

Έναρξη κρυστάλλωσης του ανθρακικού ασβεστίου σε μεμβράνες αφαλάτωσης : Πειραματική και θεωρητική μελέτη της κατά μέτωπο διήθησης με ανάδευση

Σ.Θ. Μητρούλη^{1,2}, Μ. Κώστογλου^{2,1}, Α.Ι. Καράμπελας¹, Α. Καρανάσιου¹

¹ Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων (ΙΔΕΠ) – Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ), Θέρμη – Θεσσαλονίκη

² Τμήμα Χημείας, Τομέας Χημικής Τεχνολογίας, Α.Π.Θ.

Λέξεις κλειδιά: έναρξη κρυστάλλωσης, μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης, κελί διήθησης υψηλής πίεσης

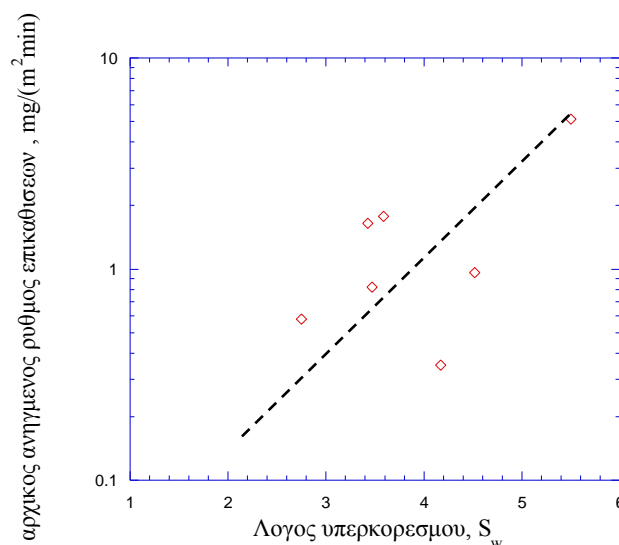
ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι επικαθίσεις δυσδιάλυτων κρυσταλλικών αλάτων (συνήθως CaCO_3 , CaSO_4 , BaSO_4) πάνω στις μεμβράνες κατά την αφαλάτωση υφάλμυρου και θαλασσινού νερού αποτελεί ένα από τα σοβαρότερα προβλήματα των σχετικών μονάδων, επειδή περιορίζουν το βαθμό ανάκτησης καθαρού νερού [1], ενώ η απομάκρυνσή τους με χημικά μέσα συνεπάγεται φθορά των μεμβρανών. Ο προσδιορισμός των συνθηκών που οδηγούν στην έναρξη των φαινομένων κρυστάλλωσης πάνω στις μεμβράνες, εξαιτίας του υπερκορεσμού των δυσδιάλυτων αλάτων, είναι μεγάλης σημασίας για το σχεδιασμό και τη λειτουργία των μονάδων αφαλάτωσης επειδή κατ' αυτό τον τρόπο ουσιαστικά καθορίζεται η μέγιστη δυνατή ανάκτηση καθαρού νερού [2]. Συνήθως ο έλεγχος των επικαθίσεων γίνεται με τη χρήση οργανικών ενώσεων (αντικαθαλατωτικών), οπότε η δυνατότητα πρόβλεψης της έναρξης της κρυστάλλωσης είναι επίσης καθοριστική για τη βέλτιστη χρήση των αντικαθαλατωτικών ώστε να αποφεύγεται η κρυστάλλωση των δυσδιάλυτων αλάτων, με τη μικρότερη δυνατή περιβαλλοντική και οικονομική επιβάρυνση. Η μελέτη και πρόβλεψη της έναρξης των επικαθίσεων δυσχεραίνεται [3] λόγω των περίπλοκων φυσικο-χημικών αλληλεπιδράσεων που χωρούν κατά την αφαλάτωση του νερού κοντά στην επιφάνεια των ημιπερατών μεμβρανών, μέσα στα στενά κανάλια των στοιχείων μεμβρανών όπου το πεδίο ροής είναι επίσης περίπλοκο [2,3]. Το παρόν πρόβλημα είναι πιο περίπλοκο από εκείνο της πυρηνογένεσης/κρυστάλλωσης υπερκορεσμένων διαλυμάτων πάνω σε μη περατές πολυμερικές επιφάνειες (π.χ. [4]). Για τη συστηματική μελέτη και κατανόηση του προβλήματος, χρησιμοποιούνται ειδικά κελιά, με κατά μέτωπο διήθηση διαμέσου μεμβράνης, όπου τα πειράματα είναι ευχερέστερα και οι συνθήκες καλά ελεγχόμενες.

