



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΔΙΑΤΑΞΗΣ
ΧΩΡΗΤΙΚΟΥ ΑΠΙΟΝΙΣΜΟΥ ΚΑΙ
ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΚΛΙΜΑΚΩΣΗΣ ΓΙΑ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΠΟΣΤΟΛΙΔΗ ΒΑΣΙΛΕΙΟΥ

Διπλωματούχου Μηχανικού Σ.Ν.Δ.

ΣΥΝΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Κ. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Λ. ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2021



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΔΙΑΤΑΞΗΣ
ΧΩΡΗΤΙΚΟΥ ΑΠΙΟΝΙΣΜΟΥ ΚΑΙ
ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΚΛΙΜΑΚΩΣΗΣ ΓΙΑ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΠΟΣΤΟΛΙΔΗ ΒΑΣΙΛΕΙΟΥ

Διπλωματούχου Μηχανικού Σ.Ν.Δ.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Κ. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Λ. ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Α. ΚΥΡΙΤΣΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2021

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο πλαίσιο των μεταπτυχιακών σπουδών που συμμετείχα στο ΔΠΜΣ «Επιστήμη και τεχνολογία υλικών» και αποτέλεσε μία προσπάθεια πολύπλευρης προσέγγισης της τεχνολογίας του χωρητικού απιονισμού, όπου εξετάστηκε η προοπτική κλιμάκωσης του για βιομηχανική παραγωγή αφαλατωμένου νερού. Αρχικά έγινε μία παρουσίαση δεδομένων των πόρων του νερού συνοδευόμενη από μία περιγραφή των εμπορικά διαδεδομένων σύγχρονων μεθόδων αφαλάτωσης και την ενεργειακή απόδοσή τους και παρουσιάστηκαν οι λόγοι για τους οποίους ο χωρητικός απιονισμός αποτελεί αντικείμενο αυξανόμενου ενδιαφέροντος προς μελέτη και εξέλιξη. Εν συνεχεία, ακολούθησε μία σύντομη ιστορική αναδρομή και περιγραφή του μηχανισμού λειτουργίας του χωρητικού απιονισμού. Στο πλαίσιο ολοκληρωμένης κατανόησης των μηχανισμών λειτουργίας έγινε μία αναλυτική παρουσίαση των υλικών κατασκευής, των γεωμετριών, των διαφορετικών τεχνολογιών και αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στα κελιά χωρητικού απιονισμού. Παρατέθηκαν οι κύριες θεωρίες που περιγράφουν το βασικό φαινόμενο των ηλεκτρικών διποστιβάδων – EDLs στο οποίο βασίζεται ο χωρητικός απιονισμός και κατασκευάστηκε ένα απλοποιημένο δυναμικό μοντέλο κελιού για την περιγραφή ενός batch-mode πειράματος με εφαρμογή της κυρίαρχης θεωρίας modified Donnan. Ακολούθησε η περιγραφή των φαινομένων μεταφοράς μάζας σε κελιά χωρητικού απιονισμού και έγινε ανάλυση των μηχανισμών μεταφοράς μάζας που διέπουν την μεταφορά των ιόντων σε ένα πρότυπο κελί. Επιπλέον, εκτελέστηκαν προσομοιώσεις ρευστομηχανικής λειτουργίας για ποικίλες γεωμετρίες κελιών χωρητικού απιονισμού με χρήση του υπολογιστικού εργαλείου COMSOL Multiphysics®. Εκεί εξετάστηκε η επίδραση των ρευστομηχανικών συνθηκών που αναπτύσσονται σε αυτά και η επίδρασή τους στον ενεργό όγκο του κελιού με γνώμονα την βελτιστοποίηση των ρεολογικών χαρακτηριστικών λειτουργίας του. Επιπροσθέτως, έγινε μία ολοκληρωμένη προτυποποίηση αξιολόγησης απόδοσης λειτουργίας κελιού χωρητικού απιονισμού μέσω προγράμματος εντολών που κατασκευάστηκε εξ' ολοκλήρου σε προγραμματιστικό περιβάλλον Python.

Abstract

The current thesis elaborated in the context of postgraduate studies participated in IPP “Materials science and technology” and was an attempt at a multifaceted approach to capacitive deionization technology, where the prospect of scaling it up for industrial desalinated water production was examined. Initially, a presentation of water resources data was made, accompanied by a description of the commercially widespread modern desalination methods, their energy efficiency, and the reasons why capacitive deionization is the subject of increasing interest for study and development were presented. This was followed by a brief historical review and description of the mechanism of operation of capacitive deionization. In the context of a comprehensive understanding of the operating mechanisms, a detailed presentation of the construction materials, the geometries, the different technologies and the reactions in the capacitive deionization cells was made. The main theories describing the basic phenomenon of electric double layers - EDLs on which capacitive deionization is based were presented and a simplified dynamic cell model was constructed to describe a batch-mode experiment using the modified Donnan theory. This was followed by a description of the mass transfer phenomena in capacitive deionization cells and an analysis of the mass transfer mechanisms governing ion transport in a standard cell. In addition, fluid mechanics simulations were performed for various capacitive deionization cell geometries using the COMSOL Multiphysics® computer tool. There, the effect of the fluid mechanics conditions developed and their effect on the active volume of the cell was examined in order to optimize their rheological operating characteristics. In addition, a complete standardization of performance evaluation of capacitive deionization cell function was performed through a command program built entirely in Python programming environment.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	3
Abstract	4
Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή.....	4
1.1. Το νερό	5
1.1.1. Ποσοστά	5
1.1.2. Αλμυρό νερό.....	5
1.2. Ο χωρητικός απιονισμός ως μέθοδος αφαλάτωσης.....	6
1.3. Τεχνολογίες αφαλάτωσης.....	7
1.3.1. Απόσταξη (Distillation).....	7
1.3.2. Ενεργειακή κατανάλωση της Απόσταξης (Distillation).....	9
1.3.3. Αντίστροφη Ωσμωση (Reverse Osmosis)	9
1.3.4. Ενεργειακή κατανάλωση της Αντίστροφης Ωσμωσης.....	9
1.3.5. Ηλεκτροδιάλυση.....	11
1.3.6. Ενεργειακή κατανάλωση της Ηλεκτροδιάλυσης.....	12
Κεφάλαιο 2. Χωρητικός απιονισμός - Capacitive deionization (CDI).....	13
2.1. Εισαγωγή	13
2.2. Ιστορική αναδρομή.....	13
2.3. Περιγραφή λειτουργίας	15
2.4. Κύκλοι προσρόφησης - εκρόφησης.....	15
2.5. Πειραματικές προσεγγίσεις στην λειτουργία και τις δοκιμές του χωρητικού απιονισμού (CDI)	16
Κεφάλαιο 3. Κελιά με χωρητικά ηλεκτρόδια.....	18
3.1. Flow-by χωρητικός απιονισμός και χωρητικός απιονισμός μεμβράνης (MCDI).....	18
3.1.1. Υλικά κατασκευής.....	18
3.1.2. Μεμβράνες.....	20
3.1.3. Εφαρμογές CDI - MCDI	21
3.1.4. Τρόπος λειτουργίας	22
3.1.5. Φαρανταϊκές αντιδράσεις	25
3.2. Γεωμετρίες κελιών CDI.....	27
3.2.1. Γεωμετρία Flow-by CDI.....	27
3.2.2. Γεωμετρία Flow-through CDI.....	27
3.2.3. Χωρητικός απιονισμός μεμβράνης (MCDI).....	29
3.2.4. Ανεστραμμένος χωρητικός απιονισμός - Inverted CDI	29
3.2.5. Χωρητικός απιονισμός με ρευστά ηλεκτρόδια (Flow CDI - FCDI).....	30

3.2.6. Υβριδικός χωρητικός απιονισμός (Hybrid CDI - HCDI), Μπαταρία αφαλάτωσης (Desalination Battery), Αφαλάτωση με παρεμβολή κατιόντων (Cation intercalation desalination - CID)	30
Κεφάλαιο 4. Θεωρία ιοντικής προσρόφησης στο CDI - Ηλεκτρικές Διπλοστιβάδες (Electrical Double Layers - EDLs)	33
4.1. Εισαγωγή	33
4.1.1. Η θεωρία Gouy–Charman–Stern για τις μη επικαλυπτόμενες ηλεκτρικές διπλοστιβάδες EDLs.....	36
4.1.2. Η θεωρία Modified Donnan για πλήρως επικαλυπτόμενες EDLs.....	41
4.2. Απλοποιημένο δυναμικό μοντέλο κελιού CDI για την περιγραφή ενός batch-mode πειράματος.....	43
4.2.1. Αποτελέσματα απλοποιημένου μοντέλου mD – Συμπεράσματα	46
Κεφάλαιο 5. Φαινόμενα μεταφοράς μάζας και η επίδρασή τους στον χωρητικό απιονισμό .	54
5.1. Περιγραφή και χαρακτηρισμός των μηχανισμών μεταφοράς μάζας σε κελιά CDI	54
5.2. Παράγοντες σύγκρισης των επιμέρους μηχανισμών μεταφοράς μάζας στο CDI	56
5.3. Πρακτική εφαρμογή υπολογισμού των αδιάστατων αριθμών χαρακτηρισμού φαινομένων μεταφοράς	59
Κεφάλαιο 6. Προσομοιώσεις ρευστομηχανικής λειτουργίας κελιών χωρητικού απιονισμού CDI με χρήση Comsol.....	62
6.1. Ορισμός συνθηκών συνοριακών προσομοιώσεων κελιών CDI	62
6.2. Επίδραση της ροής - Στρωτή και Τυρβώδης ροή	64
6.3. Προσομοιώσεις ρευστομηχανικής λειτουργίας κελιών χωρητικού απιονισμού CDI με χρήση COMSOL	65
Κεφάλαιο 7. Προτυποποίηση αξιολόγησης απόδοσης λειτουργίας κελιού CDI.....	75
7.1 Μεγέθη αξιολόγησης – προτυποποίηση αξιολόγησης εφαρμογών CDI	75
7.2 Προτυποποίηση αξιολόγησης απόδοσης λειτουργίας κελιού CDI με χρήση Python... ..	78
Συμπεράσματα.....	79
Παράρτημα.....	83
Βιβλιογραφία.....	89
Βιογραφικό.....	101

Αξιολόγηση απόδοσης διάταξης χωρητικού απιονισμού και προοπτικές κλιμάκωσης για βιομηχανική εφαρμογή

Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή

Σημαντική προσπάθεια τα τελευταία χρόνια διαπιστώνεται στην ανάπτυξη μεθόδων για των προστασία των πόρων και του περιβάλλοντος από τα παραπροϊόντα της ανθρωπογενούς δραστηριότητας, ιδίως της βιομηχανικής παραγωγής και γεωργικής δραστηριότητας (διαχείριση αποβλήτων, απορριπτόμενου νερού και αέριων εκπομπών).

Η διαθεσιμότητα οικονομικά προσβάσιμου καθαρού νερού αποτελεί μία από τις βασικότερες τεχνολογικο-κοινωνικές προκλήσεις του αιώνα. Η πρόσβαση σε καθαρό νερό αποτελεί βασικό ανθρώπινο δικαίωμα από τα Ηνωμένα Έθνη [1], ενώ παραμένει μη διαθέσιμο σε έναν στους επτά ανθρώπους παγκοσμίως. Ως συνέπεια, έχει παρουσιαστεί τεράστιο ενδιαφέρον στην ανάπτυξη οικονομικά ελκυστικών μεθόδων αφαλάτωσης. Με την πάροδο του χρόνου ποικίλες μέθοδοι αφαλάτωσης έχουν αναπτυχθεί μεταξύ των οποίων η απόσταξη (Distillation), η αντίστροφη όσμωση (Reverse Osmosis), η ηλεκτροδιάλυση (Electrodialysis) και ο χωρητικός απιονισμός (Capacitive Deionization), να αποτελούν τις πιο διαδεδομένες. Βασικός στόχος παραμένει η ανάπτυξη αυτών των μεθόδων ώστε να καταστούν περισσότερο ενεργειακά αποδοτικές και συμφέρουσες τόσο για την αφαλάτωση θαλάσσιου όσο και υφάλμυρου νερού.

Με την πλειοψηφία της έρευνας σε πορώδη ηλεκτρόδια άνθρακα να έχει αφοσιωθεί στην χωρητική αποθήκευση ενέργειας, ο χωρητικός απιονισμός (Capacitive Deionization) είχε παραλειφθεί για αρκετό καιρό. Παρόλα αυτά μετά το 1970 αναδείχθηκε σταδιακά σε μία στιβαρή, ενεργειακά και οικονομικά αποδοτική τεχνολογία αφαλάτωσης νερού χαμηλής ή μέτριας αλατότητας. Η ενεργειακή αποδοτικότητα του χωρητικού απιονισμού για νερό με συγκέντρωση κάτω των 10 g/L βασίζεται στο γεγονός ότι απομακρύνονται τα ιόντα άλατος που αποτελούν το συστατικό σε μειονότητα στο μίγμα. Επιπλέον, η ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την αναγέννηση των ηλεκτροδίων (απελευθέρωση ιόντων ή εκφόρτιση ηλεκτροδίων) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την φόρτιση ενός γειτονικού κελιού που λειτουργεί στο στάδιο της προσρόφησης, και κατά αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται ανάκτηση μεγάλου μέρους της ενέργειας που σε άλλες μεθόδους απορρίπτεται ως απώλειες.

Όπως θα αναλυθεί και στην συνέχεια, η διεργασία του χωρητικού απιονισμού αποτελείται από δύο βήματα. Το πρώτο είναι η ηλεκτρορόφηση των ιόντων (φόρτιση) όπου επιτυγχάνεται ο καθαρισμός του νερού όπου τα ιόντα ακινητοποιούνται πάνω στα πορώδη ζεύγη ηλεκτροδίων. Στο επόμενο βήμα τα ιόντα εκροφόνται από τα ηλεκτρόδια (αποφόρτιση), και επομένως τα ηλεκτρόδια αναγεννιούνται.

Στην συγκεκριμένη εργασία πραγματοποιήθηκε μία προσέγγιση από ποικίλες πλευρές των τεχνολογιών χωρητικού απιονισμού. Μέσω της χρήσης υπολογιστικών εργαλείων με σημείο αναφοράς πειραματικά αποτελέσματα, έγινε η αξιολόγηση απόδοσης διατάξεων χωρητικού απιονισμού, αποσκοπώντας στον έλεγχο των προοπτικών κλιμάκωσης της συγκεκριμένης τεχνολογίας για βιομηχανική εφαρμογή.

1.1. Το νερό

1.1.1. Ποσοστά

Το συνολικό απόθεμα νερού επί του πλανήτη υπολογίζεται στα 1,4 γίγα-κυβικά (1). Παρόλα αυτά το 97,5% δεν είναι κατάλληλο για κατανάλωση λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς του σε διαλυμένα άλατα καθιστώντας το υπόλοιπο 2,5% σαν κατάλληλο προς κατανάλωση, κατονομασία «πόσιμο» (2), (3). Εξ' αυτού μόλις το 0,26% εκ του συνολικού αποθέματος πόσιμο είναι προσβάσιμο στον άνθρωπο, συμπεριλαμβάνοντας τον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα, τις λίμνες τα ποτάμια και τις πηγές γλυκού νερού.

Το νερό βρίσκεται ανισομερώς κατανεμημένος στον πλανήτη, καθώς 2.1 δισεκατομμύρια άνθρωποι ζουν χωρίς ασφαλές νερό στο σπίτι. Το 2015 περίπου 844 εκατομμύρια άνθρωποι δεν είχαν πρόσβαση σε ασφαλείς υπηρεσίες πόσιμο νερού και μόνο το 39% του παγκόσμιου πληθυσμού διέθετε σταθερές υπηρεσίες καθαρισμού (4). Περίπου 159 εκατομμύρια άνθρωποι συλλέγουν το πόσιμο νερό τους από επιφανειακά ύδατα, όπως λίμνες και ποτάμια. Περίπου 4 δισεκατομμύρια άνθρωποι – σχεδόν τα δύο τρίτα του παγκόσμιου πληθυσμού – βιώνουν έντονα την έλλειψη νερού για τουλάχιστον ένα μήνα του έτους. Υπολογίζεται πως 700 εκατομμύρια άνθρωποι θα μπορούσαν να μεταναστεύσουν λόγω έντονης λειψυδρίας έως το 2025 (4) (1).

Η αύξηση του πληθυσμού έχει οδηγήσει σε αύξηση της παγκόσμιας ανάγκης για πόσιμο νερό κατά έξι φορές από το 1900 μέχρι το 1995, υπερδιπλάσια συγκριτικά με την αντίστοιχη πληθυσμιακή (5). Από το 1995 η τάση αυτή έχει επιταχυνθεί λόγω της συνεχούς αύξησης της κατανάλωσης νερού σε αναπτυσσόμενες οικονομίες και την ταυτόχρονη μείωση στην διαθεσιμότητα πόσιμο νερού. Οι ταυτόχρονες περιβαλλοντικές μεταβολές και η υποβάθμιση των υδάτινων πόρων επιβαρύνουν την επαρκή διαθεσιμότητα πόσιμο νερού στις κοινωνικές δομές (1).

Η έλλειψη πρόσβασης σε πόσιμο νερό και σε εγκαταστάσεις διαχείρισης απορρέοντος νερού, αποτελούν σημαντική πηγή ασθενειών και εμπόδιο στη βιώσιμη ανάπτυξη για ένα μεγάλο μέρος του παγκόσμιου πληθυσμού (6) (7). Πολλές αναπτυσσόμενες χώρες υφίστανται ταχεία εκβιομηχάνιση χωρίς την ταυτόχρονη ανάπτυξη συστημάτων κατάλληλης διαχείρισης λυμάτων, και πλέον έρχονται αντιμέτωπες με αυξανόμενα προβλήματα ρύπανσης των υδάτινων πόρων τους (8).

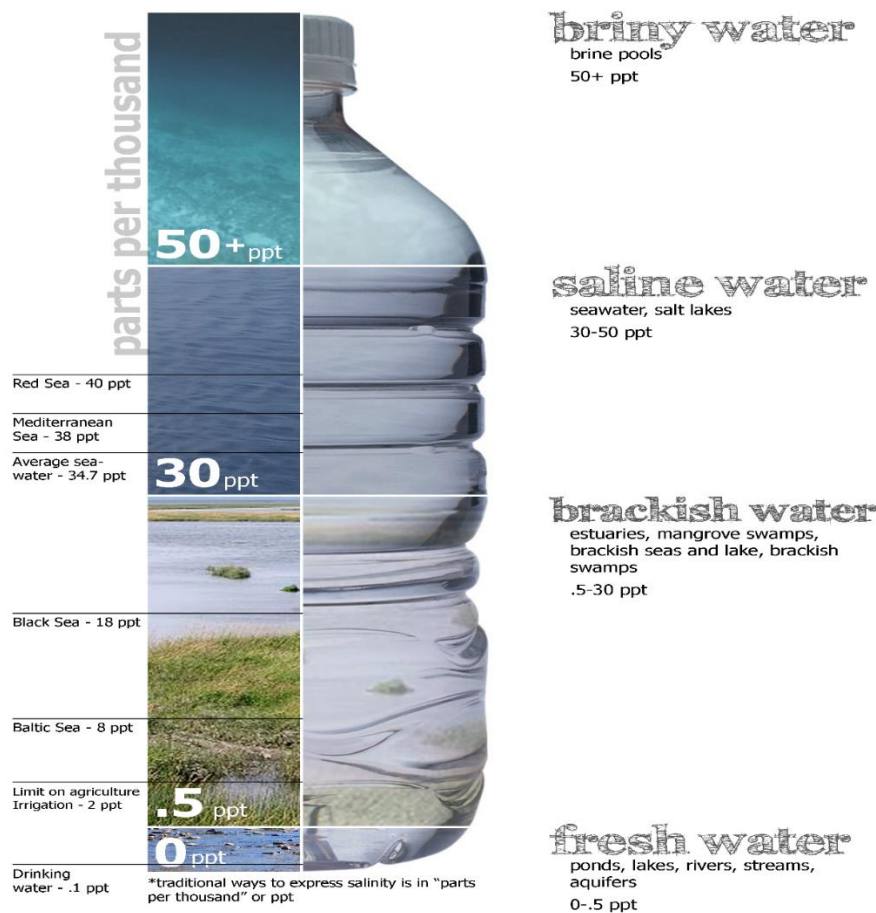
Είναι σημαντική η βιώσιμη παροχή καθαρών υδάτινων πόρων σε όλες τις οικονομίες ανεξάρτητα από το μέγεθός τους. Από οικονομικής άποψης το νερό παίζει ένα σημαντικό ρόλο στην παγκόσμια οικονομία, καθώς εμπλέκεται άμεσα με την παραγωγική διαδικασία αφού λειτουργεί ως ένας διαλύτης για μια ευρεία ποικιλία χημικών ουσιών αποτελώντας βασικό συστατικό σε πολυάριθμα προϊόντα (9) αλλά και έμμεσα αφού χρησιμοποιείται από πολλούς τομείς της βιομηχανίας ως μέσο διεργασιών (ψύξη βιομηχανικών εγκαταστάσεων, απόπλυση κ.τ.λ.) (10).

