w na przemian ułożone membrany anionowymienne i kationowymienne, rozdzielone przekładkami dystansującymi komór diluatu oraz komór koncentratu, wyznaczającymi odległość międzymembranową, a tym samym grubość komór koncentratu w zakresie 0,2 – 1,0 mm i diluatu w zakresie 0,1 - 0,5 mm, przy czym grubość przekładek w komorach diluatu jest korzystnie mniejsza co najmniej 1,5 raza niż w komorach koncentratu polega na tym, że dokonuje się dławienia wypływu diluatu (8), utrzymując ciśnienie na wylocie diluatu, w zakresie 5 – 40 kPa, i wynoszące 0,3 – 0,7 wartości ciśnienia na wlocie do komór koncentratu, będącej w zakresie 10 – 150 kPa.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest możliwość pracy różnych wartościach liniowej prędkości przepływu w komorach diluatu i koncentratu, bez ryzyka wybrzuszania membran lub przecieków międzykomorowych w elektrodializerze.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

Przykład 1

Elektrodializer, Fig.1, wyposażony w na przemian ułożone membrany anionowymienne (1) i kationowymienne (2), w liczbie $n = 25$ par membran, rozdzielone przekładkami dystansującymi komór diluatu (3) oraz komór koncentratu (4), wyznaczającymi odległość międzymembranową, a tym samym grubość komór diluatu (5) i koncentratu (6). Elektrodializer wyposażony jest w króćce: wlotowy diluatu (7), wylotowy diluatu (8), wlotowy koncentratu (9), wylotowy koncentratu (10), wlotowy katolitu (11), wylotowy katolitu (12), wlotowy anolitu (13), wylotowy anolitu (14).

Elektrodializer o długości 91cm i efektywnej długości membrany wynoszącej 76 cm, w którym komora diluatu (5) wyznaczona jest przez przekładkę dystansującą (3) o grubości 0,35 mm i porowatości 92% a komora koncentratu (6) przez przekładkę dystansującą (4) o grubości 0,35 mm i porowatości 66%, zasilany jest wodą zasoloną współprądowo. W komorach diluatu (5) liniowa, wejściowa, prędkość przepływu wynosi 4,00 cm/s,

a w komorach koncentratu (6) 1,3 cm/s. Uzysk diluatu wynosi 75%. Ciśnienie na wlocie diluatu (7) ma wartość 40 kPa a na wylocie (8) 4 kPa, czyli spadek ciśnienia w komorach diluatu (5) wynosi 36 kPa, natomiast ciśnienie na wlocie koncentratu (9) wynosi 24 kPa, a na wylocie (10) 2 kPa czyli spadek ciśnienia wynosi 22 kPa. Dzięki zastosowaniu w komorach koncentratu (6) przekładek dystansujących (4) o małej porowatości, a tym samym dużych oporach przepływu, różnica ciśnienia między komorami diluatu (5) i koncentratu (6) wynosi, na wlocie, tylko 16 kPa pomimo znacznej różnicy liniowej prędkości przepływu diluatu i koncentratu. W przypadku zastosowania przekładki dystansującej (3, 4), o takiej samej porowatości, 92%, ciśnienie na wlocie koncentratu (9) wyniosłoby 14 kPa, a na wylocie (10) 2 kPa, czyli spadek ciśnienia wyniosłoby 12 kPa, a różnica ciśnienia między komorami diluatu (5) i koncentratu (6) wyniosłaby, na wlocie (7, 9) aż 26 kPa.

Przykład 2

Elektrodializer, Fig. 2, wyposażony w na przemian ułożone membrany anionowymienne (1) i kationowymienne (2), w liczbie $n = 25$ par membran, rozdzielone przekładkami dystansującymi komór diluatu (3) oraz komór koncentratu (4), wyznaczającymi odległość międzymembranową, a tym samym grubość komór diluatu (5) i koncentratu (6). Elektrodializer wyposażony jest w króćce: wlotowy diluatu (7), wylotowy diluatu (8), wlotowy koncentratu (9), wylotowy koncentratu (10), wlotowy katolitu (11), wylotowy katolitu (12), wlotowy anolitu (13), wylotowy anolitu (14).

