RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **241092**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **434657**

(51) Int.Cl.
B01D 61/54 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **13.07.2020**

(54) **Sposób prowadzenia procesu elektrodializy**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
17.01.2022 BUP 03/22

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
01.08.2022 WUP 31/22

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL
TAURON WYTWARZANIE SPÓŁKA AKCYJNA, Jaworzno, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
MARIAN TUREK, Gliwice, PL
EWA LASKOWSKA, Czechowice-Dziedzice, PL
KRZYSZTOF MITKO, Skrzyszów, PL
DOROTA SĄKOL-SIKORA, Bytom, PL
TOMASZ STAWIARZ, Dąbrowa Górnicza, PL
WIOLETTA KRZYŻAK, Brzękowice Górne, PL
JANUSZ ZDEB, Orzesze, PL
WOJCIECH SMÓŁKA, Trzebinia, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Katarzyna Borkowy

PL 241092 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób prowadzenia procesu elektrodializy (ED) jak również jej odmian: elektrodializy odwracalnej (ang. electrodialysis reversal, EDR) i 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, gdzie 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 takie jak 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 możliwość pracy 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 a stężenie koncentratu (retentatu) ok. 80 g/dm^3. Większość stosowanych metod wyparnych dopuszcza najwyżej 200–250 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 zatężać roztwory, aż do nasycenia, prowadzić zatężanie połączone z krystalizacją, przy czym jest to okupione bardzo dużym zużyciem energii wynoszącym od 44 do 66 kWh/m^3 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 grapy 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 prę-

kości przepływu zróżnicowanie tej prędkości powoduje wystąpienie znacznej różnicy ciśnienia między sąsiadującymi komorami (diluatu i koncentratu) co może powodować wybrzuszenie membran i ich uszkodzenie.

W przemysłowych instalacjach elektrodializy, szczególnie elektrodializy odwracalnej (EDR), pracujących przy dużym uzysku diluatu, w celu zapewnienia zbliżonych wartości liniowej prędkości przepływu w komorach diluatu i koncentratu stosuje się recyrkulację części koncentratu. Przykładowo, w instalacji EDR firmy Suez, dawniej GE Water, wcześniej Ionics nadawa, woda rzeczna poddana koagulacji i filtracji, zasila komory diluatu, które pracują w trybie jednokrotnego przejścia roztworu oraz obieg koncentratu. W ciągu jednej godziny otrzymuje się 74,9 m^3 diluatu oraz 16,2 m^3 koncentratu. Spadek ciśnienia na zespole elektrodializerów wynosi 160–180 kPa, a różnica ciśnienia między komorami diluatu i koncentratu 5,7–25 kPa. Niedogodnością powyższego 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 jednokrotnego przejścia, 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, takiej jak woda morska o zasoleniu 35–45 g/dm^3, uzysk diluatu może być znacznie mniejszy, niż uzysk koncentratu. Powyższa sytuacja wymaga pracy elektrodializera przy różnych wartościach liniowej prędkości przepływu w komorach diluatu i koncentratu, większej w komorach koncentratu. W tym przypadku może wystąpić znaczna różnica ciśnienia pomiędzy sąsiadującymi komorami diluatu i koncentratu, co może powodować wybrzuszanie membran i ich uszkodzenie.

Ze względów technologicznych może 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 przecieki międzykomorowe, wybrzuszanie membran i ich uszkodzenie.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu prowadzenia procesu elektrodializy pozwalającego na pracę przy różnych wartościach liniowej prędkości przepływu w komorach diluatu i koncentratu bez ryzyka przecieków międzykomorowych a także wybrzuszania membran i ich uszkodzenia.

Cel ten osiągnięto poprzez zminimalizowanie różnicy ciśnień między komorami diluatu i koncentratu poprzez dławienie wypływu tego z dwóch mediów, którego natężenie przepływu jest mniejsze.