Το 70% του γλυκού νερού που χρησιμοποιείται από τους ανθρώπους πηγαίνει στην αγροτική παραγωγή. Η μετάβαση στα βιοκαύσιμα μπορεί να προσθέσει περαιτέρω σημαντικές απαιτήσεις για νερό για άρδευση καλλιεργειών, παραγωγή και διύλιση προϊόντων (11).

1.1.2. Αλμυρό νερό

Το αλμυρό νερό είναι το νερό που περιέχει υψηλή συγκέντρωση από διαλυμένα άλατα (κυρίως χλωριούχο νάτριο). Το υφάλμυρο νερό εμφανίζεται στο φυσικό περιβάλλον με

μεγαλύτερη αλατότητα από το γλυκό νερό, αλλά όχι τόσο όσο το θαλασσινό νερό. Η αλατότητα εκφράζεται συνήθως σε μέρη ανά χιλιάδα (parts per thousand-ppt). Σύμφωνα με την Γεωλογική υπηρεσία ερευνών των ΗΠΑ το νερό κατηγοριοποιείται σε κατηγορίες αναλόγως αλατότητας. Το πόσιμο (αλατότητα μικρότερη των 0,5 ppt), το υφάλμυρο νερό (αλατότητα 0,5-30 ppt), το αλμυρό νερό (αλατότητα από 30-50 ppt) και την άλμη (αλατότητα 50-280 ppt). Το θαλασσινό νερό έχει αλατότητα περί τα 35 ppt που αντιστοιχούν σε 35 gr άλατος ανά ένα λίτρο νερού. Το επίπεδο κορεσμού εξαρτάται από την θερμοκρασία. Συγκεκριμένα στους 20 °C ένα λίτρο νερού μπορεί να διαλύσει περί τα 357 gr άλατος, μίας συγκέντρωσης του 26,3% w/w (12).



Εικόνα 1: Γραφική ανάλυση της αλατότητας του νερού, που ορίζει το γλυκό νερό, το υφάλμυρο νερό, το αλμυρό νερό και την άλμη (13).

1.2. Ο χωρητικός απιονισμός ως μέθοδος αφαλάτωσης

Η ανάπτυξη τεχνολογιών για παραγωγή καθαρού νερού με ασφαλή, φθινό και ενεργειακά αποδοτικό τρόπο θα αποτελέσει μία από τις μεγαλύτερες προκλήσεις στο άμεσο μέλλον και θα απασχολήσει ευρύ φάσμα της επιστημονικής κοινότητας (14) (15) (16).

Λαμβάνοντας υπόψιν την μεγαλύτερη διαθεσιμότητα υφάλμυρου και θαλασσινού νερού συγκριτικά με το πόσιμο αποτελεί ιδιαίτερα ελκυστική λύση η δυνατότητα εκμετάλλευσης αυτών των πόρων για μετατροπή τους σε καθαρό νερό, προκειμένου να αξιοποιηθούν για κατανάλωση, γεωργική και βιομηχανική χρήση (17).

Η εκμετάλλευση των υδάτινων πόρων που υπάρχουν σε αφθονία συχνά απαιτεί υψηλού κόστους και πολυπλοκότητας τεχνολογίες. Ο χωρητικός απιονισμός (Capacitive Deionization

- CDI) έχει αναδειχθεί σε μία στιβαρή και ενεργειακά αποδοτική τεχνολογία για την αφαλάτωση νερού κατά κύριο λόγο με χαμηλή ή μέτρια αλατότητα (18), με δυνατότητα εφαρμογής στην αφαλάτωση θαλάσσιου νερού (19) την αποσκλήρυνση καθώς επίσης για τον καθαρισμό απορριπτόμενων υδάτων από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Η ενεργειακή αποδοτικότητα του χωρητικού απιονισμού για νερό με συγκέντρωση άλατος μικρότερη των 10 g/L οφείλεται στο γεγονός ότι το συστατικό που βρίσκεται σε μειοψηφία στο νερό, αφαιρείται από το μείγμα (ιόντα άλατος). Αντίθετα, άλλες μέθοδοι αφαιρούν την κύρια φάση (μόρια νερού) από το αλατούχο διάλυμα, γεγονός που απαιτεί πολλαπλάσια ενέργεια. Επιπλέον μέρος της ενέργειας που αποδίδεται κατά την αναγέννηση των ηλεκτροδίων μπορεί να ανακτηθεί από κάποιο γειτονικό κελί που λειτουργεί στο στάδιο της ηλεκτρορρόφησης (17).

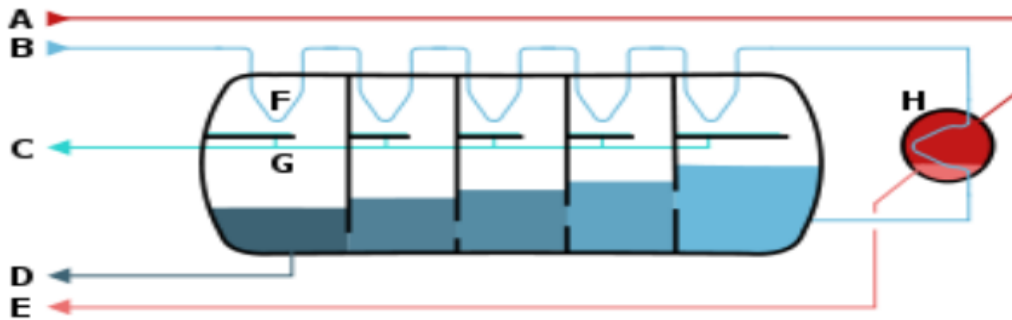
1.3. Τεχνολογίες αφαλάτωσης

Η απομάκρυνση αλάτων από το νερό μπορεί να πραγματοποιηθεί με ποικίλες μεθόδους όπως η απόσταξη (Distillation), η αντίστροφη όσμωση (Reverse Osmosis), η ηλεκτροδιάλυση (Electrodialysis) και ο χωρητικός απιονισμός (Capacitive Deionization) (20).

1.3.1. Απόσταξη (Distillation)

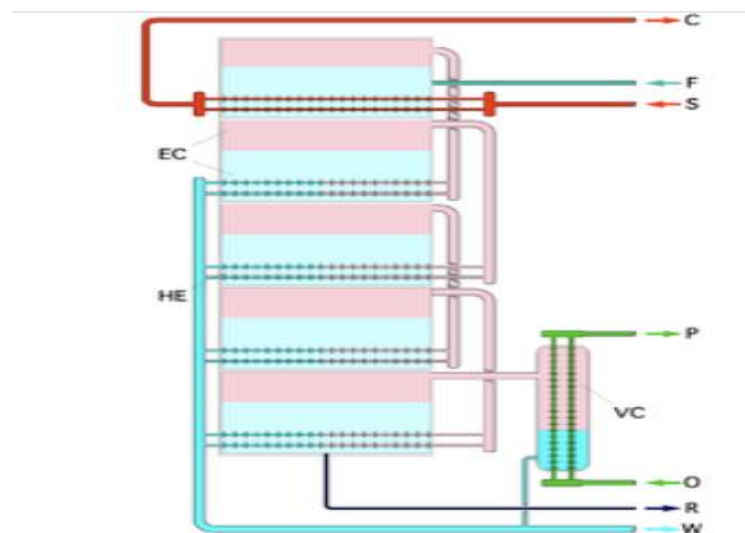
Η απόσταξη αποτελεί την παλαιότερη μέθοδο αφαλάτωσης και καθαρισμού νερού και βασίζεται στην αλλαγή φάσεων του νερού. Το νερό βράζει εντός στήλης και ο ατμός που παράγεται, συλλέγεται και επανυγροποιείται. Ως αποτέλεσμα οι ακαθαρσίες (άλατα, μέταλλα επιβλαβή και μη, μικρόβια κ.α.) μένουν πίσω στην αρχική στήλη κατά την εξάτμιση του νερού. Η εφαρμογή της απαιτεί σημαντική ποσότητα ενέργειας υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες (σημείο ζέσεως νερού 100 °C σε πίεση 1 bar). Το σημείο ζέσεως του νερού μπορεί να μεταβληθεί, μεταβάλλοντας την πίεση του περιβάλλοντος προκειμένου να προκύψει η μέγιστη ποσότητα υδρατμών υπό ελεγχόμενες συνθήκες (21). Μεταξύ των μεθόδων αφαλάτωσης με την τεχνική της απόσταξης ως οι πιο διαδεδομένες συγκαταλέγονται η Πολλαπλών Σταδίων Αφαλάτωση Εξάτμισης (Multi Stage Flash Desalination - MSF) και η Πολλαπλών Επιδράσεων Απόσταξη (Multiple Effect Distillation - MED).

Στην μέθοδο Πολλαπλών Σταδίων Αφαλάτωση Εξάτμισης (MSF), το νερό προς αφαλάτωση διοχετεύεται σε μία σειρά από στάδια (εναλλάκτες αντιρροής) με συνεχώς μειούμενη θερμοκρασία και πίεση. Κατά τη λειτουργία της διάταξης, ψυχρό νερό τροφοδοτείται στην είσοδο το οποίο ρέει, ή αντλείται, μέσω των εναλλακτών θερμότητας στα στάδια και θερμαίνεται. Όταν φτάσει στον θερμαντήρα άλμης το νερό προς αφαλάτωση έχει ήδη σχεδόν τη μέγιστη θερμοκρασία. Στον θερμαντήρα, προστίθεται μια ποσότητα επιπλέον θερμότητας. Μετά τον θερμαντήρα, το νερό ρέει μέσω βαλβίδων πίσω στα στάδια που έχουν πάντα χαμηλότερη πίεση και θερμοκρασία. Καθώς ρέει πίσω στα στάδια, το νερό ονομάζεται πλέον άλμη, και διακρίνεται από το νερό εισόδου. Σε κάθε στάδιο, η θερμοκρασία της άλμης που εισέρχεται είναι πάνω από το σημείο βρασμού στην πίεση του σταδίου, και ένα μικρό μέρος της άλμης μετατρέπεται σε ατμό. Ως αποτέλεσμα η παραγωγή μεγάλης ποσότητας υδρατμών στο σύνολο των σταδίων, ενώ ταυτόχρονα οι διαλυμένες στο νερό ουσίες μένουν πίσω. Εν συνεχεία, οι παραγόμενοι υδρατμοί επανασυμπυκνώνονται καθώς έρχονται σε επαφή με την ψυχρή επιφάνεια εναλλακτών με αποτέλεσμα την παραγωγή απιονισμένου νερού (22).



Εικόνα 2: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης Multi Stage Flash Distillation (MSF). A – εισαγωγή ατμού, B – εισαγωγή θαλασσίου ύδατος, C – εξαγωγή πόσιμου νερού, D – εξαγωγή άλμης, E – εξαγωγή συμπυκνώματος, F – εναλλαγή θερμότητας, G – συλλογή συμπυκνώματος, H – θερμοαντήρας άλμης (23).

Η μέθοδος Πολλαπλών Επιδράσεων Απόσταξη (MED), αποτελείται από πολλαπλά στάδια. Στο πρώτο στάδιο το νερό τροφοδοσίας προς αφαλάτωση ψεκάζεται σε θερμούς σωλήνες στους οποίους ρέει μέσο, θερμαινόμενο από εξωτερική πηγή. Ως αποτέλεσμα μέρος του νερού παροχής εξατμίζεται με αποτέλεσμα την διαχωρισμό του ατμού από τα άλατα που φέρει – παραγωγή απεσταγμένου ατμού. Εν συνεχεία, ο ατμός που σχηματίζεται στο πρώτο στάδιο τροφοδοτείται μέσω σωλήνων στο επόμενο στάδιο. Ο ατμός που ρέει στους σωλήνες του επόμενου σταδίου, θερμαίνει και εξατμίζει περισσότερο νερό. Κάθε στάδιο ουσιαστικά επαναχρησιμοποιεί την ενέργεια από το προηγούμενο στάδιο, με διαδοχικά χαμηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις. Συγκεκριμένα, οι υδρατμοί που παράγονται στο ένα στάδιο διοχετεύονται μέσα στους σωλήνες του επόμενου σταδίου (24). Καθ' αυτόν τον τρόπο χρησιμοποιούνται για να εξατμίσουν περισσότερο νερό σε χαμηλότερη πίεση και θερμοκρασία. Υπάρχουν διαφορετικές διατάξεις λειτουργίας του MED, όπως τροφοδοσία προς τα εμπρός, τροφοδοσία προς τα πίσω, κ.α. (25).



Εικόνα 3: Σχηματική αναπαράσταση μίας Multiple Effect Distillation (MED) εγκατάστασης. Οι ροές περιοχές αναπαριστούν τον ατμό, οι γαλάζιες το νερό τροφοδοσίας και το πιο έντονο γαλάζιο το συμπύκνωμα. F – εισαγωγή νερού τροφοδοσίας, S – εισαγωγή ατμού θέρμανσης, C – εξαγωγή ατμού θέρμανσης, W – εξαγωγή καθαρού νερού (συμπυκνώματος), R – εξαγωγή άλμης, O - εισαγωγή ψυκτικού μέσου, P – εξαγωγή ψυκτικού (26).

Οι τεχνικές Πολλαπλών Σταδίων Αφαλάτωση Εξάτμισης (MSF) και η Πολλαπλών Επιδράσεων Απόσταξη (MED) δύναται να συνδυαστούν σε διατάξεις σύνθετου κύκλου, αποσκοπώντας σε αύξηση του βαθμού απόδοσης και την εξοικονόμηση ενέργειας (2).

1.3.2. Ενεργειακή κατανάλωση της Απόσταξης (Distillation)

Η απόσταξη αποτελεί μία μέθοδο αφαλάτωσης που χρησιμοποιήθηκε εκτεταμένα στο παρελθόν λόγω των πλεονεκτημάτων της. Βασιζόμενη σε απλή αρχή λειτουργίας και με απλό εξοπλισμό μπορεί να παραχθεί υψηλής καθαρότητας νερό. Ωστόσο, με βασικό μειονέκτημά το υψηλό ενεργειακό της αποτύπωμα να ανεβάζει κατακόρυφα το κόστος, αποτελεί μία παρωχημένη μέθοδο για μεγάλης κλίμακας παραγωγή καθαρού νερού. Σε περίπτωση αφαλάτωσης θαλασσινού νερού, η ενέργεια που καταναλώνεται αθροιστικά από ένα τυπικό σύστημα εξάτμισης με ανάκτηση ενέργειας είναι 29–30 kJ/L (20).

1.3.3. Αντίστροφη Ώσμωση (Reverse Osmosis)

Εκτός από τις μεθόδους που βασίζονται σε αλλαγή φάσης, ο διαχωρισμός του πόσιμου νερού από το αλμυρό μπορεί να πραγματοποιηθεί και με τεχνικές διήθησης μέσω ημιπερατών μεμβρανών, με εφαρμογή πίεσης. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου βασίζεται στην παροχή αλμυρού νερού υπό πίεση μέσω ημιπερατής μεμβράνης που επιτρέπει την επιλεκτική διέλευση μόνο μορίων νερού αλλά όχι ιόντων ή άλλων διαλυμένων ουσιών (27). Το εξερχόμενο νερό είναι απαλλαγμένο από κάθε είδους ακαθαρσίες: α) χημικές (σκουριές, άλατα, οργανικές ουσίες, λιπάσματα, παρασιτοκτόνα), β) βιολογικές όπως επικίνδυνους μικροοργανισμούς (π.χ. βακτήρια και ιούς) (28) (29). Οι παραπάνω προσμίξεις απορρίπτονται μαζί με ένα ποσοστό νερού (brine stream). Κατόπιν ακολουθούν πολλαπλές μέθοδοι διαχείρισης όπως απολύμανση, ρύθμιση pH και εμπλουτισμός της περιεκτικότητας απαραίτητων μετάλλων προκειμένου να καταστεί κατάλληλο προς κατανάλωση (30). Μεταξύ των τεχνικών αφαλάτωσης η αντίστροφη ώσμωση αποτελεί την πιο διαδεδομένη εμπορικά, βάση της σημερινά διατιθέμενης τεχνολογίας, καλύπτοντας το 70% της συνολικών εγκαταστάσεων αφαλάτωσης θαλάσσιου ή υφάλμυρου νερού στην Ευρώπη.

1.3.4. Ενεργειακή κατανάλωση της Αντίστροφης Ώσμωσης

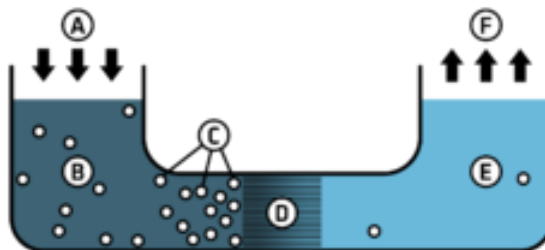
Η αφαλάτωση θαλάσσιου νερού μέσω της μεθόδου της αντίστροφης ώσμωσης είναι ενεργειακά δαπανηρή. Από θερμοδυναμικής άποψης η μέθοδος βασίζεται στον σχηματισμό δύο ροών (συγκέντρωσης και διέλευσης) με υψηλή διαφορά αλατότητας συνδεδεμένη με υψηλή διαφορά χημικού δυναμικού. Η δαπανώμενη ενέργεια παρέχεται από αντλίες υψηλής πίεσης υπό μορφή πίεση παροχής του προς αφαλάτωση νερού. Η πίεση πρέπει να ξεπερνά αθροιστικά την ωσμωτική πίεση της πλευράς παροχής της μεμβράνης καθώς επίσης και τις απώλειες που προκύπτουν λόγω τυρβώδων ροών που αναπτύσσονται στις συσκευές που περιέχουν τις μεμβράνες (πτώση πίεσης) όπου η μηχανική ενέργεια μετατρέπεται σε θερμικές απώλειες.

Στην κανονική διαδικασία ώσμωσης, ο διαλύτης κινείται φυσικά από μια περιοχή χαμηλής συγκέντρωσης διαλυμένης ουσίας (υψηλό χημικό δυναμικό νερού), μέσω μιας μεμβράνης, σε μια περιοχή υψηλής συγκέντρωσης διαλυμένης ουσίας (χαμηλό χημικό δυναμικό νερού). Η κινητήρια δύναμη για την κίνηση του διαλύτη είναι η μείωση της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs του συστήματος, όταν μειώνεται η διαφορά στη συγκέντρωση διαλύτη και στις δύο

πλευρές μιας μεμβράνης (31). Κατ' αυτόν το τρόπο δημιουργείται ωσμωτική πίεση λόγω του ότι ο διαλύτης κινείται στο πιο συμπυκνωμένο διάλυμα (32).