Η εργασία αυτή αποσκοπεί στον καθορισμό αξιόπιστων κριτηρίων για την πρόβλεψη της έναρξης της κρυστάλλωσης σε μεμβράνες αφαλάτωσης. Τα πειράματα έγιναν στα προαναφερόμενα κελιά υψηλής πίεσης με κατά μέτωπο διήθηση και ανάδευση του ρευστού. Η μελέτη της έναρξης κρυστάλλωσης βασίστηκε στην παρατήρηση, μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), των μεμβρανών μετά τα πειράματα αφαλάτωσης μικρής διάρκειας (30-90 λεπτών), σε σχετικά μικρούς αρχικούς υπερκορεσμούς ($S=1-4$), με σκοπό τον ποσοτικό προσδιορισμό των αναπτυσσόμενων κρυστάλλων (κατανομή μεγέθους και επιφανειακή πυκνότητα κρυστάλλων). Παράλληλα, μελετήθηκε θεωρητικά η χρονική και χωρική εξέλιξη του φαινομένου για την ερμηνεία των δεδομένων αυτών. Τα κύρια αποτελέσματα της εργασίας αυτής συνοψίζονται ως εξής [5]:

- Τα δεδομένα από τις κατανομές μεγέθους σωματιδίων στα διαλύματα τροφοδοσίας και συμπυκνωμάτων καθώς και στις μεμβράνες αφαλάτωσης δείχνουν ότι οι κρύσταλλοι του ανθρακικού ασβεστίου είτε σχηματίστηκαν (ως πυρήνες) πάνω στην επιφάνεια της μεμβράνης (και ακολούθως μεγάλωσαν σε μέγεθος λόγω του τοπικού υπερκορεσμού) είτε προήλθαν από πολύ μικρά σωματίδια που προϋπήρχαν σε μικρή συγκέντρωση στο διάλυμα τροφοδοσίας, εναποτέθηκαν στην επιφάνεια της μεμβράνης και επίσης μεγάλωσαν με το χρόνο.
- Το αυξανόμενο μέγεθος των σωματιδίων στην επιφάνεια, μετρούμενο σε διαφορετικούς χρόνους (π.χ. 30 και 60 λεπτά) από την έναρξη του πειράματος, δείχνει ότι ο χρόνος «επώασης» (induction period) του φαινομένου είναι πρακτικά μηδενικός.

- Οι κρύσταλλοι του ανθρακικού ασβεστίου που παρατηρήθηκαν στην επιφάνεια των μεμβρανών ήταν διαφόρων μορφών: τυπικοί κρύσταλλοι ασβεστίτη ρομβοεδρικής δομής (επίσης ατελείς και πολυ-επίεδοι [staircase-like] κρύσταλλοι σε κάποιες περιπτώσεις) καθώς επίσης και σφαιρικοί ή άλλης μορφής κρύσταλλοι βατερίτη (που παρατηρήθηκαν σε υψηλότερους λόγους υπερκορεσμού) καθώς και συσσωματώματα αυτών.
- Τα δεδομένα για τον αρχικό ανηγμένο ρυθμό επικαθίσεων του CaCO_3 (Σχήμα 1), (που είναι παράμετρος θεωρητικής και πρακτικής σημασίας), δείχνουν μια αρκετά ισχυρή εξάρτηση από το λόγο υπερκορεσμού στην επιφάνεια της μεμβράνης S_w , παρά τη σημαντική διασπορά τους.
- Οι αυξημένες τοπικές ταχύτητες ροής και διατμητικών τάσεων κοντά στη μεμβράνη, λόγω αυξημένου ρυθμού ανάδευσης, επηρεάζουν σημαντικά την ανάπτυξη των κρυστάλλων. Μεγαλύτεροι κρύσταλλοι (και ρυθμοί επικαθίσεων) παρατηρούνται στα πειράματα με μικρότερο ρυθμό ανάδευσης, όταν όλες οι άλλες συνθήκες είναι οι ίδιες. Δεν εμφανίζεται όμως σημαντική συσχέτιση του ρυθμού ανάδευσης με την πυκνότητα των σωματιδίων.
- Τα αποτελέσματα της θεωρητικής ανάλυσης (που βασίζεται στην κλασική θεωρία πυρηνογένεσης/ανάπτυξης κρυστάλλων), αναφορικά με την εξάρτηση του μεγέθους και της επιφανειακής πυκνότητας των σωματιδίων από το λόγο υπερκορεσμού, βρίσκονται σε ασυμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα, ενδεικτικό ότι πιθανώς ένας μη κλασικός μηχανισμός πυρηνογένεσης/ ανάπτυξης επικρατεί στο υπό μελέτη σύνθετο σύστημα.



Σχήμα 1. Αρχικός ανηγμένος ρυθμός επικαθίσεων [$\text{mg CaCO}_3/(\text{m}^2 \cdot \text{min})$] ως προς το λόγο υπερκορεσμού στην επιφάνεια της μεμβράνης S_w . Ρυθμός ανάδευσης: 250 rpm.

Αναφορές

- [1] G. Greenberg, D. Hasson, R. Semiat, Limits of RO recovery imposed by calcium phosphate precipitation, *Desalination*, 183 (2005) 273–288.
- [2] S. Mitrouli, A.J. Karabelas, A. Karanasiou, M. Kostoglou, Incipient calcium carbonate scaling of desalination membranes in narrow channels with spacers—Experimental insights, *J. Membr. Sci.* 425–426 (2013) 48–57.
- [3] M. Kostoglou, A.J. Karabelas, Modeling scale formation in flat-sheet membrane modules during water desalination, *AIChE J.* 59(8) (2013) 2917–2927.
- [4] E. Dalas, P.G. Klepetsanis, P.G. Koutsoukos, Calcium carbonate deposition on cellulose, *J. Colloid Interface Sci.* 224(1) (2000) 56–62.
- [5] S.T. Mitrouli, M. Kostoglou, A.J. Karabelas, A. Karanasiou, Incipient crystallization of calcium carbonate on desalination membranes: dead-end filtration with agitation, *Desalination and Water Treatment*, doi: 10.1080/19443994.2014.990931.