Sposób prowadzenia procesu elektrodializy lub elektrodializy odwracalnej lub elektrodializy odwrotnej lub innych jej odmian w elektrodializerze zasilanym współprądowo z zastosowaniem przekładek dystansujących w komorach diluatu i koncentratu o grubości od 0,15–1,2 mm, pracującym przy różnym natężeniu przepływu diluatu i koncentratu, a tym samym przy różnych wartościach liniowej prędkości przepływu od 0,6 do 15,0 cm/s w komorach diluatu i prędkości przepływu od 0,20 do 8,0 cm/s w komorach koncentratu **polega na tym, że** dokonuje się dławienia zaworem 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 w zakresie 10–150 kPa.

Sposób prowadzenia procesu elektrodializy lub elektrodializy odwracalnej lub elektrodializy odwrotnej lub innych jej odmian w elektrodializerze zasilanym przeciwprądowo z zastosowaniem przekładek dystansujących w komorach diluatu i koncentratu o grubości od 0,15–1,2 mm, pracującym przy różnym natężeniu przepływu diluatu i koncentratu, a tym samym przy różnych wartościach liniowej prędkości przepływu od 0,2 do 8,0 cm/s w komorach diluatu i liniowej prędkości przepływu od 0,60 do 15,0 cm/s w komorach koncentratu **polega na tym, że** dokonuje się dławienia zaworem wypływu diluatu, utrzymując ciśnienie na wylocie diluatu w zakresie 5–40 kPa, i wynoszące 0,3–0,7 wartości ciśnienia na wlocie do komór koncentratu w zakresie 10–150 kPa.

Sposób prowadzenia procesu elektrodializy lub elektrodializy odwracalnej lub elektrodializy odwrotnej lub innych jej odmian w elektrodializerze z zastosowaniem przekładek dystansujących w komorach diluatu i koncentratu o grubości w zakresie 0,15–1,2 mm, pracującym przy różnym natężeniu przepływu diluatu i koncentratu, a tym samym przy różnych wartościach liniowej prędkości przepływu w komorach diluatu wynosi od 0,2 do 8,0 cm/s, a w komorach koncentratu wynosi od 0,60 do 15,0 cm/s **polega na tym, że** dokonuje się dławienia zaworem wypływu diluatu, utrzymując ciśnienie na wylocie diluatu w zakresie 5–40 kPa, i wynoszące 0,3–0,7 wartości ciśnienia na wlocie do komór koncentratu w zakresie 10–150 kPa.

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

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w poniższych przykładach wykonania.

Przykład 1

Elektrodializer, przedstawiony na Fig. 1, wyposażony jest w na przemian ułożone membrany anionowymienne (1) i kationowymienne (2), w liczbie n = 25 par membran, rozdzielone przekładkami dystansującymi (3), wyznaczającymi odległość międzymembranową, a tym samym grubość komór diluatu (4) i koncentratu (5). Elektrodializer wyposażony jest w króćce: wlotowy diluatu (6), wylotowy diluatu (7), wlotowy koncentratu (8), wylotowy koncentratu (9), wlotowy katolitu (10), wylotowy katolitu (11), wlotowy anolitu (12), wylotowy anolitu (13). Elektrodializer o długości 91 cm i efektywnej długości membrany wynoszącej 76 cm, w którym odległość międzymembranową, czyli grubość komór diluatu (4) i koncentratu (5) wynosi po 0,35 mm, zasilany jest współprądowo wodą rzeczną, poddaną uprzednio koagulacji i ultrafiltracji. W komorach diluatu (4) początkowa liniowa prędkość przepływu wynosi 3,45 cm/s, a w komorach koncentratu (5) 0,95 cm/s. Uzysk diluatu wynosi 78,1%. Ciśnienie na wlocie (6) diluatu ma wartość 34 kPa, a na wylocie (7) 4 kPa, czyli spadek ciśnienia w komorach diluatu (4) wynosi 30 kPa, natomiast ciśnienie na wlocie koncentratu (8) wynosi 10 kPa, a na wylocie (9) 2 kPa, czyli spadek ciśnienia wynosi 8,0 kPa. Różnica ciśnienia między komorami diluatu (4) i koncentratu (5) wynosi, na wlocie diluatu (6), 32 kPa co grozi wybrzuszaniem membran (2, 3) i przeciekami. W celu zminimalizowania różnicy ciśnienia między komorami diluatu (4) i koncentratu (5) dokonuje się dławienia wypływu koncentratu zaworem (14) tak, aby ciśnienie na jego wylocie (9) wynosiło 15 kPa co sprawia, że ciśnienie na jego wlocie (8) wynosi 23 kPa. Dzięki dławieniu wypływu, a tym samym regulacji wartości ciśnienia w komorach koncentratu (5), różnica ciśnienia między komorami diluatu (4) i koncentratu (5) nie przekracza w żadnym punkcie wartości 11 kPa.