Η εφαρμογή εξωτερικής πίεσης για αντιστροφή της φυσικής ροής καθαρού διαλύτη, είναι συνεπώς η αντίστροφη ώσμωση. Η διαδικασία είναι παρόμοια με άλλες εφαρμογές τεχνολογίας μεμβράνης. Η αντίστροφη ώσμωση είναι διαδικασία καθαρισμού νερού που χρησιμοποιεί μια μερικώς διαπερατή μεμβράνη για να διαχωρίσει τα ιόντα, τα ανεπιθύμητα μόρια και τα μεγαλύτερα σωματίδια από το πόσιμο νερό. Στην αντίστροφη ώσμωση, χρησιμοποιείται μια εφαρμοζόμενη πίεση για να ξεπεραστεί η ωσμωτική πίεση, μια ιδιότητα που καθοδηγείται από χημικές διαφορές δυναμικού του διαλύτη. Η αντίστροφη ώσμωση μπορεί να απομακρύνει πολλούς τύπους διαλυμένων και αιωρούμενων χημικών ειδών, καθώς και βιολογικών (κυρίως βακτηρίων) από το νερό, και χρησιμοποιείται τόσο στις βιομηχανικές διαδικασίες όσο και στην παραγωγή πόσιμου νερού. Το αποτέλεσμα είναι ότι η διαλυμένη ουσία συγκρατείται στην υπό πίεση πλευρά της μεμβράνης και ο καθαρός διαλύτης αφήνεται να περάσει στην άλλη πλευρά. Για να είναι «επιλεκτική», αυτή η μεμβράνη δεν θα πρέπει να επιτρέπει μεγάλα μόρια ή ιόντα να διέλθουν διαμέσου των πόρων, αλλά θα πρέπει να επιτρέπει μικρότερα συστατικά του διαλύματος (όπως μόρια διαλύτη, δηλαδή, νερό) να περάσουν ελεύθερα.

Οι μεμβράνες που έχουν κυριαρχήσει σε εμπορικές εφαρμογές από τα πρώτα συστήματα που εγκαταστάθηκαν είναι οι πολυμερικές. Καθ' όλη τη διάρκεια εξέλιξης των μεμβρανών αντίστροφης ώσμωσης έχει σημειωθεί σημαντική ανάπτυξη στις ιδιότητές τους όπως η χημική σταθερότητα κατά τη διεργασία και η διαπερατότητά τους. Οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται στην διαδικασία της αφαλάτωσης εγκαθίστανται υπό μορφή modules. Σύγχρονες εξελίξεις αφορούν την αύξηση της επιφάνειας μεμβράνης ανά module, στο οποίο έχει δώσει ώθηση η εξέλιξη της νανοτεχνολογίας. Σύγχρονες τάσεις αφορούν την εμφάνιση ανόργανων μεμβρανών όπως κεραμικών (κατασκευασμένων από υλικά όπως η αλουμίνα, η ζirkονία, η τιτανία ή μίξη υλικών), αλλά και μεμβρανών κατασκευασμένων από νανουλικά όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα (33), (34).



Εικόνα 4 Σχήμα που δείχνει τη διαδικασία της αντίστροφης ώσμωσης. Η άσκηση της πίεσης A στο διάλυμα B το ωθεί μέσα από τη μεμβράνη D, όπου εξέρχεται στο λιγότερο πυκνό διάλυμα E και συλλέγεται (35).

Για την αφαλάτωση θαλάσσιου νερού απαιτείται πίεση παροχής που κυμαίνεται μεταξύ 60-80 bars, ενώ για υφάλμυρο νερό είναι πολύ χαμηλότερη της τάξης των 20 bars. Η κατανάλωση ενέργειας για την αφαλάτωση θαλάσσιου νερού με την μέθοδο της αντίστροφης ώσμωσης έχει μειωθεί κατακόρυφα τις τελευταίες δεκαετίες από 15 kWh/m³ την δεκαετία του 70' σε λιγότερο από 2 kWh/m³ σήμερα (36), (37). Συγκεκριμένα, η ειδική κατανάλωση ενέργειας σήμερα συμπεριλαμβανομένων των ενεργειακών δαπανών προ-επεξεργασίας και μετ-επεξεργασίας είναι περί τα 3,5-4,5 kWh/m³ σε μεγάλης κλίμακας εφαρμογές. Βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης της μεθόδου μπορεί να επιτευχθεί μέσω της εξέλιξης των υλικών κατασκευής μεμβρανών και την βελτιστοποίηση της μεθόδου, όπως για παράδειγμα με την ανάπτυξη συσκευών ανάκτησης ενέργειας που ανακτούν μηχανική ενέργεια που φέρει η απορριπτόμενη ροή αποδίδοντάς την στις αντλίες υψηλής πίεσης (38).

Η πιο εξελιγμένη μονάδα αφαλάτωσης αντίστροφης ώσμωσης λειτουργεί με κατανάλωση κάτω των 2 kWh/m³ πλησιάζοντας το θερμοδυναμικό όριο (1.1 kWh/m³ για την ανάκτηση 50% πόσιμου νερού από μία ποσότητα θαλασσινού) (39). Όπως όλες οι μέθοδοι των οποίων η αρχή λειτουργίας βασίζεται σε μεμβράνες έτσι και αντίστροφη ώσμωση είναι πολύ επιρρεπής στην ρύπανση των μεμβρανών απαιτώντας καλή προ-επεξεργασία του νερού, προκειμένου να διασφαλιστεί η μακράς διάρκειας ομαλή λειτουργία του συστήματος (40). Ενώ η αντίστροφη ώσμωση είναι άμεσα συνδεδεμένη με την αλατότητα του υπό τροφοδότηση νερού, το κόστος της προ-επεξεργασίας είναι σταθερό και σχεδόν ανεξάρτητο από την αλατότητα. Εξ' αυτής της απόψεως, η αντίστροφη ώσμωση δεν αποτελεί την πιο κατάλληλη μέθοδο για την αφαλάτωση νερού με χαμηλή περιεκτικότητα σε αλατότητα. Ηλεκτροχημικές μέθοδοι όπως η ηλεκτροδιάλυση (Electrodialysis - ED) και ο χωρητικός απιονισμός (Capacitive De-Ionization - CDI) αποτελούν πολύ πιο κατάλληλη μέθοδο για διαχείριση χαμηλής αλατότητας νερού (- κάτω των 5 g/L) καθώς στοχεύουν στην αφαίρεση των διαλυμένων ουσιών (ιόντα) αντί του διαλύτη συγκριτικά με άλλες μεθόδους αφαλάτωσης (41).

Σε μία συγκριτική έρευνα που πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιήθηκε σειρά από 13 κελιά χωρητικού απιονισμού με μεμβράνες (MCDI) και παροχή νερού με περιεκτικότητα 0,4-5,2 g/L. Αντίστοιχα για παροχή νερού αλατότητας 1,7-7 g/L, διαπιστώθηκε ότι τα περισσότερα συστήματα αντίστροφης ώσμωσης (RO) παρουσίασαν κατανάλωση ενέργειας μικρότερη των 2 kWh/m³. Διαπιστώθηκε ότι για αλατότητα κάτω των 3 g/L η μέθοδος MCDI υπερτερεί ενεργειακά συγκριτικά με την αντίστροφη ώσμωση (42).

Βασικός παράγοντας της μεθόδου είναι οι ιδιότητες των μεμβρανών (μηχανική, βιολογική, χημική αντοχή) παίζοντας σημαντικό ρόλο στην απόδοση της, ενώ εκτεταμένη έρευνα διεξάγεται προς βελτιστοποίηση των ανωτέρω ιδιοτήτων (43).

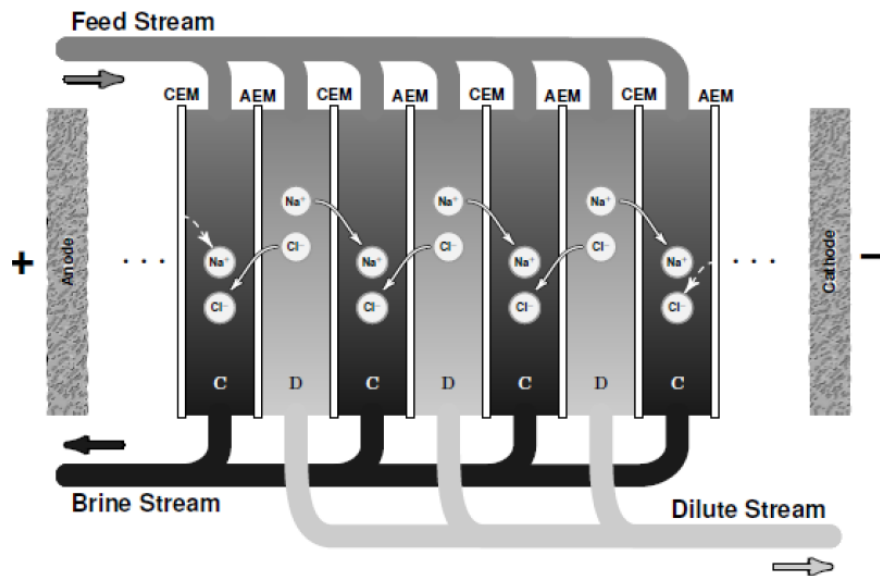
1.3.5. Ηλεκτροδιάλυση

Η ηλεκτροδιάλυση (Electrodialysis - ED) αποτελεί μία μέθοδο αφαλάτωσης για υφάλμυρο νερό βασισμένη σε μεμβράνες (44), (45). Συγκριτικά με τις άλλες μεθόδους αφαλάτωσης, η ηλεκτροδιάλυση (όπως και ο χωρητικός απιονισμός) χρησιμοποιεί ηλεκτρικό δυναμικό προκειμένου να εξάγει τις φορτισμένες ξένες ουσίες αντί του διαλύτη από ένα αλατούχο διάλυμα. Περιλαμβάνει μετανάστευση ιόντων μέσω ανιοντοεναλλακτικών (anion-exchange membranes - AEM) και κατιοντοεναλλακτικών μεμβρανών (Cation-exchange membranes - CEM) όταν ένα ηλεκτρικό πεδίο δημιουργείται μέσω διαφοράς δυναμικού. Οι ανιοντοεναλλακτικές και κατιοντοεναλλακτικές μεμβράνες παρεμβάλλονται εναλλάξ μεταξύ ανόδου και καθόδου. Η εφαρμογή δυναμικού στο σύστημα έλκει ηλεκτροστατικά τα κατιόντα στην κάθοδο (αρνητικός πόλος) και τα ανιόντα στην άνοδο (θετικός πόλος) (40).

Όταν το τροφοδοτούμενο διάλυμα εισέρχεται στην διάταξη ηλεκτροδιάλυσης, το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό δυναμικό προκαλεί αναγωγή της καθόδου, παράγοντας ιόντα υδροξυλίου στο τμήμα της καθόδου. Προκειμένου να διατηρηθεί η ηλεκτροουδετερότητα, ποσότητα κατιόντων από το τμήμα του τροφοδοτούμενου διαλύματος (π.χ. NH₄⁺, K⁺ και Na⁺) θα διαπεράσει τις κατιοντοεναλλακτικές μεμβράνες. Αντιστοίχως, η προκαλούμενη οξείδωση στην άνοδο παράγει πρωτόνια στο τμήμα της ανόδου και κατά αυτόν το τρόπο θα ανακτηθούν τα ανιόντα (π.χ. PO₄⁻, SO₄⁻ και Cl⁻) που περιέχονται στο παρεχόμενο διάλυμα περνώντας μέσω των ανιοντοεναλλακτικών μεμβρανών (46).

Συμπύκνωμα (brine solution) δημιουργείται στα αντίστοιχα τμήματα του συστήματος (concentrate compartments) λόγω της κατακράτησης ιόντων από τις αντίστοιχες μεμβράνες. Συνεπώς, καθαρό νερό παράγεται στα αντίθετα τμήματα καθώς τα ιόντα μεταναστεύουν μέσω

των μεμβρανών (dilute compartments) (47). Όπως φαίνεται στην εικόνα 4 μία μονάδα ηλεκτροδιάλυσης απαρτίζεται από διατάξεις CEM και AEM ορίζοντας τα τμήματα πύκνωσης (concentrate compartments) και αραιώσης (dilute compartments).



Εικόνα 5: Ένα σχηματικό διάγραμμα συστήματος ηλεκτροδιάλυσης (ED) όπου C είναι το τμήμα πύκνωσης και D το τμήμα αραιώσης (40).

1.3.6. Ενεργειακή κατανάλωση της Ηλεκτροδιάλυσης

Η ηλεκτροδιάλυση έχει χρησιμοποιηθεί κυρίως μαζί με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας όπως η ηλιακή και η αιολική (48) αποσκοπώντας στην βελτίωση της απόδοσης και την μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης της μεθόδου. Η ηλεκτροδιάλυση δύναται να τροφοδοτηθεί ενεργειακά από φωτοβολταϊκή τεχνολογία. Η σύζευξη αυτή είναι φιλική προς το περιβάλλον και ταυτόχρονα προσφέρει χαμηλά κόστη συντήρησης (49) (50). Εν αντιθέσει, ένα υβριδικό σύστημα ηλεκτροδιάλυσης για αφαλάτωση υφάλμυρου νερού σαν αρχικό κόστος κατασκευής είναι πιο ακριβό (6.34–11.93 \$/m³) συγκριτικά με ένα αντίστοιχο συμβατικό (0.45–0.78 \$/m³) (50).

Γενικά, η ηλεκτροδιάλυση και ο χωρητικός απιονισμός αποτελούν αποδοτικές μεθόδους κυρίως για αφαλάτωση υφάλμυρου νερού. Οι μέθοδοι αυτοί εφαρμόζονται κατά κύριο λόγο σε υφάλμυρο νερό με χαμηλή ή μέτρια αλατότητα (<5 g/L), ενδεικτικά με ενεργειακή κατανάλωση 0.8–1.5 kWh/m³ και παραγωγή 45 L/m²h (51).

Κεφάλαιο 2. Χωρητικός απιονισμός - Capacitive deionization (CDI)

2.1. Εισαγωγή

Ο χωρητικός απιονισμός Capacitive deionization (CDI) είναι μια αναδυόμενη τεχνική για αφαίρεση διαλυμένων, φορτισμένων ουσιών από υδατικά διαλύματα, που μπορεί να εφαρμοστεί σε αφαλάτωση υφάλμυρου νερού, (52) σε αφαλάτωση θαλασσινού νερού, (53) σε διαχείριση λυμάτων, (54) και αποσκλήρυνση νερού (43). Την τελευταία δεκαετία σημειώθηκε ένας αξιοσημείωτος αριθμός καινοτομιών σε θεωρητικό και σχεδιαστικό υπόβαθρο, (55) στα υλικά, (56) (57) στις πειραματικές μεθόδους, (58) καθώς και στην ενεργειακή απόδοση καθιστώντας τον τομέα του CDI εκθετικά αναπτυσσόμενο (40).

2.2. Ιστορική αναδρομή

Η πρώτη εργασία πάνω στην ιδέα της αφαλάτωσης νερού επονομαζόμενη ως «ηλεκτροχημικός απιονισμός του νερού» παρουσιάστηκε από τους Blair, Murphy και τους συνεργάτες τους στις αρχές του 60' και διήρκεσε μέχρι τα τέλη του 60' (59). Την περίοδο αυτή, τα ηλεκτρόδια κατηγοριοποιήθηκαν ανάλογα με την παρουσία των αντίστοιχων «ιοντο-εκπροσωπευτικών» χημικών ενώσεων. Συγκεκριμένα, εκτιμήθηκε ότι τα ιόντα μπορούσαν να αφαιρεθούν από το νερό όταν συγκεκριμένες χημικές ομάδες που υπήρχαν στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, μπορούσαν να συμμετέχουν σε αντιδράσεις οξειδωσης ή αναγωγής, συνοδευόμενες με σχηματισμό ιοντικού δεσμού μεταξύ των ιόντων του διαλύματος προς απομάκρυνση και της χημικής ομάδας που υφίσταται ιοντισμό στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Σύμφωνα με την μελέτη των Blair και Murphy (59) τα περισσότερα από τα γραφίτοιδη και άλλων μορφών άνθρακα υλικά, όταν χρησιμοποιούνταν σαν δομικά συστατικά των ηλεκτροδίων αντιδρούσαν με τα ελεύθερα κατιόντα που υπήρχαν στο προς αφαλάτωση διάλυμα, δεσμευοντάς τα μέσω κατιοντικά δεσμευτικών επιφανειακών ομάδων. Αυτός ήταν ο λόγος για τον οποίο κατά την ανάπτυξη της τεχνολογίας CDI δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή στην δημιουργία μιας μεθόδου προς διαχωρισμό μεταξύ ανιόντο- και κατιοντο- επιλεκτικών ηλεκτροδίων και συνεπώς στην κατασκευή ανιοντο-δραστικών ηλεκτροδίων (60).

Μερικά χρόνια αργότερα ο μηχανισμός του «ηλεκτροχημικού απιονισμού» μελετήθηκε από τους Evans και Hamilton μέσω της ανάλυσης ισορροπίας μαζών (61). Η μελέτη αυτή πυροδότησε τη συζήτηση αποβολής ιόντων κατά την απουσία εξωτερικά επιβαλλόμενης τάσης. Ο Evans έκανε μία προσπάθεια να εξηγήσει τον βασικό μηχανισμό απομάκρυνσης ιόντων κατά τον χωρητικό απιονισμό (62). Επιπλέον δήλωσε ότι το πρώτο βήμα στις Φαρανταϊκές αντιδράσεις κατά τον απιονισμό του νερού συμβαίνουν στην κάθοδο, προκειμένου να απορριφθεί το υδρογόνο και στη συνέχεια τα υδροξυλιόντα. Εν συνεχεία, το βασικό pH που δημιουργείται από τα υδροξυλιόντα παρέχει τις κατάλληλες προϋποθέσεις για τον ιονισμό των ασθενών όξινων ομάδων, συνοδευόμενων από αντιδράσεις αφαλάτωσης βασισμένες σε ιοντοεναλλακτούς μηχανισμούς. Κατά το στάδιο της αναγέννησης, η τάση αντιστρέφονταν με σκοπό την μείωση του τοπικού pH, προκειμένου με αυτόν τον τρόπο να απελευθερώσει τα ιόντα που αφαιρέθηκαν από το προς αφαλάτωση νερό. Βάση αυτού του μηχανισμού, θεωρούνταν ότι για την επίτευξη ενός λειτουργικού κύκλου αφαλάτωσης, η διαφορά δυναμικού πρέπει να αντιστρέφεται κατά τον κύκλο της αναγέννησης των ηλεκτροδίων. Επιπλέον, θεωρούνταν ότι η απόδοση της απομάκρυνσης αλάτων καθορίζονταν από την συγκέντρωση των δραστικών επιφανειακών ομάδων.

Στην συνέχεια θα γίνει εμφανές ότι αυτές οι κλασσικές θεωρήσεις στις βασικές αρχές της αφαλάτωσης είναι πλέον παρωχημένες και έχουν αντικατασταθεί από την θεώρηση που περιληπτικά αναφέρει ότι η χωρητική αποθήκευση των ιόντων στην ηλεκτρική διπλοστιβάδα (electrical double layer - EDL) αποτελεί την πιο σημαντική επίδραση και επομένως τα ηλεκτρόδια άνθρακα είναι κατάλληλα για χρήση τόσο ως άνοδος, όσο και ως κάθοδος.

Η πρώτη αναλυτική μελέτη που χρησιμοποιεί μαθηματική περιγραφή της διεργασίας του απιονισμού βασισμένη στον χωρητικό μηχανισμό ηλεκτρικής διπλοστιβάδας παρουσιάστηκε από τους Murphy και Caudle (63). Σε αυτήν την μελέτη γίνεται η παρουσίαση ενός μοντέλου που περιγράφει την συγκέντρωση άλατος ως συνάρτηση του χρόνου. Το μοντέλο χρησιμοποιείται για να περιγράψει τα πειραματικά δεδομένα που συγκεντρώθηκαν υπό διάφορες συνθήκες λειτουργίας. Διαφορετική μελέτη από τον Murphy επικεντρώθηκε στις επιφανειακές ιδιότητες των ανθρακούχων υλικών που χρησιμοποιούνται ως υλικά ηλεκτροδίων μετά από χημική επεξεργασία, επί παραδείγματι όταν υφίσταται την επίδραση μείγματος συμπυκνωμένων θειικών και νιτρικών οξέων, περιγράφοντας την επίδρασή τους στην απόδοση της διεργασίας (64). Ο Murphy συμπέρανε ότι τα κατιοντικά ανταποκρινόμενα ηλεκτρόδια συμπεριφέρονται ως ιοντοεναλλάκτες λόγω των καρβοξυλικών ομάδων που εγκαθίστανται στην επιφάνεια μετά την κατεργασία με οξύ.