Elektrodializer o długości 91 cm i efektywnej długości membrany wynoszącej 76 cm, w którym komora diluatu (5) wyznaczona jest przez przekładkę dystansującą (3) o grubości 0,35 mm i porowatości 92% a komora koncentratu (6) przez przekładkę dystansującą (4) o grubości 0,35 mm i porowatości 66%, zasilany jest wodą zasoloną współprądowo. W komorach diluatu (5) liniowa, wejściowa prędkość przepływu wynosi 4,00 cm/s, a w komorach koncentratu (6) 0,48 cm/s. Uzysk diluatu wynosi 89,3%. Ciśnienie na wlocie diluatu (7) ma wartość 40 kPa a na wylocie (8) 4 kPa czyli spadek ciśnienia w komorach diluatu wynosi 36 kPa, natomiast ciśnienie na wlocie koncentratu (9) wynosi 10 kPa, a na wylocie (10) 2 kPa, czyli spadek ciśnienia wynosi 8,0 kPa. Z powodu bardzo dużej różnicy prędkości przepływu, pomimo zastosowania w komorach koncentratu (6) przekładki dystansującej (4) o mniejszej porowatości, a tym samym większych oporach przepływu, różnica ciśnienia między komorami diluatu (5) i koncentratu (6) wynosi, na wlocie diluatu (7) 32 kPa, co grozi wybrzuszaniem membran i przeciekami. W celu zminimalizowania różnicy ciśnienia między

komorami diluatu (5) i koncentratu (6) dokonuje się dławienia wypływu koncentratu zaworem (15) tak, aby ciśnienie na jego wylocie (10) wynosiło 15 kPa, co sprawia, że ciśnienie na jego wlocie (9) wynosi 23 kPa. Dzięki dławieniu wypływu, a tym samym regulacji wartości ciśnienia w komorach koncentratu (6), różnica ciśnienia między komorami diluatu (5) i koncentratu (6) nie przekracza w żadnym punkcie wartości 11 kPa.

Przykład 3

Elektrodializer, Fig. 2, wyposażony w na przemian ułożone membrany anionowymienne (1) i kationowymienne (2), w liczbie $n = 40$ par membran, rozdzielone przekładkami dystansującymi komór diluatu (3) oraz komór koncentratu (4), wyznaczającymi odległość międzymembranową, a tym samym grubość komór diluatu (5) i koncentratu (6). Elektrodializer wyposażony jest w króćce: wlotowy diluatu (7), wylotowy diluatu (8), wlotowy koncentratu (9), wylotowy koncentratu (10), wlotowy katolitu (11), wylotowy katolitu (12), wlotowy anolitu (13), wylotowy anolitu (14).

Elektrodializer o długości 91 cm i efektywnej długości membrany wynoszącej 76 cm, w którym komora diluatu (5) wyznaczona jest przez przekładkę dystansującą (3) o grubości 0,35 mm, a komora koncentratu (6) przez przekładkę dystansującą (4) o grubości 0,23 mm, zasilany jest wodą zasoloną współprądowo. W komorach diluatu (5) początkowa liniowa prędkość przepływu wynosi 4,0 cm/s, a w komorach koncentratu (6) 0,8 cm/s. Uzysk diluatu wynosi 88%. Ciśnienie na wlocie diluatu (7) ma wartość 40 kPa, a na wylocie (8) 4 kPa, czyli spadek ciśnienia w komorach diluatu (5) wynosi 36 kPa, natomiast ciśnienie na wlocie koncentratu (9) wynosi 12 kPa, a na wylocie (10) 2 kPa, czyli spadek ciśnienia wynosi 10 kPa. Z powodu bardzo dużej różnicy prędkości przepływu, pomimo zastosowania w komorach koncentratu (6) przekładki dystansującej (4) o mniejszej grubości, a tym samym większych oporach przepływu, różnica ciśnienia między komorami diluatu (5) i koncentratu (6) wynosi, na wlocie diluatu (7) 28 kPa, co grozi wybrzuszaniem membran i przeciekami. W celu zminimalizowania różnicy ciśnienia między komorami diluatu (5) i koncentratu (6) dokonuje się dławienia wypływu koncentratu zaworem (15) tak, aby ciśnienie na jego wylocie (10) wynosiło 16 kPa, co sprawia, że ciśnienie na jego wlocie (9) wynosi 26 kPa. Dzięki dławieniu wypływu, a tym samym regulacji wartości ciśnienia w komorach koncentratu (6) różnica ciśnienia między komorami diluatu (5) i koncentratu (6) nie przekracza w żadnym punkcie wartości 14 kPa.