Przykład 2

Elektrodializer przedstawiony na Fig. 2, wyposażony jest w na przemian ułożone membrany anionowymienne (1) i kationowymienne (2), w liczbie n = 40 par membran, rozdzielone przekładkami dystansującymi (3), wyznaczającymi odległość międzymembranową, a tym samym grubość komór diluatu (4) i koncentratu (5). Elektrodializer wyposażony jest w króćce: wlotowy diluatu (6), wylotowy diluatu (7), wlotowy koncentratu (9), wylotowy koncentratu (8), wlotowy katolitu (10), wylotowy katolitu (11), wlotowy anolitu (12), wylotowy anolitu (13). Elektrodializer o długości 91 cm i efektywnej długości membrany (2, 3) wynoszącej 76 cm, w którym odległość międzymembranową, czyli grubość komór diluatu (4) i koncentratu (5), wynosi po 0,35 mm, zasilany jest przeciwprądowo wodą zasoloną. W komorach diluatu (4) początkowa liniowa prędkość przepływu wynosi 4,0 cm/s, a w komorach koncentratu (5) 1,3 cm/s. Uzysk diluatu wynosi 75,5%. Ciśnienie na wlocie diluatu (6) ma wartość 40 kPa, a na wylocie (7) 4 kPa, czyli spadek ciśnienia w komorach diluatu (4) wynosi 36 kPa, natomiast ciśnienie na wlocie koncentratu (9) wynosi 14 kPa, a na wylocie 2 kPa, czyli spadek ciśnienia wynosi 12 kPa. Różnica ciśnienia między komorami diluatu (4) i koncentratu (5) wynosi, na wlocie diluatu (6), 38 kPa co grozi wybrzuszaniem membran i przeciekami. W celu zminimalizowania różnicy ciśnienia między komorami diluatu (4) i koncentratu (5) dokonuje się dławienia wypływu koncentratu zaworem (14) tak, aby ciśnienie na jego wylocie (8) wynosiło 16 kPa co sprawia, że ciśnienie na jego wlocie (8) wynosi 28 kPa. Dzięki dławieniu wypływu, a tym samym regulacji wartości ciśnienia w komorach koncentratu (5), różnica ciśnienia między komorami diluatu (4) i koncentratu (5) nie przekracza w żadnym punkcie wartości 24 kPa.

Przykład 3

Elektrodializer przedstawiony na Fig. 3, ma długość 91 cm i efektywną długość membrany wynoszącej 76 cm, przy czym odległość międzymembranową, czyli grubość komór diluatu (4) i koncentratu (5), wynosi po 0,23 mm, zasilany jest wodą morską przeciwprądowo. W komorach diluatu (4) początkowa liniowa prędkość przepływu wynosi 1,0 cm/s, a w komorach koncentratu (5) wynosi 2,0 cm/s. Uzysk diluatu wynosi 30,5%.