Το 1968, μία μελέτη από τον Reid παρουσίασε την εμπορική συνάφεια και μακρόχρονη λειτουργία μίας μονάδας αφαλάτωσης χωρητικού απιονισμού, χωρίς την ουσιώδη απώλεια ικανότητας αφαίρεσης άλατος με την πάροδο του χρόνου. Επιπλέον, παρουσιάστηκε ότι εκτός από ιόντα χλωρίου και νατρίου, μπορούν να αφαιρεθούν αποτελεσματικά ιόντα ασβεστίου, μαγνησίου καθώς επίσης θειικά, νιτρικά και φωσφορικά ιόντα (65).

Καινοτομία στην μελέτη του χωρητικού απιονισμού έγινε στην αρχή του 1970 από τον Johnson (66), όπου η θεωρία της ιοντορρόφησης ρυθμιζόμενης από το δυναμικό, γνωστή και ως «Θεωρία της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας» (Electric Double Layer theory - EDL), ταυτοποιήθηκε ως ο πραγματικός μηχανισμός υπεύθυνος για την αφαίρεση των ιόντων ενώ ταυτόχρονα έγινε η εισαγωγή των ασύμμετρων ημικυκλικών συνθηκών λειτουργίας. Η χρήση αυτού του τρόπου λειτουργίας είναι σημαντική καθώς αποδείχτηκε ότι χρησιμοποιώντας ασύμμετρους ημίκυκλους λειτουργίας ή βελτιστοποιώντας την τάση του κελιού κατά το στάδιο της αφαίρεσης αλάτων, μπορεί να βελτιώσει την απόδοση του συστήματος χωρίς την αντιστροφή της πολικότητας. Στην ίδια μελέτη οι ερευνητές αναφέρουν ότι οι Φαρανταϊκές αντιδράσεις που δύναται να συμβούν στην διεπιφάνεια μεταξύ του στερεού αγωγίμου υλικού και του διαλύματος μπορεί να προκαλέσει μετανάστευση ηλεκτρονίων, και από άποψη απόδοσης αυτές οι διαδικασίες δεν είναι απαραίτητες όταν η ροή ρεύματος είναι κυρίως χωρητική. Επιπλέον, για πρώτη φορά, μία απλή μελέτη παρουσίασε την οικονομική προσβασιμότητα του χωρητικού απιονισμού με την προϋπόθεση ότι θα χρησιμοποιηθούν αξιόπιστα ηλεκτρόδια. Μία επιπλέον μελέτη από τους Johnson and Newman περιγράφει την ανάπτυξη ενός μοντέλου πορώδων ηλεκτροδίων που αναλύει την απορρόφηση ηλεκτρονίων σε πορώδη ανθρακικά ηλεκτρόδια συναρτήσει της ηλεκτρικής χωρητικότητας της διπλοστιβάδας, την διαθέσιμη επιφάνεια και την εφαρμοζόμενη τάση.

Επιπλέον, ο Johnson ανέπτυξε την ιδέα ενός κελιού όπου η παροχή νερού θα γίνονταν διαμέσου των πόρων των ηλεκτροδίων και παράλληλα στην διεύθυνση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου (Flow through - CDI).

Ακολουθώντας την θεωρία των EDLs, εκτεταμένες μελέτες ξεκίνησαν σχετικά με αυτό και άλλα συναφή θέματα από τους Soffer, Oren και τους συνεργάτες τους στις αρχές του 1970, συνεχιζόμενες μέχρι σήμερα (67) (68). Η έρευνα στην πηγή (67) επικεντρώνεται στην ανάπτυξη μίας τεχνικής για να εξετάσει τα φαινόμενα διπλής στιβάδας σε πορώδη ηλεκτρόδια.

Στην ίδια εργασία οι ερευνητές συμπέραναν ότι ακόμα και οι μικρότεροι πόροι (ακτίνας 0,5-3 nm) συμμετέχουν στην αφαίρεση ιόντων.

Το 1978 μία μελέτη από τους Oren και Soffer εισήγαγε την ιδέα των “four-action electrochemical parametric pumping cycles” ως μία αποτελεσματική μέθοδο ώστε να πραγματοποιηθεί ένας ακριβής διαχωρισμός μεταξύ του αφαλατωμένου νερού και του συμπυκνώματος (69).

Ξεκινώντας από το 1990, ακολούθησε ένας αυξανόμενος αριθμός από εκδόσεις βασισμένων στην ανάπτυξη ενός αποτελεσματικότερου ανθρακούχου υλικού προς κατασκευή ηλεκτροδίων για αφαλάτωση μέσω χωρητικού απιονισμού. Μεταξύ αυτών, επινοήθηκαν και οι αερογέλες άνθρακα από τον Farmer, προσελκύοντας το μεγαλύτερο ενδιαφέρον (70). Λόγοι όπως η μονολιθική δομή, η μεγάλη εσωτερική επιφάνεια, και η καλή αγωγιμότητα οδήγησαν στη διαμόρφωση της πεποίθησης ότι τα ηλεκτρόδια ανθρακούχων αερογελών θεωρούνταν ως μία βελτίωση έναντι των συμβατικών συστημάτων με χρήση ενεργού άνθρακα (70).

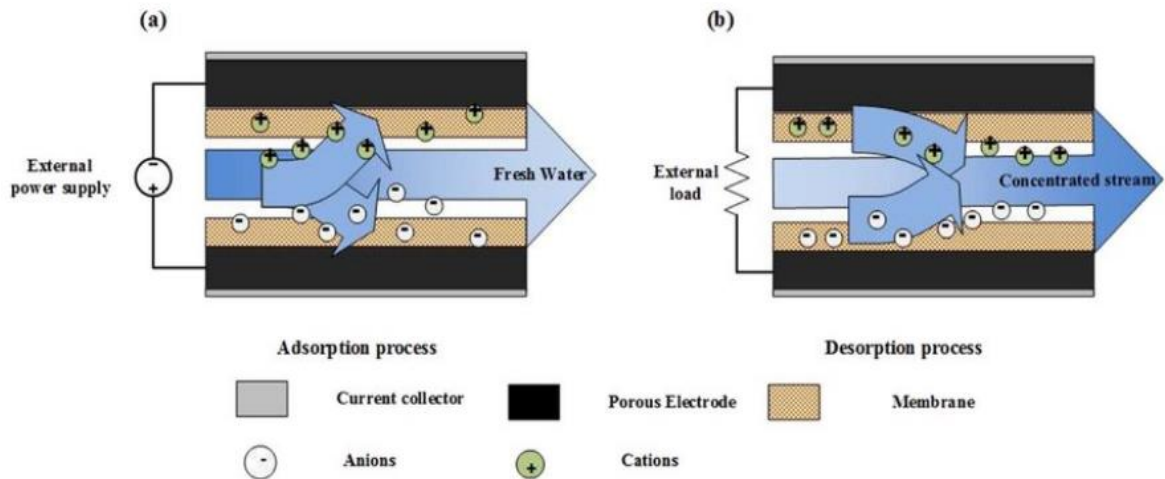
2.3. Περιγραφή λειτουργίας

Ο χωρητικός απιονισμός (Capacitive deionization - CDI) αποτελεί μία τεχνολογία αφαλάτωσης με εφαρμογή ηλεκτρικού δυναμικού μεταξύ δύο ηλεκτροδίων. Συγκεκριμένα, ο χωρητικός απιονισμός αποτελεί μία ηλεκτρο-απορροφητική μέθοδο χρησιμοποιώντας έναν συνδυασμό από απορροφητικό μέσο και ένα ηλεκτρικό πεδίο ώστε να διαχωρίσει το νερό από ιόντα και άλλα φορτισμένα σωματίδια (71). Πρακτικά μία διάταξη χωρητικού απιονισμού λειτουργεί απορροφώντας ιόντα σε ηλεκτρικές διπλοστιβάδες (electric double layers - EDLs) χωρητικών ηλεκτροδίων ή στις κρυσταλλικές δομές των ηλεκτροδίων μέσω Φαρανταϊκών αντιδράσεων κατά την εφαρμογή περιορισμένης τάσης (συνήθως μικρότερης των 1,23 Volt για την αποφυγή της ηλεκτροδιάλυσης του νερού) (72).

2.4. Κύκλοι προσρόφησης - εκρόφησης

Η λειτουργία ενός συμβατικού συστήματος χωρητικού απιονισμού *απαρτίζεται* από δύο φάσεις: α) Μία φάση προσρόφησης (δέσμευσης) όπου το νερό αφαλατώνεται και β) μία φάση εκρόφησης (αποδέσμευσης) όπου τα ηλεκτρόδια αναγεννιούνται.

Το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό δυναμικό προκαλεί την μετανάστευση των ιόντων προς τα ηλεκτρόδια και μετέπειτα την συγκράτηση τους στις ηλεκτρικές διπλοστιβάδες, παράγοντας μία απιονισμένη ροή. Τα κορεσμένα ηλεκτρόδια μπορούν να αναγεννηθούν εκροφώντας τα ιόντα που δεσμεύτηκαν, εφαρμόζοντας αντίστροφη τάση ή βραχυκυκλώνοντας τα ηλεκτρόδια. Κατά αυτόν το τρόπο τα ιόντα εγκαταλείπουν τους πόρους των ηλεκτροδίων και κατά την διέλευση νερού εκπλένονται και μεταφέρονται έξω από το κελί χωρητικού απιονισμού. Ως αποτέλεσμα παράγεται μία συμπυκνωμένη ροή (brine). Παράλληλα με την εκρόφηση ηλεκτρονίων, αποδεσμεύεται και το φορτίο που αποδόθηκε για την απομάκρυνση των ιόντων, δίνοντας την δυνατότητα ανάκτησης ενέργειας.



Εικόνα 6: Σχηματική αναπαράσταση κελιού χωρητικού απιονισμού (CDI) (α) Διαδικασία προσρόφησης (β) Διαδικασία εκρόφησης [67].

2.5. Πειραματικές προσεγγίσεις στην λειτουργία και τις δοκιμές του χωρητικού απιονισμού (CDI)

Για τον χαρακτηρισμό και τον έλεγχο ηλεκτροδίων χωρητικού απιονισμού (CDI-cells) δύο διαφορετικές προσεγγίσεις έχουν αποτυπωθεί στην βιβλιογραφία. Η πρώτη προσέγγιση είναι η διεξαγωγή ηλεκτροχημικής ανάλυσης μέσω διάταξης αποτελούμενης από ένα ηλεκτρόδιο εργασίας, ένα ηλεκτρόδιο μέτρησης και ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς. Κατά την προσέγγιση αυτή μετρούνται μόνο σήματα τάσης (όχι η πραγματική μεταβολή συγκέντρωσης άλατος) και το νερό που περιέχει ιόντα άλατος δεν ρέει απαραίτητα γύρω ή διαμέσω του πορώδους ηλεκτροδίου (που είναι το ηλεκτρόδιο εργασίας). Και τα τρία ηλεκτρόδια είναι διαφορετικά, με μόνο το ηλεκτρόδιο εργασίας κατασκευασμένο από το υλικό προς εξέταση (73) (74).

Σε μία τελείως διαφορετική προσέγγιση, το νερό που περιέχει άλατα ρέει γύρω και διαμέσω ενός ζεύγους ηλεκτροδίων, συνήθως φτιαγμένων από τα ίδια υλικά και με όμοιες διαστάσεις και μάζα, μεταξύ των οποίων εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού. Στην μέθοδο αυτή δεν γίνεται χρήση τρίτου ηλεκτροδίου. Με την διάταξη αυτή δύναται να μετρηθεί ο βαθμός αφαλάτωσης όπως επίσης το ρεύμα που αντιστοιχεί σε ένα συγκεκριμένο δυναμικό κελιού.

Η χρήση της πρώτης προσέγγισης (Electrochemical testing με χρήση διάταξης τριών ηλεκτροδίων) έχει εφαρμογή σε παρόμοιους ελέγχους επιμέρους ηλεκτροδίων σε εφαρμογές υπερπυκνωτών και στην μελέτη ηλεκτροδίων όπου λαμβάνουν χώρα Φαρανταϊκές αντιδράσεις. Σε ένα πείραμα τριών ηλεκτροδίων, η τάση του ηλεκτροδίου υπό μελέτη μετράται ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς, ως συνάρτηση του ρεύματος που ρέει μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου μέτρησης. Αρκετές γνωστές τεχνικές υπάρχουν διαθέσιμες για την ρύθμιση των σημάτων τάσης και ρεύματος, οι δύο εκ των οποίων που χρησιμοποιούνται πιο συχνά είναι:

- (1) Κυκλική βολτομετρία (Cyclic Voltammetry (CV)) όπου το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας μεταβάλλεται στον χρόνο ακολουθώντας ένα τριγωνικό μοτίβο μεταξύ μίας κατώτερης και μίας ανώτερης προκαθορισμένης τιμής τάσης, με το παραγόμενο ρεύμα να αποτυπώνεται σε ένα διάγραμμα (73).

- (2) Ηλεκτροχημική φασματοσκοπία αντίστασης (Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)), όπου μικρό σήμα τάσης, ημιτονοειδώς μεταβαλλόμενο με την πάροδο του χρόνου, σε ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων και το επαγόμενο ρεύμα (επίσης ημιτονοειδώς μεταβαλλόμενο, με χρονική καθυστέρηση) αναλύεται ώστε να συνθέσει διαγράμματα Nyquist και άλλες αναπαραστάσεις όπου επιτρέπουν την διεξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με το μέγεθος της αντίστασης και της χωρητικότητας των ηλεκτροδίων.

Παρότι οι τεχνικές αυτές είναι καλά εδραιωμένες, η εφαρμογή τους σε πορώδη ηλεκτρόδια είναι περισσότερο πολύπλοκη από ότι σε επίπεδα. Η κλασική ανάλυση των δεδομένων που αποκτώνται από αυτές τις μεθόδους προϋποθέτει ότι η τοπική αντίσταση στο ηλεκτρόδιο δεν αλλάζει συναρτήσει του χρόνου και της θέσης πάνω στο ηλεκτρόδιο. Παρόλα αυτά, η συνθήκη αυτή δεν ισχύει στον χωρητικό απιονισμό όπου η αφαλάτωση είναι ο αντικειμενικός σκοπός, οδηγώντας σε έντονες μεταβολές στις συγκεντρώσεις άλατος συναρτήσει του χρόνου και του τόπου επί του ηλεκτροδίου.

Επομένως, η πρώτη μέθοδος πρέπει να βασίζεται σε ισχυρά ιοντικές συνθήκες ενός ηλεκτρολύτη ($>0,5$ M) εφόσον οι μαθηματικές μέθοδοι των καμπυλών CV και EIS που προκύπτουν από χαμηλής αλατότητας διαλύματα, δεν έχουν ακόμα αναπτυχθεί για πορώδη ηλεκτρόδια. Συνήθως στην περίπτωση του χωρητικού απιονισμού εφαρμόζεται η δεύτερη μέθοδος για την μελέτη ενός κελιού συμμετρικού ζεύγους ηλεκτροδίων, με την τάση που εφαρμόζεται μεταξύ των κελιών να αποτελεί το κύριο ηλεκτρικό σήμα, προσομοιάζοντας την πραγματική λειτουργία αφαλάτωσης με την μέθοδο του χωρητικού απιονισμού.

Κεφάλαιο 3. Κελιά με χωρητικά ηλεκτρόδια

3.1. Flow-by χωρητικός απιονισμός και χωρητικός απιονισμός μεμβράνης (MCDI)

Ο Flow-by χωρητικός απιονισμός και ο χωρητικός απιονισμός μεμβράνης (MCDI) αποτελούν τις δύο συνηθέστερες αρχιτεκτονικές κελιών στην εφαρμογή του χωρητικού απιονισμού για την διαχείριση νερού. Αξιοσημείωτος είναι ο αριθμός των καινοτομιών που έχουν προκύψει σε υλικά, εφαρμογές, τρόπο λειτουργίας, σχεδιασμό κελιού και θεωρητικά μοντέλα.

3.1.1. Υλικά κατασκευής

Ως βασικό εξάρτημα τόσο στα flow-by CDI όσο και στα MCDI συστήματα αποτελούν τα πορώδη ηλεκτρόδια. Αυτά πρακτικά είναι τα τμήματα του κελιού στα οποία πραγματοποιούνται οι διαδικασίες αφαίρεσης ιόντων. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ηλεκτροδίων καθορίζουν άμεσα την ικανότητα απορρόφησης άλατος (Salt Adsorption Capacity - SAC), απόδοση φόρτισης, ρυθμό αφαλάτωσης και την σταθερότητα απόδοσης της διεργασίας κατά την λειτουργία τους (75).

Οι ιδανικές επιλογές για υλικά ηλεκτροδίων πρέπει να πληρούν ιδιότητες όπως ηλεκτροχημική σταθερότητα, χαμηλό κόστος, μεγάλη ειδική επιφάνεια προσβάσιμη σε ιόντα, γρήγορη μεταφορά ιόντων διαμέσω των πόρων του ηλεκτροδίου, υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, χαμηλή αντίσταση επαφής μεταξύ ηλεκτροδίου και συλλέκτη ρεύματος, καλή διαβροχή και καλή κατεργασιμότητα (75) (76).

Τα ηλεκτρόδια με πρώτη ύλη τον άνθρακα ικανοποιούν τις περισσότερες εξ' αυτών των απαιτήσεων για αυτό και έχουν χρησιμοποιηθεί ευρύτατα ως ηλεκτρόδια σε μονάδες CDI και MCDI. Δεν είναι υπερβολή να πούμε ότι η πλειοψηφία της προσπάθειας στην έρευνα flow-by CDI και MCDI επικεντρώνεται στην σύνθεση και ανάπτυξη καλύτερων υλικών ηλεκτροδίων.

Μέχρι στιγμής, πολλά είδη από ανθρακούχα ηλεκτρόδια έχουν μελετηθεί, περιλαμβάνοντας τα κλασσικά υλικά όπως αερογέλες άνθρακα (77), ενεργός άνθρακας (78), ίνες ενεργού άνθρακα (79), ύφασμα ενεργού άνθρακα (80) και νέα υλικά όπως μεσοπορώδης άνθρακας (81), νανοσωλήνες άνθρακα (82), γραφένιο (83), σύνθετα υλικά με βάση τον άνθρακα (σύνθετα άνθρακα-άνθρακα, σύνθετα άνθρακα-οξειδίου μετάλλου, σύνθετα άνθρακα-πολυμερούς και σύνθετα άνθρακα-πολυμερούς-οξειδίου μετάλλου) (84). Μεταξύ των διαφόρων ειδών άνθρακα, οι ενεργοί άνθρακες διακρίνονται καθώς αποτελούν συνήθως τα πιο οικονομικά αποδοτικά υλικά και επομένως εξαιρετικά ελκυστικά για ευρεία εμπορική χρήση. Άλλα ανθρακούχα υλικά όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα και το γραφένιο διαθέτουν ανώτερες φυσικοχημικές ιδιότητες και επομένως φέρουν βελτιωμένη απόδοση ως υλικά ηλεκτροδίων με αυξημένο όμως κόστος παραγωγής. Τα σύνθετα υλικά με βάση τον άνθρακα φέρουν όλα τα πλεονεκτήματα του άνθρακα συνδυάζοντάς τα με τα επιθυμητά χαρακτηριστικά των υλικών που συμμετέχουν ως προσμίξεις. Τα ηλεκτρόδια αυτά έχουν γίνει δημοφιλή πρόσφατα λόγω του υψηλότερου δείκτη SAC που παρουσιάζουν συγκριτικά με τα ηλεκτρόδια με μόνο συστατικό τον άνθρακα. Οι διαφορετικές μορφές άνθρακα για τα σύνθετα άνθρακα-άνθρακα μπορούν να ενισχύσουν την απόδοση αφαλάτωσης των ανθρακούχων ηλεκτροδίων ρυθμίζοντας το πορώδες, βελτιώνοντας την διαβροχή, παρέχοντας μεγαλύτερη προσβάσιμη από ιόντα διατιθέμενη ειδική επιφάνεια και μεγαλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα (76).

Τα σύνθετα άνθρακα-οξειδίου μετάλλου δύναται να παρουσιάσουν βελτιωμένη απόδοση αφαλάτωσης συγκρινόμενη με αμιγώς ανθρακούχα ηλεκτρόδια. Αυτή η βελτίωση παρουσιάζεται ως αύξηση στην ειδική χωρητικότητα, βελτίωση της διαβροχής, αναστολή φυσικής προσρόφησης ιοντικών ειδών, μεταβολή του επιφανειακού δυναμικού-Z, βελτιώνοντας την αποδοτικότητα φορτίου (76) (85). Μερικά παραδείγματα οξειδίων μετάλλων είναι η TiO_2 (86), MnO_2 (87), ZnO (88), CeO_2 (89), SnO_2 (90), ZrO_2 (91), Fe_2O_3 (89), Fe_3O_4 (92). Μεταξύ αυτών, το MnO_2 και το TiO_2 έχουν το πλεονέκτημα του χαμηλού κόστους, είναι φιλικά προς το περιβάλλον και παρουσιάζουν ιδιαίτερη ευκολία εγκατάστασης στην δομή του άνθρακα. Για τα σύνθετα ηλεκτρόδια άνθρακα-οξειδίου μετάλλου είναι σημαντικό να καθοριστεί η σταθερότητα του οξειδίου του μετάλλου υπό το εφαρμοζόμενο δυναμικό και το περιβάλλον του διαλύματος. Για παράδειγμα, το ZnO είναι ασταθές τόσο σε όξινα όσο και σε βασικά διαλύματα (76). Η διάλυση τέτοιων μεταλλικών οξειδίων θα έχει ως αποτέλεσμα την ρύπανση του καθαρού νερού και την μείωση της διάρκειας ζωής των ηλεκτροδίων. Επιπλέον, η ηλεκτρόλυση του νερού και άλλες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις (π.χ. αναγωγή του διαλυμένου οξυγόνου, οξείδωση του άνθρακα και των ιόντων χλωρίου) δύναται να πραγματοποιηθούν πιο εύκολα όταν χρησιμοποιούνται σύνθετα υλικά άνθρακα-μετάλλου ως υλικά ηλεκτροδίων. Αυτό οφείλεται στο ότι τα οξείδια μετάλλου μπορούν να μεταβάλλουν το σημείο μηδενικού φορτίου του ηλεκτροδίου κοντά στο δυναμικό που λαμβάνουν χώρα οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις (76).

Το « ντοπάρισμα » ανθρακούχων υλικών με πολυμερή δύναται να συμβάλει στην βελτίωση της απόδοσης κατά την αφαίρεση ιόντων μέσω της πρόσδοσης κατάλληλων φυσικοχημικών ιδιοτήτων όπως η ψευδοχωρητικότητα, ρύθμιση του πορώδους και η ικανότητα ιοντοεναλλαγής (76) (83). Μεταξύ των πολυμερών που χρησιμοποιούνται ως προσμίξεις σε σύνθετα άνθρακα-πολυμερούς ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν η πολυπυρρόλη, η χιτοσάνη και ιοντοεναλλάσσοντα πολυμερή (93) (94).

Επιπλέον, βαρύτητα έχει δοθεί στην επιφανειακή σύσταση των υπάρχοντων υλικών ηλεκτροδίων (80). Οι επιφανειακές ιδιότητες των υλικών ηλεκτροδίων όπως η διαβροχή, η υδροφιλικότητα και το επιφανειακό φορτίο έχουν μεγάλη επίδραση στην απόδοση αφαλάτωσης (95). Τα προσδιδόμενα επωφελή χαρακτηριστικά μπορεί να συνοδεύονται από προβλήματα σε αυτών των ειδών τα επιφανειακά κατεργασμένα ηλεκτρόδια. Το γεγονός αυτό παρέχει επιπλέον χώρο στην έρευνα και σχεδιασμό υψηλής απόδοσης υλικών βασισμένων στον άνθρακα προοριζόμενα ως ηλεκτρόδια για flow-by CDI και MCDI εφαρμογές.

Για την παραγωγή CDI ηλεκτροδίων, δεν δύναται να χρησιμοποιηθούν μεμονωμένα τεμάχια άνθρακα άλλα λεπτές επιφάνειες (φιλμ) του υλικού. Τα ηλεκτρόδια flow-by CDI και MCDI κατασκευασμένα από φιλμ συνήθως κατασκευάζονται μέσω συμπίεσης κολλώδους μίγματος υλικών άνθρακα (ενεργό υλικό) και έναν πολυμερικό συνδέτη (~10% της μάζας του ηλεκτροδίου) και μετατρέπονται σε φύλλα μέσω διαδικασίας ξήρανσης (96). Ο συνδέτης παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στον καθορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της απόδοσης των ηλεκτροδίων άνθρακα. Υδροφοβο πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE) και φθοριούχο πολυβινυλιδένιο (PVDF) αποτελούν συνήθεις συνδέτες ηλεκτροδίων. Παρόλα αυτά, οι συνδέτες αυτοί ενδέχεται να μειώσουν την διαβροχή ενός ηλεκτροδίου και ως αποτέλεσμα την μείωση της ικανότητας στην απορρόφηση ιόντων. Επιπρόσθετα, η χαμηλή αντοχή του πολυτετραφθοροαιθυλενίου (PTFE) και φθοριούχου πολυβινυλιδενίου (PVDF) μπορεί να προκαλέσει την μηχανική θραύση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου (97). Υδρόφιλοι πολυμερικοί συνδέτες όπως η πολυβινυλική αλκοόλη (PVA) (98) και η πολυβινυλική ακετόνη (PVAc) (99), έχουν αποδειχθεί καλά πρόσθετα για την αύξηση της διαβροχής των πολυμερικών-ανθρακούχων ηλεκτροδίων. Μειονέκτημα αποτελεί η τάση τους για διαστολή και αποσάθρωση σε υδατικά διαλύματα που

είναι ανεπιθύμητη, παρόλα αυτά η υψηλή τάση για σχηματισμό σταυροδεσμών με ουσίες όπως το γλουταρικό οξύ επαρκεί για να λύσει το πρόβλημα (99). Προσπάθειες για εύρεση ενός καλύτερου συνδέτη ηλεκτροδίων, έχουν οδηγήσει στη σύνθεση καλύτερων υβριδικών συνδετών (π.χ. εισαγωγή πυριτίας σε συνδέτη ρητίνης) για την κατασκευή στιβαρών ηλεκτροδίων ενεργού άνθρακα (100).

3.1.2. Μεμβράνες

Επιπλέον των υλικών ηλεκτροδίων, αρκετές καινοτομίες έχουν προκύψει και στις μεμβράνες των κελιών χωρητικού απιονισμού μεμβράνης (MCDI). Είναι γνωστό ότι η ικανότητα της προσρόφησης ιόντων και η απόδοση φόρτισης μπορεί να αυξηθεί σημαντικά με την διαδικασία MCDI. Η μέθοδος χωρητικού απιονισμού μεμβράνης αποτελεί πρακτικά μία μέθοδο flow-by CDI με ιοντοεναλλακτές μεμβράνες (ion-exchange membranes – IEMs) να παρεμβάλλονται μεταξύ ηλεκτροδίων και κύριου αγωγού. Το κόστος των συνηθέστερα χρησιμοποιούμενων εμπορικά IEMs παραμένει απαγορευτικά υψηλό για μεγάλης κλίμακας εφαρμογές. Οι IEMs είναι συνήθως δύσκολες στην κατασκευή και έχουν υψηλή ηλεκτρική αντίσταση. Επιπροσθέτως, η μη ισχυρή επαφή συγκόλλησης μεταξύ των ηλεκτροδίων και των IEMs δύναται να επιφέρει σημαντική αντίσταση επαφής. Για να ξεπεραστούν αυτοί οι περιορισμοί, έχουν προταθεί ποικίλα ιοντοεναλλακτά πολυμερή για να αντικαταστήσουν τις IEMs σε συσκευές MCDI. Πολυπληθείς μελέτες έχουν αποδείξει ότι ένα κελί αποτελούμενο από ανθρακούχα ηλεκτρόδια επικαλυμμένα με λεπτή μεμβράνη ιοντοεναλλακτών πολυμερών παρουσιάζουν καλύτερη απόδοση κατά την αφαλάτωση συγκριτικά με ένα συμβατικό flow-by CDI κελί, και σε μερικές περιπτώσεις καλύτερη απόδοση και από συμβατικό MCDI κελί.

Παράδειγμα αποτελεί η έρευνα των Liu Y., Pan L., Xu X., Lu T. και Sun Z. στην οποία κατασκευάστηκε ένα μεταποιημένο κελί MCDI. Στο κελί αυτό ενσωματώθηκε μία ανιοντοεναλλακτική πολυμερική μεμβράνη (dimethyl diallyl ammonium chloride) και μία κατιοντοεναλλακτική πολυμερική μεμβράνη (polyethyleneimine) πάνω σε ηλεκτρόδια από νανοσωλήνες άνθρακα. Διαπιστώθηκε ότι το τροποποιημένο κελί MCDI παρουσίασε αφαιρετική ικανότητα NaCl κατά 93% υψηλότερη από το συμβατικό κελί flow-by CDI (25%) ή το κελί MCDI με εμπορικές IEMs (74%). Τα συνηθέστερα ιοντοεναλλακτά πολυμερή περιλαμβάνουν υλικά όπως πολυαιθυλενοϊμίνη (101) και η πολυβινυλική αλκοόλη με σταυροδεσμούς (102). Εναλλακτικά, είναι δυνατή η πρόσδεση πάνω στα ανθρακούχα ηλεκτρόδια ιοντοδεσμευτικών λειτουργικών ομάδων που λειτουργούν ως επικαλύψεις παρόμοια με IEMs χωρίς την πρόσδεση υψηλής ηλεκτρικής αντίστασης (103).

Γενικά υπάρχουν δύο βασικοί στόχοι στην βελτιστοποίηση των υλικών ηλεκτροδίων και μεμβρανών, η βελτίωση της απόδοσης αφαλάτωσης και η διασφάλιση της σταθερότητας στην απόδοση. Προσανατολιζόμενοι από τους δύο αυτούς στόχους, αναμένεται να συνεχιστούν οι προσπάθειες σύνθεσης νέων υλικών ηλεκτροδίων και μεμβρανών που μπορούν να παρέχουν επιθυμητή απόδοση και σταθερότητα στην διαδικασία με χαρακτηριστικό παράδειγμα να αποτελεί η κατασκευή ασύμμετρων πορώδων ηλεκτροδίων βασισμένων στον άνθρακα (104).

3.1.3. Εφαρμογές CDI - MCDI

α) Αφαλάτωση υφάλμυρου νερού: Η πληθώρα ύπαρξης πόρων υφάλμυρου νερού επί της γης μπορεί να παρέχει λύση στο πρόβλημα της λειψυδρίας, μέσω της αξιοποίησής τους με την χρήση τεχνολογιών αφαλάτωσης. Η αντίστροφη όσμωση και η απόσταξη αποτελούν επί του παρόντος τις πιο διαδεδομένες τεχνολογίες αφαλάτωσης παγκοσμίως. Παρόλα αυτά οι τεχνολογίες αυτές δεν είναι οι καταλληλότερες για την διαχείριση χαμηλής αλατότητας νερού, λόγω των σχετικά υψηλών ενεργειακών απαιτήσεων και την απαίτηση ενδεχόμενης επανιοντισμού του νερού με απαραίτητα μέταλλα για να καταστεί πόσιμο. Για την αφαλάτωση υφάλμυρου νερού οι τεχνολογίες χωρητικού απιονισμού φαίνεται να είναι πιο αποδοτικές καθώς βασίζονται στην απομάκρυνση των ιόντων άλατος που αποτελούν την μειοψηφία στο διάλυμα, συγκριτικά με τα μόρια νερού που οι άλλες μέθοδοι αποσκοπούν να απομακρύνουν. Επιπλέον, οι τεχνολογίες χωρητικού απιονισμού επιτρέπουν την αφαίρεση άλατος σε θερμοκρασίες δωματίου, χαμηλές πιέσεις και τάσεις με επιπλέον τη δυνατότητα ανάκτησης μέρος της καταναλισκόμενης ενέργειας.

β) Αφαλάτωση θαλασσινού νερού: Οι συμβατικές τεχνολογίες χωρητικού απιονισμού (CDI και MCDI) αντιμετωπίζουν δυσκολία στην διαχείριση νερού υψηλής αλατότητας όπως το θαλασσινό. Αυτό οφείλεται στην περιορισμένη δυνατότητα προσρόφησης ιόντων και την υψηλότερη ενεργειακή απαίτηση από την αντίστοιχη της αντίστροφης όσμωσης για διαχείριση υψηλής αλατότητας νερού. Η εφαρμογή των τεχνολογιών χωρητικού απιονισμού με ρευστά ηλεκτρόδια (FCDI), υβριδικού απιονισμού (HDI), μπαταρίας αφαλάτωσης (desalination battery) και αφαλάτωση με παρεμβολή κατιόντων (CID) καθιστούν πλέον δυνατή την χρήση του χωρητικού απιονισμού για την διαχείριση αλμυρού νερού.

γ) Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων: Η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από μολυσμένο νερό μέσω του χωρητικού απιονισμού βασίζεται στον μηχανισμό της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης. Σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων παίζουν επίσης τα φαινόμενα της φυσικοχημικής προσρόφησης και της ηλεκτροχημικής αναγωγή. Μέχρι στιγμής οι τεχνολογίες χωρητικού απιονισμού έχουν προσεγγίσει την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων όπως Zn(II), Cu(II), Fe(II), Fe(III), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Pd(II), V(V), Cr(III), Cr(VI), Li(I), As(III), As(V) και U(VI) (105). Εφαρμογές δέσμευσης και απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από απόβλητα βιομηχανιών μπορεί να επιφέρει σημαντική μείωση στην βιοσυσσωρευση και τις αρνητικές επιδράσεις τις στους έμβιους οργανισμούς.

δ) Απομάκρυνση ανόργανων ρυπαντών: Οι τεχνολογίες MCDI και FCDI μπορούν να επιδράσουν στην μείωση της σκληρότητας του νερού. Ως σκληρότητα του νερού ορίζεται η παρουσία σε αυτό κατιόντων ασβεστίου Ca^{+2} και μαγνησίου Mg^{+2} . Μέσω εφαρμογών MCDI και FCDI μπορεί να επιτευχθεί επιλεκτική απομάκρυνση από το νερό Ca^{+2} και Mg^{+2} έναντι του Na^{+2} λόγω παρουσίας των κατιοντοεναλλασόμενων μεμβρανών (CEMs) που ρυθμίζουν την κινητική μεταφοράς των ιόντων (106).

ε) Απομάκρυνση οργανικών ρυπαντών: Πέραν της απομάκρυνσης ανόργανων ρυπαντών και βαρέων μετάλλων οι τεχνολογίες χωρητικού απιονισμού μπορούν χρησιμοποιηθούν για απομάκρυνση και οργανικών ρυπαντών όπως ιονιζόμενα αντιβιοτικά και βαφές, καρβονυλικούς, θειϊκούς και φωσφορικούς οργανικούς ρυπαντές μέσω ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης (107).

στ) Απολύμανση νερού: Ο χωρητικός απιονισμός μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απολύμανση του νερού από βακτήρια. Οι απολυμαντικές ικανότητες των κελιών χωρητικού απιονισμού με ηλεκτρόδια άμορφου ενεργού άνθρακα αποδίδονται στην ηλεκτρορόφηση των βακτηριδιακών κυττάρων που φέρουν αρνητικά φορτία οφειλόμενα στην παρουσία λιποπολυσακχαρητών χωρίς όμως να τα σκοτώνουν. Τα ηλεκτρόδια ενεργού άνθρακα μπορούν να υποστούν επιφανειακή μορφοποίηση για την ενίσχυση των απολυμαντικών τους ιδιοτήτων. Παράδειγμα αποτελεί η προσθήκη αντιμικροβιακών υλικών που μπορούν να σκοτώσουν αποτελεσματικά μικρόβια κατόπιν επαφής μέσω φυσικής διάρρηξης της ανιοντικής μικροβιακής κυτταρικής μεμβράνης (108).

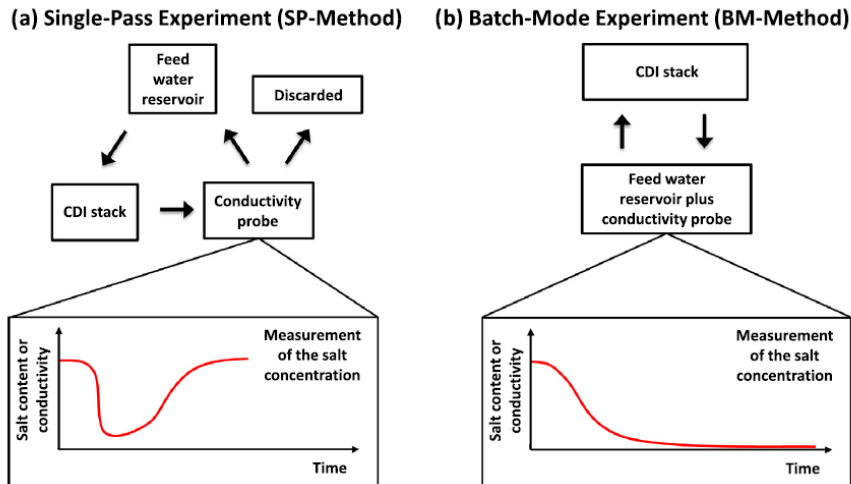
ζ) Ανάκτηση πρώτων υλών: Μία πολλά υποσχόμενη εφαρμογή των τεχνολογιών χωρητικού απιονισμού είναι η επιλεκτική ανάκτηση πολύτιμων πρώτων υλών όπως το Li, το Pd, το V και άλλων πολύτιμων μετάλλων από απόβλητα της βιομηχανίας ή φυσικές πηγές νερού πλούσιων σε μέταλλα (109).

3.1.4. Τρόπος λειτουργίας

Γενικά υπάρχουν δύο είδη σχεδιασμού για flow-by CDI και MCDI αναφορικά με τη ροή του ρευστού, batch και single-pass mode λειτουργία. Η batch mode λειτουργία αναφέρεται σε διάταξη όπου το νερό τροφοδοτείται από ένα μικρό δοχείο και η εκροή των κελιών CDI επιστρέφει στο δοχείο τροφοδοσίας όπου μετράται η αγωγιμότητα. Το δοχείο θα πρέπει να είναι αρκετά μικρό ώστε η μεταβολή στην αγωγιμότητα είναι διακριτή και μπορεί να μετρηθεί με ακρίβεια. Κατά την διάρκεια της προσρόφησης, η μετρώμενη αγωγιμότητα μειώνεται σταδιακά μέχρι μία χαμηλή τιμή όπου ισορροπεί ενδεικνύοντας τον κορεσμό των ηλεκτροδίων (96).

Εν αντιθέσει, η single-pass λειτουργία αναφέρεται σε διάταξη όπου το νερό παρέχεται από ένα μεγάλο δοχείο και το απορρέον νερό που προέρχεται από το κελί είτε απορρίπτεται είτε ανακυκλώνεται οδηγούμενο πίσω στο δοχείο τροφοδοσίας. Η αγωγιμότητα του υπό κατεργασία ύδατος μετράται απευθείας στην έξοδο της μονάδας CDI. Ο όγκος του δοχείου τροφοδοσίας πρέπει να είναι αρκετά μεγάλος ώστε να διασφαλιστεί ότι η παρεχόμενη αγωγιμότητα αλλάζει μόνο ελαφρώς κατά τη διάρκεια διαδοχικών κύκλων όταν τόσο οι αραιωμένες όσο και οι συμπυκνωμένες ροές επιστρέφουν στο δοχείο τροφοδοσίας. Κατά την εκρόφηση, η μετρούμενη αγωγιμότητα της εκροής θα μειωθεί γρήγορα και θα αγγίξει μία ελάχιστη τιμή υπό την εφαρμογή σταθερής τάσης φορτίσεως ακολουθούμενη από σταδιακή αύξηση στην τιμή της αγωγιμότητας ύδατος εισαγωγής (96).