Ciśnienie na wlocie diluatu (6) ma wartość 14 kPa a na wylocie (7) 2 kPa, czyli spadek ciśnienia w komorach diluatu wynosi 12 kPa, natomiast ciśnienie na wlocie koncentratu (9) wynosi 28 kPa, a na wylocie (8) 4 kPa, czyli spadek ciśnienia wynosi 24 kPa. Różnica ciśnienia między komorami diluatu (4) i koncentratu (5) wynosi, na wlocie koncentratu (9), 26 kPa. W celu zminimalizowania różnicy ciśnienia między komorami diluatu (4) i koncentratu (5) dokonuje się dławienia zaworem (14) wypływu diluatu (7) tak, aby ciśnienie na wylocie diluatu (7) wynosiło 10 kPa, co sprawia, że ciśnienie

na jego wlocie diluatu (6) wynosi 22 kPa. Dzięki dławieniu wypływu, a tym samym regulacji wartości ciśnienia w komorach diluatu, różnica ciśnienia między komorami diluatu (4) i koncentratu (5) nie przekracza w żadnym punkcie wartości 18 kPa.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób prowadzenia procesu elektrodializy lub elektrodializy odwracalnej lub elektrodializy odwrotnej lub innych jej odmian w elektrodializerze zasilanym współprądowo z zastosowaniem przekładek dystansujących w komorach diluatu (4) i koncentratu (5) o grubości w zakresie 0,15–1,2 mm, pracującym przy różnym natężeniu przepływu diluatu i koncentratu, a tym samym przy różnych wartościach liniowej prędkości przepływu, która w komorach diluatu (4) wynosi od 0,6 do 15,0 cm/s, a w komorach koncentratu (5) wynosi od 0,20 do 8,0 cm/s, zasilanym współprądowo, **znamienny tym**, że dokonuje się dławienia zaworem (**14**) wypływu koncentratu, utrzymując ciśnienie na wylocie koncentratu (**9**) w zakresie 5–40 kPa, i wynoszące 0,3–0,7 wartości ciśnienia na wlocie do komór diluatu (**6**) w zakresie 10–150 kPa.
2. Sposób prowadzenia procesu elektrodializy lub elektrodializy odwracalnej lub elektrodializy odwrotnej lub innych jej odmian w elektrodializerze zasilanym przeciwprądowo z zastosowaniem przekładek dystansujących w komorach diluatu (4) i koncentratu (5) o grubości w zakresie 0,15–1,2 mm, pracującym przy różnym natężeniu przepływu diluatu i koncentratu, a tym samym przy różnych wartościach liniowej prędkości przepływu, która w komorach diluatu (4) wynosi od 0,6 do 15,0 cm/s, a w komorach koncentratu (5) wynosi od 0,20 do 8,0 cm/s, zasilanym przeciwprądowo, **znamienny tym**, że dokonuje się dławienia zaworem (**14**) wypływu koncentratu, utrzymując ciśnienie na wylocie koncentratu (**8**) w zakresie 5–40 kPa, i wynoszące 0,3–0,7 wartości ciśnienia na wlocie do komór diluatu (**6**) w zakresie 10–150 kPa.
3. Sposób prowadzenia procesu elektrodializy lub elektrodializy odwracalnej lub elektrodializy odwrotnej lub innych jej odmian w elektrodializerze z zastosowaniem przekładek dystansujących w komorach diluatu i koncentratu o grubości w zakresie 0,15–1,2 mm, pracującym przy różnym natężeniu przepływu diluatu i koncentratu, a tym samym przy różnych wartościach liniowej prędkości przepływu w komorach diluatu (4) wynosi od 0,2 do 8,0 cm/s, a w komorach koncentraty (5) wynosi od 0,60 do 15,0 cm/s, **znamienny tym**, że dokonuje się dławienia zaworem (**14**) wypływu diluatu, utrzymując ciśnienie na wylocie diluatu (**7**) w zakresie 5–40 kPa, i wynoszące 0,3–0,7 wartości ciśnienia na wlocie do komór koncentratu (**8**) w zakresie 10–150 kPa.