Παρότι η batch λειτουργία είναι απλούστερη από την single-pass λειτουργία, η single-pass λειτουργία είναι συνηθέστερη και πιο αποδοτική για πρακτικές εφαρμογές καθώς το υπό επεξεργασία ύδωρ περνάει μέσω της CDI συσκευής μία φορά αντί να ανακυκλώνεται πολλές φορές. Για τον υπολογισμό της απόδοσης αφαίρεσης ιόντων και της ικανότητας προσρόφησης ιόντων σε ισορροπία flow-by CDI και MCDI κελιών, είναι απαραίτητη η μέτρηση της συγκέντρωσης ιόντων της εκροής συναρτήσει του χρόνου. Για έναν ηλεκτρολύτη, η συγκέντρωση μπορεί να καθοριστεί από την αγωγιμότητα του διαλύματος. Για μείγμα ηλεκτρολυτών, δείγματα ύδατος πρέπει να συλλεγούν σε κατάλληλα χρονικά διαστήματα. Εν συνεχεία, η συγκέντρωση ιόντων πρέπει να αναλυθεί με τη χρήση αναλυτικών μεθόδων όπως η χρωματογραφία ιόντων.



Εικόνα 7: Αναπαράσταση δύο σχεδίων για CDI πειράματα (α) Πείραμα Single pass (SP- λειτουργία) Η αγωγιμότητα μετράται στην έξοδο της στιβάδας ή του κελιού, και η εκροή απορρίπτεται ή ανακυκλώνεται στην δεξαμενή παροχής (β) Πείραμα Batch-mode (BM- λειτουργία) η αγωγιμότητα μετράται σε ένα μικρό δοχείο ανακυκλοφορίας (17).

Επιπλέον, υπάρχουν δύο συνήθεις καταστάσεις φορτίσεως για το στάδιο της προσρόφησης α) συνεχούς τάσης (Constant Voltage - CV) και β) συνεχούς ρεύματος (Constant Current - CC). Τρία είδη αποφόρτισης για το στάδιο της εκρόφησης μηδενική-τάση μέσω βραχυκύκλωσης (short circuit), αντίστροφη τάση (reverse constant-voltage) και αντίστροφο ρεύμα (reverse constant-current) (96). Μεταξύ αυτών, προσρόφηση συνεχούς τάσης συνδυασμένη με εκρόφηση μηδενικής τάσης (CV-ZVD) είναι η συνηθέστερη και πιο κλασική επιλογή. Προσρόφηση συνεχούς ρεύματος συνδυασμένη με εκρόφηση μηδενικής τάσης ή εκρόφηση αντίστροφου ρεύματος είναι επίσης μία καλή εναλλακτική για flow-by CDI και MCDI κελιά.

Εφαρμόζοντας διαφορετικές καταστάσεις λειτουργίας για κύκλους προσρόφησης-εκρόφησης μπορεί να οδηγήσει σε διαφορετικά αποτελέσματα αφαλάτωσης. Μία σημαντική ακόμα παράμετρος είναι αν η λειτουργία θα πραγματοποιηθεί υπό συνεχή τάση (constant voltage - CV) ή συνεχές ρεύμα (constant current - CC). Τα κριτήρια που καθορίζουν αυτήν την επιλογή είναι ποικίλα, όπως παράδειγμα η απαίτηση για σταθερή συγκέντρωση ιόντων στην εκροή ή η χαμηλή κατανάλωση ενέργειας. Από πλευράς συγκέντρωσης ιόντων στην εκροή, η CC κατάσταση λειτουργίας είναι προτιμότερη από την CV γιατί σε αντίθεση με την αξιοσημείωτη μεταβολή στην συγκέντρωση ιόντων της εκροής κατά την CV λειτουργία, μία σταθερή και ρυθμιζόμενη συγκέντρωση ιόντων μπορεί να επιτευχθεί στην CC λειτουργία. Από άποψη κατανάλωσης ενέργειας, στην βιβλιογραφία συχνά αναφέρεται ότι η CC κατάσταση λειτουργίας υπερτερεί ενεργειακά σε πειραματικό και θεωρητικό επίπεδο συγκριτικά με την CV κατάσταση λειτουργίας (110). Βασισμένο τόσο σε πειραματικές αξιολογήσεις όσο και θεωρητικές αναλύσεις, παρουσιάστηκε ότι εάν η CC ή η CV φόρτιση είναι πιο αποδοτική για ένα σύστημα MCDI εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την απορρόφηση ιόντων που στοχεύεται και σε μικρότερο βαθμό στον κινηματικό βαθμό φόρτισης. Στην (111) βρέθηκε ότι, χωρίς ανάκτηση ενέργειας δεν υπάρχει διαφορά σε κατανάλωση ενέργειας μεταξύ CC και CV λειτουργίας. Σε περίπτωση ανάκτησης του 50% της ενέργειας που απελευθερώνεται κατά την αποφόρτιση, η CC έχει χαμηλότερη ενεργειακή κατανάλωση από την CV. Επιπλέον, η λειτουργία CC είναι ενεργειακά αποδοτικότερη όσο η αποδοτικότητα φορτίσεως είναι ψηλά, ενώ σε υψηλή συγκέντρωση άλατος η CV θα είναι ενεργειακά αποδοτικότερη. Αναφορικά με το στάδιο της εκρόφησης, η προσέγγιση της αντίστροφης τάσης δεν είναι εφικτή στην μέθοδο flow-by CDI γιατί τα ιόντα που απελευθερώνονται από το ένα ηλεκτρόδιο μπορούν γρήγορα

να επαναπορροφηθούν από το άλλο ηλεκτρόδιο προτού εξέλθουν από το κελί. Η εμφάνιση του φαινομένου αυτού αποτρέπεται στην μέθοδο MCDI καθώς τα αποδεσμευόμενα ηλεκτρόνια από το ένα ηλεκτρόδιο δεν μπορούν να μεταφερθούν στο άλλο εξαιτίας της παρουσίας των IEMs (112).

Προσπάθεια έχει γίνει προς ανάπτυξη νέων μεθόδων λειτουργίας αναφορικά με την ροή του ρευστού και την ενεργειακή απόδοση των καταστάσεων φόρτισης και αποφόρτισης, προς βελτίωση της απόδοσης. Παράδειγμα επέμβασης στην ροή ρευστού είναι η μελέτη (113) όπου εξετάστηκε η λειτουργία μίας νέας μεθόδου λειτουργίας που βελτιστοποιεί την ροή άλμης (εκροής κατά την αποφόρτιση) η οποία είναι πιο συμπυκνωμένη από το διάλυμα παροχής, στην αναγέννηση της μονάδας (M)CDI κατά την εκρόφηση στην οποία διαπιστώθηκε σημαντική ενεργειακή απόδοση και ανάκτηση πόσιμου ύδατος. Αναφορικά με το κομμάτι της ενέργειας, στην μελέτη (114) παρουσιάστηκε ότι με την χρήση μεταβλητής πόλωσης (αντιστρέφοντας την πόλωση των ηλεκτροδίων) σε κάθε βήμα φόρτισης, μπορεί να ενισχυθεί η σταθερότητα της διεργασίας των flow-by CDI συστημάτων. Στην μελέτη των Kim T., Dykstra J.E., Porada S., van der Wal A. και Yoon J. περιγράφεται μία νέα μορφή λειτουργίας για το στάδιο της εκρόφησης, κατά το οποίο εφαρμόζοντας τάση αποφόρτισης χαμηλότερη από αυτήν της φόρτισης αλλά με την ίδια πολικότητα, επιτυγχάνεται αύξηση στην απόδοση φόρτισης ενός κύκλου flow-by CDI, μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης, συνοδευόμενες με μικρή απώλεια στην ικανότητα προσρόφησης άλατος.

3.1.5. Φαρανταϊκές αντιδράσεις

Παρότι οι μη-Φαρανταϊκές διαδικασίες όπως η χωρητική αποθήκευση ιόντων και η μεταφορά ιόντων αποτελούν το κύριο κομμάτι των φαινομένων CDI, οι Φαρανταϊκές αντιδράσεις (π.χ. οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις στην επιφάνεια και στο εσωτερικό των ηλεκτροδίων) επίσης διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη λειτουργία των συστημάτων CDI. Οι Φαρανταϊκές αντιδράσεις ως μία από τις δύο κύριες πηγές απωλειών ενέργειας (αντίστασης και παρασιτικές) οδηγούν σε μείωση ενεργειακής απόδοσης καθώς το επαγόμενο παρασιτικό ρεύμα από τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις δεν επιδρά στην διεργασία προσρόφησης ιόντων. Οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων μπορούν επίσης να συμβάλλουν σε διακυμάνσεις του pH στην εκροή, στην μείωση της χημικής σταθερότητας και της αποδοτικότητας των ηλεκτροδίων (115). Παρόλα αυτά τα παραγόμενα προϊόντα αυτών των αντιδράσεων όπως το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) και το ελεύθερο χλώριο μπορούν να χρησιμοποιηθούν εποικοδομητικά σε συνδυασμό με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας ή όζοντος για απολύμανση του νερού και διάσπαση των οργανικών μολυντών. Υπάρχουν δύο βασικοί τύποι Φαρανταϊκών αντιδράσεων στα flow-by CDI και MCDI συστήματα (α) ανοδικές αντιδράσεις συσχετιζόμενες με την οξείδωση των ηλεκτροδίων άνθρακα, ιόντων χλωρίου, νερού κ.τ.λ. (β) καθοδικές αντιδράσεις που περιλαμβάνουν αναγωγή διαλυμένου οξυγόνου (DO) και άλλων συγκεκριμένων ιόντων.

Η οξείδωση του άνθρακα αναφέρεται στο φαινόμενο όπου η άνοδος άνθρακα συμμετέχει στις διαδικασίες οξείδωσης με άνθρακα να μετατρέπεται σε λειτουργικές ομάδες που περιέχουν C=O και διοξείδιο του άνθρακα (116). Από όλες τις Φαρανταϊκές αντιδράσεις, η οξείδωση του άνθρακα είναι η πιο σημαντική και προσελκύει την μεγαλύτερη προσοχή λαμβάνοντας υπόψη την υψηλή πιθανότητα να παρουσιαστούν όταν ένα κελί flow-by CDI και MCDI λειτουργεί (το δυναμικό οξειδοαναγωγής για την οξείδωση του άνθρακα είναι +0.207 V/SHE) (117). Τα αρνητικά επαγόμενα αποτελέσματα αυτών των αντιδράσεων είναι η αποδόμηση της πορώδους δομής και η απώλεια μάζας γεγονός που συνεπάγεται μείωση του χρόνου ζωής των ηλεκτροδίων και περιορισμός της αποδοτικότητας του CDI (116). Στην πηγή (118) διεξήχθησαν μακροπρόθεσμα (διάρκειας 18 ημερών) πειράματα flow-by CDI, τα οποία παρουσίασαν μείωση της προσρόφησης άλατος προκαλούμενη από παρασιτικές Φαρανταϊκές αντιδράσεις.

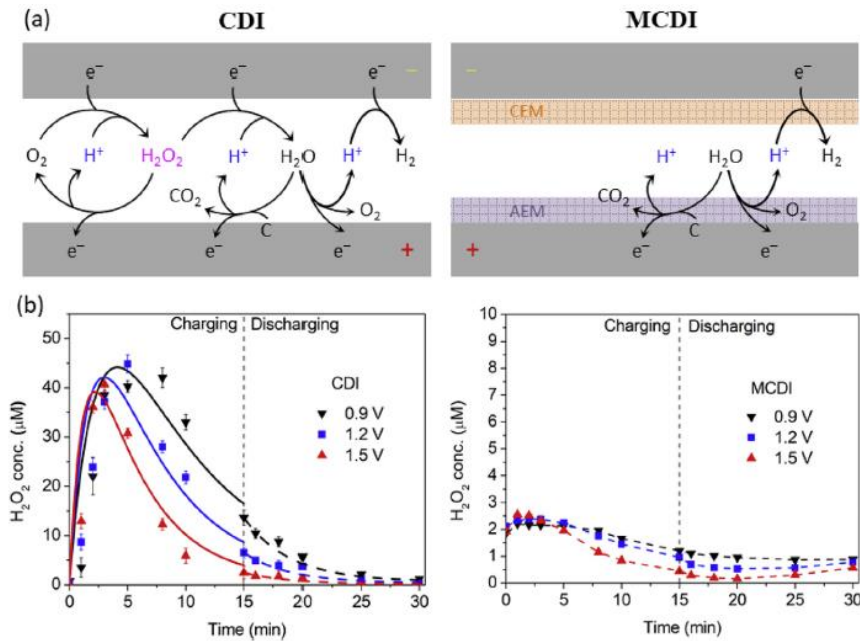
Προκειμένου να αντιμετωπιστεί/ελαχιστοποιηθεί η ανοδική οξείδωση του άνθρακα, μερικές προσεγγίσεις που μπορούν να εφαρμοστούν περιλαμβάνουν τη σύνθεση ανθεκτικών σε οξείδωση υλικών (π.χ. ηλεκτρόδια άνθρακα-τιτανίας) (119), χρήση καινοτόμων σχεδιασμών κελιών (π.χ. ανεστραμμένος χωρητικός απιονισμός - inverted CDI) (120) ή εφαρμογή του κατάλληλου τρόπου λειτουργίας (π.χ. φόρτιση συνεχούς ρεύματος και περιοδική μεταβολή της τάσης) (121).

Επιπλέον της ανοδικής οξείδωσης του άνθρακα, δύναται να λάβει χώρα η ανοδική οξείδωση ιόντων χλωρίου (Cl^-) και νερού κατά την διαχείριση υφάλμυρου νερού υπό την προϋπόθεση ότι τα δυναμικά των ανόδων στα κελιά flow-by CDI και MCDI είναι επαρκώς θετικά ώστε να εξελιχθούν αυτές οι αντιδράσεις. Ελεύθερο χλώριο (Cl_2) μπορεί να παραχθεί μέσω της άμεσης οξείδωσης του Cl^- στην άνοδο (πρότυπο δυναμικό ηλεκτροδίου $E^0=+1,36$ V/SHE), ακολουθούμενο από αντίδραση υδρόλυσης για τον σχηματισμό υποχλωριώδους οξέος (HClO). Το HClO και το ClO^- μπορούν να οξειδωθούν περαιτέρω σε (ClO_3^-) στην άνοδο (116). Σε κάθε περίπτωση, τα ανιόντα χλωρίου (Cl^-) στην επιφάνεια της ανόδου, θεωρούνται στο διάλυμα, ως ο κύριος συντελεστής στην παραγωγή ClO_3^- συγκριτικά με τα ελεύθερα Cl^- (122). Αναφορικά με την ανοδική οξείδωση του νερού, αυτή συμβαίνει σε πρότυπο δυναμικό ηλεκτροδίου 1,23

V/SHE και αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο η διαδικασία (M)CDI πραγματοποιείται σε τάση φορτίσεως κάτω των 1,23 V. Παρά ταύτα, στην πραγματικότητα η διαφορά δυναμικού στο κελί μπορεί να υπερβαίνει τα 1,23 V λόγω της αντίστασης που παρουσιάζει το κύκλωμα και έτσι δεν πραγματοποιείται ηλεκτρόλυση (123). Τέλος ως θετική επίδραση, οι ανοδικές αντιδράσεις οξειδωσης μπορούν να συμβάλουν στην απομάκρυνση συγκεκριμένων οργανικών συστατικών (π.χ. φαινόλες) και ανόργανων μολυντών (π.χ. αρσενικό και ιόντα βρωμίου) από το νερό μέσω συνδυασμού Φαρανταϊκών και μη-Φαρανταϊκών διεργασιών.

Μεταξύ των αναγωγικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στην κάθοδο, η αναγωγή του διαλυμένου οξυγόνου (DO) είναι η συνηθέστερη καθώς το διαλυμένο οξυγόνο είναι σύνηθες σε νερό τροφοδοτούμενο σε κελιά CDI. Πρόσφατες μελέτες σε batch-mode CDI έχουν αποκαλύψει ότι σημαντικές συγκεντρώσεις υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) μπορούν να παραχθούν κατά την φόρτιση των flow-by CDI κελιών Η παραγωγή H_2O_2 ξεκινάει από την καθοδική αναγωγή του DO συνοδευόμενη με κατανάλωση του DO ως συνέπεια της ανοδικής οξειδωσης και καθοδικής αναγωγής του H_2O_2 . Ταυτόχρονα διαπιστώνεται συνεχής αύξηση του ρυθμού αντίδρασης με παράλληλη αύξηση της τάσης φορτίσεως (0.5-1.5 V) (124). Στην μελέτη (125) σημειώνεται η καθοδική παραγωγή H_2O_2 κατά την single-pass flow-by CDI λειτουργία. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε μία σχεδόν συνεχής συγκέντρωση H_2O_2 στην εκροή καθόλη τη διάρκεια του σταδίου της φορτίσεως, η παρουσία του οποίου αποτελεί εξήγηση στις διακυμάνσεις του pH. Η Εικόνα 8(a) αναπαριστά σχηματικά όλες τις Φαρανταϊκές αντιδράσεις που δύναται να συμβούν σε ένα κελί flow-by CDI κατά τη διάρκεια της φόρτισης περιλαμβάνοντας τόσο καθοδική αναγωγή του DO όσο και ανοδική οξείδωση των ηλεκτροδίων άνθρακα και του νερού απουσία οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων ηλεκτρολύτη. Σε αντίθεση με την αυξημένη ποσότητα H_2O_2 σε flow-by CDI κελιά, δεν παράγεται σχεδόν καθόλου H_2O_2 σε MCDI κελιά. Η συγκέντρωσή του είναι χρονικά σταθερή με τιμή $<2 \mu M$ κατά την φόρτιση και αποφόρτιση όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 8(b). Λόγω της πρόσδεσης των IEMs στις επιφάνειες ηλεκτροδίων άνθρακα, η προσβασιμότητα του οξυγόνου στα ηλεκτρόδια περιορίζεται στην περίπτωση του MCDI αναστέλλοντας την βασική αντίδραση που είναι υπεύθυνη για σημαντική μείωση στην ποσότητα του H_2O_2 που παράγεται στο σύστημα (126). Τα αποτελέσματα αυτά εισάγουν νέα δεδομένα στην επιλογή της καταλληλότερης μεθόδου μεταξύ flow-by CDI και MCDI. Για παράδειγμα, παρά την χαμηλότερη χωρητικότητα αφαίρεσης άλατος και την χαμηλότερη απόδοση φόρτισης, η μέθοδος flow-by CDI μπορεί να αποτελεί μία καλύτερη επιλογή σε σύγκριση με την MCDI κατά τη διαχείριση υδάτων που περιέχουν μικροοργανισμούς και ίχνη οργανικών μολυντών καθώς το σχηματιζόμενο H_2O_2 μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένα αποτελεσματικό απολυμαντικό ή ως πρώτη ύλη για την παραγωγή πιο ισχυρών οξειδωτικών μέσων όπως οι ρίζες υδροξυλίου (hydroxyl radicals). Πέραν της αναγωγής του DO, οι καθοδικές αναγωγικές αντιδράσεις μπορούν να αποτελέσουν σημαντικό εργαλείο στην αφαίρεση βαρέων μετάλλων (π.χ. Cd(II), V(V)) από το νερό ως αποτέλεσμα πιθανών αποθέσεων των μετάλλων στα ηλεκτρόδια (127).

Οι Φαρανταϊκές αντιδράσεις σε συστήματα flow-by CDI και MCDI προσελκύουν αυξανόμενη προσοχή από την ακαδημαϊκή κοινότητα και την βιομηχανία. Παρά την πρόοδο, πολλά ερωτήματα παραμένουν αναπάντητα σχετικά με την κατανόηση του μηχανισμού λειτουργίας των Φαρανταϊκών αντιδράσεων ως προς την αποτελεσματική κατανόηση των αρνητικών επιδράσεων με στόχο την ελαχιστοποίησή τους και την ταυτόχρονη εκμετάλλευση των πλεονεκτημάτων τους.



Εικόνα 8: (α) Σχηματική αναπαράσταση Φαρανταϊκών αντιδράσεων σε κελιά CDI και MCDI κατά τη φόρτιση απουσία οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων (β) Δυναμική διακύμανση συγκέντρωσης H_2O_2 κατά τη φόρτιση και εκφόρτιση σε κελιά CDI και MCDI σε διαφορετικές τάσεις φορτίσεως.

3.2. Γεωμετρίες κελιών CDI

Η γεωμετρία/ διάταξη του κελιού αποτελεί έναν σημαντικό παράγοντα της διεργασίας του χωρητικού απιονισμού. Σε αυτό το πλαίσιο έχουν αναπτυχθεί διαφορετικές γεωμετρίες και οι δύο βασικότεροι συμβατικοί τύποι παρατίθενται εν συνεχεία.

3.2.1. Γεωμετρία Flow-by CDI

Η γεωμετρία Flow-by CDI αποτελεί την βασική μορφή κελιού. Σε ένα αναλογικό σύστημα Flow-by ένα μικρό κενό μεταξύ των ηλεκτροδίων (που επιτυγχάνεται από έναν διαχωριστή (separator)) διαμέσω του οποίου το νερό μπορεί να ρέει κατά μήκος των ηλεκτροδίων που βρίσκονται το ένα παράλληλα στο άλλο.

3.2.2. Γεωμετρία Flow-through CDI

Με κάποιες μετατροπές στο κελί CDI, προκύπτει το κελί flow-through CDI όπου το νερό παροχής ρέει διαμέσου των ηλεκτροδίων (όχι παράλληλα στα ηλεκτρόδια), παράλληλα στο εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο (128). Η πρώτη μελέτη πάνω σε flow-through CDI διεξήχθη το 70' από τον Johnson (66). Ένα βασικό πλεονέκτημα των κελιών flow-through CDI έναντι των flow-by CDI είναι ότι εφόσον ο διαχωριστής (separator) δεν λειτουργεί ως κύριο κανάλι για την ροή του νερού, το πάχος του εντός του κελιού μπορεί να ελαχιστοποιηθεί (από 200-500 μm σε περίπου 10 μm) δεδομένου ότι δεν συμβαίνουν βραχυκυκλώματα. Συνεπώς παρέχεται η δυνατότητα για πιο μικρά κελιά, βελτιωμένους ρυθμούς αφαλάτωσης και υψηλότερη μείωση στην συγκέντρωση αλατότητας του ύδατος παροχής ανά μονάδα φορτίου (129). Βασικό

μειονέκτημα των κελιών flow-through CDI αποτελεί η ανάπτυξη υψηλότερων πιέσεων συναρτήσει της παροχής. Προκειμένου να επιτευχθεί ικανοποιητική παροχή σε λογικά εύρη πιέσεων, τα κελιά flow-through CDI απαιτούν την χρήση εξειδικευμένων ηλεκτροδίων που διαθέτουν σχετικά μεγάλους μακροπόρους με διάμετρο άνω του 1 μm. Σε πειράματα όπου χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτρόδια με αυξημένο μακροπορώδες επιτυγχάνθηκαν χαμηλότερες πιέσεις παροχής ταυτόχρονα όμως διαπιστώθηκε ότι τα ηλεκτρόδια έπρεπε να διαθέτουν μικροπόρους της κλίμακας του νάνο προκειμένου να επιτευχθεί υψηλή προσρόφηση άλατος (130). Η απαίτηση ύπαρξης τόσο των μεγάλων μακροπόρων όσο και των μικρών μικροπόρων περιορίζει την ποικιλία υλικών ηλεκτροδίων που είναι κατάλληλα για την κατασκευή flow-through CDI κελιών. Νέες τεχνολογίες τείνουν να εξαλείψουν τέτοιου είδους προβλήματα καθώς με την χρήση ακτινών laser μπορούν σε εμπορικά ηλεκτρόδια ενεργού άνθρακα να δημιουργήσουν πορώδη δίκτυα με διάμετρο 200 μm. Ως συνέπεια στα ηλεκτρόδια αυτά επιτυγχάνθηκε βελτιωμένη υδραυλική διαπερατότητα χωρίς αρνητική επίδραση στην χωρητικότητα προσρόφησης άλατος. Κατά αυτόν τον τρόπο υλικά ηλεκτροδίων προοριζόμενα για flow-by CDI εφαρμογές μπορούν να αποτελέσουν ελκυστικές επιλογές για flow-through CDI ηλεκτρόδια. Βασικό μειονέκτημα των flow-through CDI ηλεκτροδίων είναι ο αυξημένος ρυθμός οξείδωσης των θετικών ηλεκτροδίων. Προτεινόμενες λύσεις είναι να μειωθεί το διαλυμένο οξυγόνο στο νερό παροχής μέσω παροχής αζώτου (131) ή η επιφανειακή χημική τροποποίηση των ηλεκτροδίων άνθρακα (130).

Γεωμετρία CDI	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Flow-by	Εύκολος σχεδιασμός με χαμηλό κόστος κατασκευής των επίπεδων πυκνών ηλεκτροδίων	Χαμηλός ρυθμός παροχής λόγω του χαμηλής διαπερατότητας των ηλεκτροδίων
	Υψηλός βαθμός ανάκτησης ενέργειας	Μεγάλοι χρόνοι αφαλάτωσης
	Χαμηλή κατανάλωση ενέργειας	
Flow-through	Υψηλός ASAR λόγω της υψηλής κινηματικής που ενισχύεται λόγω των δινών που αναπτύσσονται εντός των πόρων	Υψηλό κόστος κατασκευής των πορώδων ηλεκτροδίων
	Υψηλός mSAC των πορώδων ηλεκτροδίων	
	Υψηλοί ρυθμοί παροχής λόγω της χαμηλής αντίστασης ροής που επιτυγχάνονται μέσω των πορώδων ηλεκτροδίων	

Πίνακας 1: Σύγκριση γεωμετριών flow-by και flow-through CDI.

3.2.3. Χωρητικός απιονισμός μεμβράνης (MCDI)

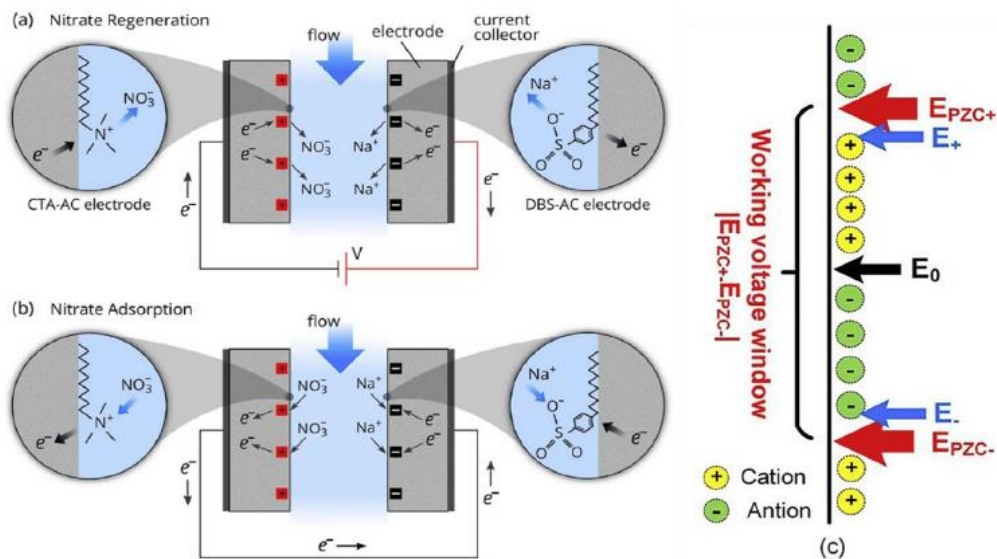
Η τεχνολογία χωρητικού απιονισμού μεμβράνης (MCDI), αποτελεί μία τεχνική που γίνεται ολοένα και πιο δημοφιλής για αφαλάτωση μέτριας αλατότητας νερού. Ο χωρητικός απιονισμός όπως αναφέρθηκε περιλαμβάνει την ηλεκτροστατική προσρόφηση φορτισμένων σωματιδίων από την ροή του νερού, πάνω στα φορτισμένα ηλεκτρόδια του κελιού, με αποτέλεσμα την παραγωγή νερού μειωμένης αλατότητας. Όλες οι συμβατικές τεχνολογίες χωρητικού απιονισμού (CDI, MCDI) χρησιμοποιούν τον ίδιο μηχανισμό. Οι κύριες διαφορές εντοπίζονται στην διάταξη του κελιού. Στην περίπτωση του MCDI, μία κατιοντοεναλλακτική μεμβράνη (CEM) και μία ανιοντοεναλλακτική (AEM) τοποθετούνται μπροστά από το ηλεκτρόδιο. Η προσθήκη ιοντοεναλλακτικών μεμβρανών (IEMs) στο MCDI μειώνουν την απώθηση των όμοια φορτισμένων ιόντων. Ως συνέπεια βελτιώνονται σημαντικά παραμέτροι του χωρητικού απιονισμού όπως η αποδοτικότητα φορτίου (Charge Efficiency (Λ)), ικανότητα προσρόφησης άλατος (Salt Adsorption Capacity (SAC)) κ.α. (40).

3.2.4. Ανεσταμαμένος χωρητικός απιονισμός - Inverted CDI

Κατά τη λειτουργία φορτίσεως με εφαρμογή συνεχούς τάσης έχει παρατηρηθεί ασταθής απόδοση του CDI, κυρίως αδυναμία αφαίρεσης άλατος. Αυτή η πτώση της αποδοτικότητας επαφίεται κυρίως στον σχηματισμό στρωμάτων οξειδίων στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων άνθρακα κατά την οξείδωση της ανόδου σε υδατικά διαλύματα. Προκειμένου να διατηρηθεί η απόδοση της αφαλάτωσης εφευρέθηκε μία καινοτόμα τεχνολογία χωρητικού απιονισμού, επονομαζόμενη ως ανεσταμαμένος χωρητικός απιονισμός (i-CDI) (132). Ένα σύστημα i-CDI περιλαμβάνει τη χρήση μίας ανόδου με καθαρά αρνητικό φορτίο στην επιφάνεια της και μίας καθόδου με καθαρά θετικό φορτίο στην επιφάνειά της, παρουσιάζοντας συνεπώς μία τελείως αντίθετη συμπεριφορά προσρόφησης-εκρόφησης συγκριτικά με τα συμβατικά CDI συστήματα. Στην περίπτωση του i-CDI η φόρτιση του κελιού οδηγεί σε προσρόφηση ιόντων από τις EDLs των ηλεκτροδίων και την αποφόρτιση του κελιού βραχυκυκλώνοντας την άνοδο και την κάθοδο προκαλώντας εκρόφηση των προς απόρριψη ιόντων (133) Εικόνα 9(a) και (b).

Τα ανεσταμαμένοι χωρητικού απιονισμού συστήματα διαθέτουν μεγάλη διάρκεια ζωής κατά τη λειτουργία άλλα υστερούν σε ικανότητα αφαίρεσης άλατος λόγω του περιοσμού που θέτει το σχετικά μικρό παράθυρο τάσης λειτουργίας τους. Το παράθυρο τάσης λειτουργίας στον i-CDI ρυθμίζεται από τη διαφορά μεταξύ δυναμικού μηδενικής φόρτισης (E_{PZC}) της ανόδου και δυναμικού μηδενικής φόρτισης (E_{PZC}) της καθόδου, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 9(c). Παρόλα αυτά, βελτιστοποιώντας το E_{PZC} των ηλεκτροδίων (συγκεκριμένα, η άνοδος χρειάζεται θετικότερο E_{PZC} ενώ η κάθοδος απαιτεί αρνητικότερο E_{PZC}) είναι υψηλής σημασίας για την μεγέθυνση του παραθύρου τάσης λειτουργίας. Με την εισαγωγή των αρνητικά φορτισμένων λειτουργικών μονάδων το E_{PZC} μπορεί να μεταβληθεί σε θετικότερες τιμές ενώ η εισαγωγή θετικά φορτισμένων λειτουργικών μονάδων το E_{PZC} μπορεί να μεταβληθεί σε αρνητικότερες τιμές (134). Στα i-CDI συστήματα, η οξείδωση της ανόδου δεν θεωρείται ως μία αρνητική επίδραση όπως στην περίπτωση των κλασικών CDI συστημάτων. Στην πραγματικότητα, λειτουργικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο και σχηματίζονται κατά την οξείδωση του άνθρακα αυξάνουν το καθαρά αρνητικό φορτίο της επιφάνειας και αλλάζει το E_{PZC} της ανόδου σε θετικότερες τιμές, συμβάλλοντας κατά αυτόν τον τρόπο στη διεύρυνση του παραθύρου εσωτερικής τάσης λειτουργίας. Παρόλα αυτά είναι αξιοσημείωτο να αναφερθεί ότι ο συνεχής σχηματισμός στρωμάτων οξειδίων στην επιφάνεια της ανόδου δύναται να αυξήσει την

αντίσταση της ανόδου. Συνεπώς τα στρώματα αυτά σταδιακά μειώνουν την αποθήκευση ιόντων στο κελί i-CDI προκαλώντας περιορισμό της απόδοσης (135).



Εικόνα 9: Σχηματική αναπαράσταση του κελιού i-CDI που περιλαμβάνει αναγέννηση αζώτου (133).

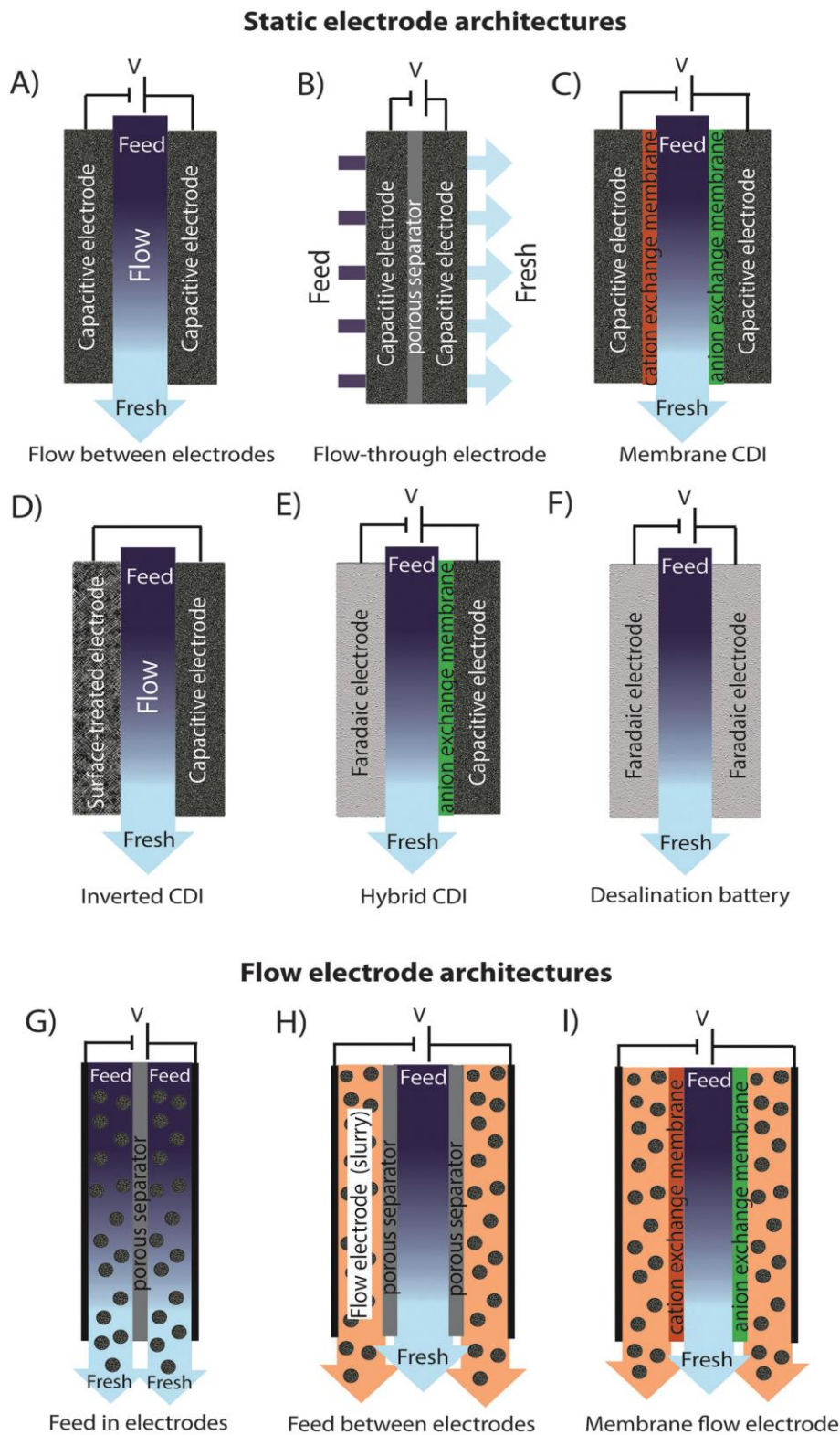
3.2.5. Χωρητικός απιονισμός με ρευστά ηλεκτρόδια (Flow CDI - FCDI)

Στα συμβατικά (M)CDI κελιά, η ικανότητα αφαίρεσης άλατος είναι περιορισμένη σε μεγάλο βαθμό από τα σταθερά ηλεκτρόδια, καθιστώντας τα συμβατικά (M)CDI κελιά κατάλληλα για τη διαχείριση υφάλμυρου/χαμηλής αλατότητας νερού. Επιπλέον, η κατασκευή σταθερών ηλεκτροδίων είναι πολύπλοκη και σχεδόν το 20% αυτών κατασκευάζεται από αγώγιμα μέσα και πολυμερικούς συνδέτες που διαθέτουν αμελητέα ικανότητα προσρόφησης ιόντων. Ένα κελί χωρητικού απιονισμού με ρευστά ηλεκτρόδια FCDI προκύπτει από την τροποποίηση ενός MCDI κελιού μέσω της χρήσης ρευστών ηλεκτροδίων κατασκευασμένων από σκόνη άνθρακα, αντί στατικών ηλεκτροδίων. Το FCDI δίνει την δυνατότητα συνεχούς αφαλάτωσης και σταθερής παραγωγής αφαλατωμένου ύδατος. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της αναγέννησης ηλεκτροδίων απλά αναμειγνύοντας τα θετικά και αρνητικά φορτισμένα ρευστά ηλεκτρόδια, ακολουθώντας διαχωρισμό τους από το νερό μέσω φυγοκέντρισης (105).