Rysunki

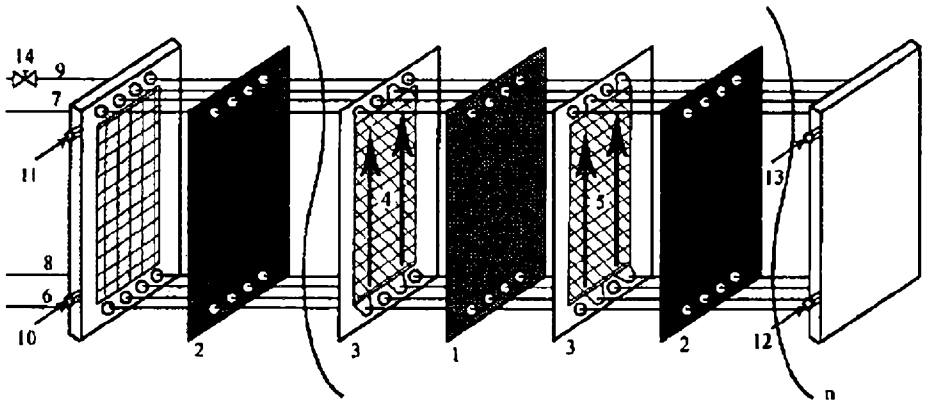


Fig. 1

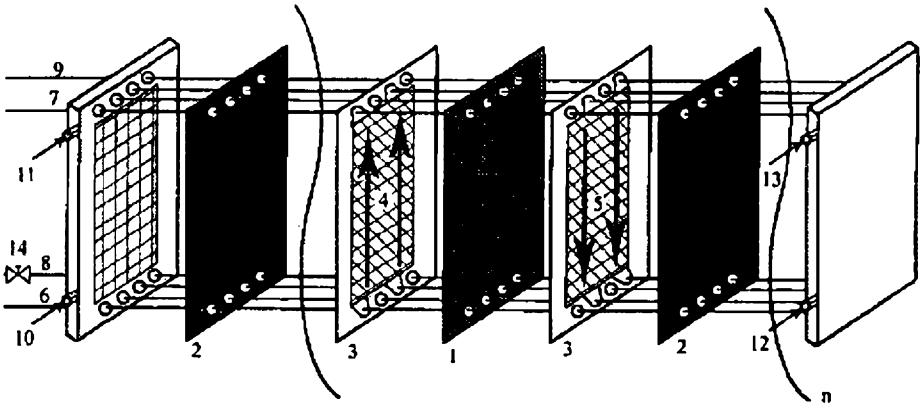


Fig. 2

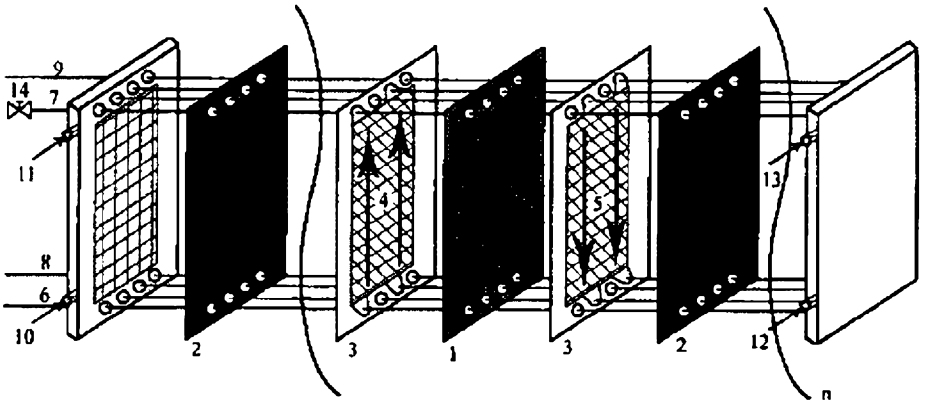


Fig. 3