3.2.6. Υβριδικός χωρητικός απιονισμός (Hybrid CDI - HCDI), Μπαταρία αφαλάτωσης (Desalination Battery), Αφαλάτωση με παρεμβολή κατιόντων (Cation intercalation desalination - CID)

Μεγάλη καινοτομία στην τεχνολογία του χωρητικού απιονισμού αποτέλεσε η εφεύρεση των ηλεκτροδίων μπαταρίας. Το μεγάλο πλεονέκτημα των τεχνολογιών με ηλεκτρόδια μπαταρίας προσδίδεται μέσω του μηχανισμού με τον οποίο πραγματοποιείται η απομάκρυνση των ιόντων. Τα ηλεκτρόδια μπαταρίας αφαιρούν τα ιόντα μέσω Φαρανταϊκών αντιδράσεων (π.χ. αντιστρεπτές, οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις). Μέσω αυτών μπορούν τα κελιά με ηλεκτρόδια μπαταρίας να επιτύχουν υψηλότερους βαθμούς αφαλάτωσης συγκριτικά με τα χωρητικά ηλεκτρόδια, λόγω της δυνατότητάς τους να αποθηκεύσουν ιόντα άλατος εντός των

κρυσταλλικών επιπέδων της δομής. Συνέπεια αυτού είναι η μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης και αποφυγή παρασιτικών αντιδράσεων μέσω της χρήσης μικρότερου παράθυρου τάσης. Ένα κελί HCEDI κανονικά αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο μπαταρίας για παρεμβολή/απομάκρυνση από την μοριακή του δομή κατιόντων, ένα χωρητικό ηλεκτρόδιο για προσρόφιση/εκρόφιση ανιόντων και μία ανιοντοεναλλακτική μεμβράνη (AEM) επαπτόμενη στο χωρητικό ηλεκτρόδιο. Το κελί μπαταρίας αφαλάτωσης αποτελείται από δύο ειδών ηλεκτρόδια μπαταρίας. Ένα για αντιδράσεις για παρεμβολής/απομάκρυνσης από την μοριακή του δομή κατιόντων και ένα για αντιδράσεις παρεμβολής/απομάκρυνσης από την μοριακή του δομή ανιόντων. Το κελί CID αποτελείται από συμμετρικά και ασύμμετρα ηλεκτρόδια Φαρανταϊκών αντιδράσεων με τα ηλεκτρόδια να είναι διαχωρισμένα από μία ανιοντοεναλλακτική μεμβράνη (AEM) (105). Οι ποικίλες αρχιτεκτονικές κελιών CDI και η επακόλουθη επιστημονική πρόοδος συνοδεύτηκε από ευρεία γκάμα εφαρμογών βασισμένες σε χωρητικές τεχνολογίες, περιλαμβάνοντας την αφαλάτωση νερού, τον καθαρισμό νερού, την ανάκτηση ενέργειας, την απολύμανση νερού και την συνδυαστική εφαρμογή με άλλες τεχνολογίες για εφαρμογές όπως η δέσμευση CO₂.



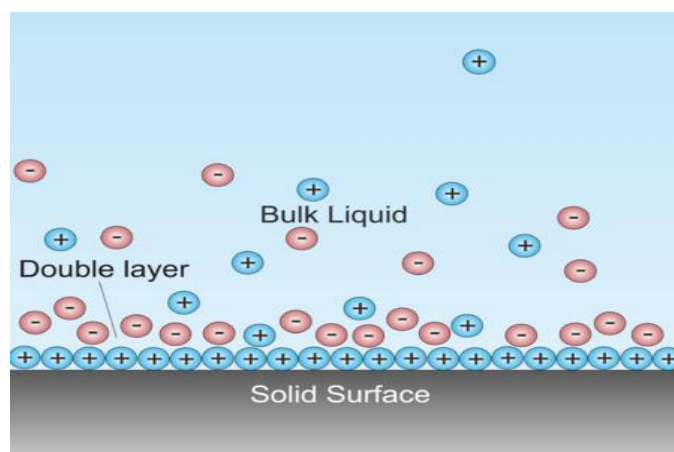
Εικόνα 10: (A)-(D) CDI αρχιτεκτονικές που χρησιμοποιούν στατικά ηλεκτρόδια, περιλαμβάνοντας: (A) ροή μεταξύ των ηλεκτροδίων (flow-by CDI), (B) ροή διαμέσω των ηλεκτροδίων (flow through CDI), (C) χωρητικό απιονισμό μεμβράνης (MCDI), (D) ανεστραμμένο χωρητικός απιονισμό CDI. (E) και (F) δείχνουν αρχιτεκτονικές που χρησιμοποιούν στατικά ηλεκτρόδια που απέχουν από καθαρά χωρητική συμπεριφορά, περιλαμβάνοντας (E) υβριδικού χωρητικού απιονισμού CDI, και (F) μπαταρία αφαλάτωσης. (G)-(I) δείχνουν αρχιτεκτονικές CDI με ρέοντα ηλεκτρόδια, περιλαμβάνοντας συστήματα με (G) ηλεκτρόδια παροχής εντός (H) ηλεκτρόδια παροχής μεταξύ, και (I) ρευστά ηλεκτρόδια μεμβράνης (43).

Κεφάλαιο 4. Θεωρία ιοντικής προσρόφησης στο CDI - Ηλεκτρικές Διπλοστιβάδες (Electrical Double Layers - EDLs)

4.1. Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται η προσρόφηση άλατος και η αποθήκευση φορτίου στους μικροπόρους εντός των σωματιδίων άνθρακα χρησιμοποιώντας τη θεωρία της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας (Electrical Double Layers - EDLs). Βασικά το EDL - μοντέλο περιγράφει ότι διπλοστιβάδα (Double Layer – DL) ή ηλεκτρική διπλοστιβάδα (Electrical Double Layers - EDL) ως μία δομή που παρουσιάζεται στην επιφάνεια ενός αντικείμενου όταν εκτίθεται σε επαφή με ένα υγρό (στη δικιά μας περίπτωση η διεπιφάνεια άνθρακα/ηλεκτρολύτη εντός των πόρων που σχηματίζουν τα σωματίδια άνθρακα. Η διπλοστιβάδα αναφέρεται σε δύο παράλληλα στρώματα φορτίου που περιβάλλουν το αντικείμενο. Το πρώτο στρώμα, το επιφανειακό φορτίο (είτε θετικό είτε αρνητικό), αποτελείται από ιόντα που προσδένονται επί του αντικείμενου μέσω χημικών αντιδράσεων. Το δεύτερο στρώμα αποτελείται από ιόντα που έλκονται από την επιφάνεια μέσω δυνάμεων Coulomb. Το δεύτερο στρώμα αποτελείται από ελεύθερα ιόντα που κινούνται στο ρευστό υπό την επίδραση της ηλεκτρικής έλξης και θερμικής κίνησης και συνδέονται χαλαρά με το αντικείμενο. Συνεπώς η στιβάδα αυτή ονομάζεται «διάχυτη στρώση». Διεπιφανειακές διπλοστιβάδες είναι πιο εμφανείς σε συστήματα με μεγάλη αναλογία επιφάνειας/όγκου όπως κολλοειδή ή πορώδη σώματα με σωματίδια ή πόρους μεγέθους της τάξης από μm έως nm .

Οι διπλοστιβάδες αποτελούν σημαντικό φαινόμενο για την εξήγηση της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς των ηλεκτροδίων. Η θεωρία των διπλοστιβάδων χρονολογείται από τον Helmholtz ο οποίος τον 19^ο αιώνα θεώρησε ότι όλα τα επιφανειακά φορτία (είτε ηλεκτρικά φορτία σε αγωγό, είτε επιφανειακά φορτία λόγω χημικών δεσμών) εξισορροπούνται άμεσα από αντίθετα φορτία που προσροφώνται επί της επιφάνειας. Εν ολίγοις, το συμπυκνωμένο στρώμα των αντίθετα φορτισμένων ιόντων αντισταθμίζει το επιφανειακό φορτίο με αποτέλεσμα το συνολικό φορτίο της διπλοστιβάδας να μηδενίζεται.



Εικόνα 11: Σχηματική αναπαράσταση ηλεκτρικών διπλοστιβάδων EDL σε υδατικά διαλύματα στη διεπιφάνεια αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας ενός μεταλλικού στερεού.

Εάν το μοντέλο Helmholtz διατηρούσε την ισχύ του, αυτό θα ήταν μια ιδανική κατάσταση για το CDI: για κάθε ηλεκτρόνιο που μεταφέρεται από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο, ένα κατιόν θα μεταφερθεί στην κάθοδο για να αντισταθμίσει το αρνητικό ηλεκτρονικό φορτίο εκεί

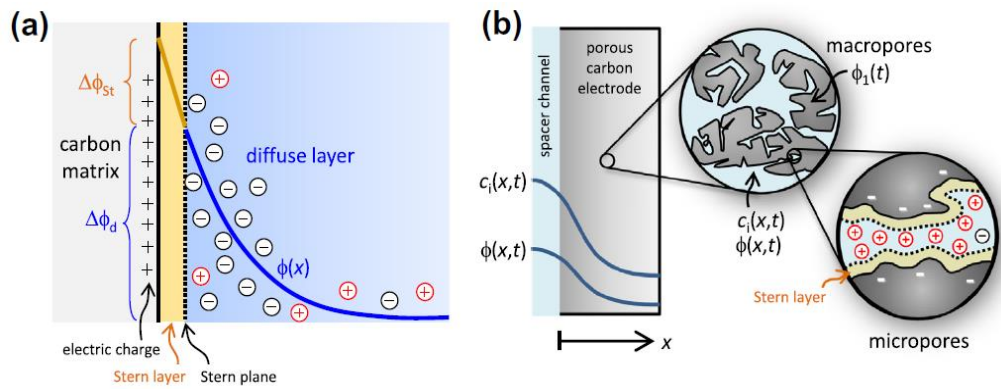
(υποθέτοντας ότι όλα τα ιόντα είναι μονοσθενή), ενώ ένα ανιόν θα μεταφερθεί στην άνοδο για να αντισταθμίσει το θετικό ηλεκτρονικό φορτίο εκεί. Ως αποτέλεσμα ένα μόριο πλήρους άλατος θα αφαιρεθεί από το κανάλι του διαχωριστή. Στην ανωτέρω περίπτωση η αποδοτικότητα φορτίου A (θα οριστεί πιο κάτω) θα ήταν μονάδα. Ένα μόριο άλατος αφαιρείται για κάθε ηλεκτρόνιο που μεταφέρεται από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο. Στο σημείο αυτό πρέπει να διευκρινιστεί ότι στο CDI, η κάθοδος είναι το ηλεκτρόδιο όπου πηγαίνουν τα κατιόντα κατά την φόρτιση. Αντίθετα με τον ορισμό της μπαταρίας και των υπερπυκνωτών, όπου η άνοδος και η κάθοδος ορίζεται με βάση το προς τα που κατευθύνονται τα ιόντα κατά την εκφόρτιση των ηλεκτροδίων.

Το μοντέλο του Helmholtz περιγράφει μη επαρκώς την δομή EDL σε πορώδη CDI ηλεκτρόδια. Πιο ρεαλιστικά, πρέπει να θεωρήσουμε ότι τα ιόντα δεν συμπυκνώνονται σε ένα επίπεδο πλάι στην επιφάνεια, αλλά παραμένουν καταναμημένα σε ένα στρώμα κοντά στην επιφάνεια όπως περιγράφεται από το διάχυτο στρώμα Gouy–Chapman (GC layer) (136) (137). Η διάχυτη στρώση πρέπει να συνδυαστεί από ένα εσωτερικό (ή συμπαγές) στρώμα μεταξύ του ηλεκτροδίου (πλέγμα άνθρακα) και την διάχυτη στρώση. Αυτό το στρώμα καλείται στρώμα Stern ή Helmholtz και δεν φέρει φορτίο (138). Η διάχυτη στρώση δεν έχει ακριβές πάχος, εν αντιθέσει, η συγκέντρωση των ιόντων σταδιακά μειώνεται όσο αυξάνεται η απόσταση από την επιφάνεια. Το μήκος Debye (λ_D) είναι χαρακτηριστική απόσταση που εκφράζει την μείωση της συγκέντρωσης και του δυναμικού των αντίθετων ιόντων που έλκονται από τα ηλεκτρόδια κατά λόγο e (περίπου 2.7). Για ένα διάλυμα ClNa των 10 Mm ιοντικής δύναμης, το μήκος Debye είναι περί τα $\lambda_D \sim 3,1$ nm στους 20 °C. Ως κανόνας, μπορεί να θεωρηθεί ότι το διάχυτο στρώμα τελειώνει μετά από 2 ή 3 φορές το μήκος Debye.

Η ανωτέρω προσέγγιση, όπως αναπαρίσταται στην Εικόνα 12, θεωρεί ότι η διάχυτη στιβάδα που εκτείνεται από την μία επιφάνεια, δεν υπερκαλύπτεται από την αντίστοιχη της γειτονικής αντίθετης επιφάνειας. Εάν οι επιφάνειες βρίσκονται κοντά, η διάχυτη στρώση έχει ακριβή έκταση, το μισό της απόστασης μεταξύ των δύο επιφανειών. Η ημίσεια αυτή απόσταση περιέχει όλο το διάχυτο αντίθετο φορτίο. Προφανώς έχουμε την ίδια ακριβώς κατάσταση σε κυλινδρικούς πόρους ή πόρους άλλων γεωμετριών με πεπερασμένη απόσταση για την διάχυτη στρώση. Η περίπτωση των επικαλυπτόμενων EDL πρακτικά είναι η κατάσταση όπου οι μικροπόροι των σωματιδίων ενεργού άνθρακα έχουν μέγεθος γενικά μικρότερο από το μήκος Debye.

Όπως αναφέρθηκε, στο μοντέλο Gouy–Chapman (GC) τα ιόντα δεν είναι επιφανειακά προσροφημένα σε μία πυκνωμένη στιβάδα όπως θεωρείται από τον Helmholtz, αλλά παραμένουν στο διάλυμα εξαιτίας της θερμικής τους κίνησης (Εικόνα 12) Στην ισορροπία, το προφίλ της συγκέντρωσης ιόντων μπορεί να περιγραφεί σε πρώτη προσέγγιση από την κατανομή Boltzmann που αποτελεί την βάση της εξίσωσης Poisson–Boltzmann. Μία από τις βασικές προβλέψεις του Gouy–Chapman για την θεωρία της διάχυτης στιβάδας είναι η αντιστάθμιση του επιφανειακού φορτίου μέσω δύο διαθέσιμων δρόμων. Ο πρώτος είναι η προσρόφιση των αντίθετα φορτισμένων ιόντων στην διάχυτη επιφάνεια (στο διάχυτο κομμάτι της EDL), ενώ ο δεύτερος είναι η εκρόφιση των όμοια φορτισμένων ιόντων, που σημαίνει ότι τα ιόντα που είναι κοντά στην επιφάνεια εν απουσία φορτίου, τώρα απωθούνται επειδή έχουν το ίδιο φορτίο με το στρώμα που κατασκευάζεται. Η επίδραση αυτή είναι αρνητική για το CDI καθώς για κάθε ηλεκτρόνιο που μεταφέρεται μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, μόνο ένα έξτρα 0,6-0,8 ιόν υπολογίζεται ότι αποθηκεύεται σε κάθε ηλεκτρόδιο, και μόνο 0,6 ή 0,8 μόρια άλατος αφαιρούνται από το νερό ρέοντας μέσω του καναλιού αποστάτη (θεωρούμε ένα μονοσθενές άλας στην παρούσα ανάλυση). Επομένως, η αποδοτικότητα φορτίου A θα πέσει σημαντικά κάτω του 100% περί το 60%-80%.

Αξιολόγηση απόδοσης διάταξης χωρητικού απιονισμού και προοπτικές κλιμάκωσης για βιομηχανική εφαρμογή



Εικόνα 12: Μοντέλα φόρτισης και αποθήκευσης ιόντων σε πορώδη CDI ηλεκτρόδια. (α) Δομή της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας σύμφωνα με τη θεωρία Gouy–Charman–Stern για μία επίπεδη ηλεκτρική διπλοστιβάδα. (β) Μοντέλο δύο πόρων για ένα ηλεκτρόδιο. Τόσο οι μάκρο όσο και οι μικρο πόροι είναι πληρωμένοι με ηλεκτρολύτη, ενώ και στους δύο θεωρούμε ότι έχουν μέσες συγκεντρώσεις ιόντων (εντός των μικροπόρων περιγράφεται από το μοντέλο Donnan). Οι μεγάλοι και συνεχείς διασωματιδιακοί πόροι (μακροπόροι) μεταφέρουν άλατα κατά μήκος του πάχους του ηλεκτροδίου και φορτίζονται ουδέτερα, με συγκέντρωση άλατος c , ενώ στους (διασωματιδιακούς) μικροπόρους το υπερβολικό ιοντικό φορτίο εξισορροπείται από το ηλεκτρικό φορτίο στο πλέγμα άνθρακα.

Η ανωτέρω περίπτωση απέχει κατά πολύ από την χειρότερη καθώς η απόδοση φορτίου μπορεί να πέσει ακόμα χαμηλότερα, μέχρι το μηδέν. Μηδενική προσρόφηση άλατος δύναται να συμβεί καθώς σε χαμηλές τάσεις πλησιάζουμε το όριο Debye–Hückel (DH), ένα όριο που προσεγγίζεται όταν η τάση της EDL πέσει κάτω της θερμικής V_T , που ορίζεται ως $V_T = kBT/e = RT/F \sim 25.7 \text{ mV}$ σε θερμοκρασία δωματίου. Στο όριο DH, το ηλεκτρικό φορτίο εξισορροπείται κατά 50% από προσρόφηση ιόντων αντίθετου φορτίου από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου και κατά 50% από εκρόφηση ιόντων όμοιου φορτίου (με αυτό της επιφάνειας του ηλεκτροδίου) τα οποία βρίσκονταν στους μικροπόρους των ηλεκτροδίων πριν την εφαρμογή ηλεκτρικού φορτίου, καθώς τώρα αποβάλλονται από τους μικροπόρους. Συνεπώς, το κελί ζεύγους ηλεκτροδίων αποτελείται από δύο πορώδη ηλεκτρόδια (ένα όπου το ηλεκτρικό φορτίο είναι θετικό και το άλλο αρνητικό) αφαιρώντας μηδενική ποσότητα άλατος από το νερό που βρίσκεται στο κανάλι μεταξύ των ηλεκτροδίων. Τα δεδομένα στην βιβλιογραφία υποστηρίζουν ότι, με την αυξανόμενη τάση του κελιού όχι μόνο το φορτίο αυξάνεται σχετικά γραμμικά, αλλά επιπλέον αυξάνεται η αποδοτικότητα φορτίου, από το μηδέν στην μονάδα (139). Καθώς η προσρόφηση άλατος είναι το αποτέλεσμα των δύο αυτών παραμέτρων, αυξάνεται περισσότερο από γραμμικά με την αύξηση της τάσης του κελιού ή του φορτίου.

Στο CDI τυπικά δουλεύουμε σε τάση κελιού άνω των 1 V, επομένως για σχέδιο συμμετρικού κελιού η EDL-τάση θα είναι άνω των 0,5 Volt, η οποία είναι περί τις 20 φορές η «θερμική τάση» - πολύ μακριά από το DH όριο. Για τέτοιες υψηλές τάσεις, η θεωρία GC θα μπορούσε να προβλέψει ότι για κάθε επιπλέον μεταφορά ηλεκτρονίου μεταξύ ανόδου - καθόδου, είμαστε πολύ κοντά στην απομάκρυνση ενός πλήρους μορίου άλατος από το νερό, καθώς σε κάθε ηλεκτρόδιο λαμβάνει πλέον χώρα προσρόφηση μόνο ιόντων αντίθετου φορτίου και όχι πλέον εκρόφηση ιόντων ίδιου φορτίου καθώς όλα τα τελευταία έχουν ήδη απομακρυνθεί. Επομένως, αναμένουμε η αποδοτικότητα φορτίου να είναι κοντά στο 1. Η πηγή αυτής της διαφοράς είναι η σημασία του στρώματος Stern η οποία είναι η λεπτή διηλεκτρική στρώση μεταξύ της φορτισμένης επιφάνειας και της αρχής της διάχυτης στρώσης όπως αυτή αναπαρίσταται στην Εικόνα 12. Η «αρχή της διάχυτης στρώσης» ή (επιπέδου Stern) μπορεί σε πρώτη προσέγγιση να θεωρηθεί ως η πιο κοντινή απόσταση του επιπέδου των κέντρων των ιόντων από την φορτισμένη επιφάνεια του άνθρακα, με το πάχος του στρώματος Stern να ανταποκρίνεται στην (ενυδατωμένη) ακτίνα του ιόντος, για παράδειγμα τα 0,3 nm

(Εικόνα 12). Κατά μήκος της διηλεκτρικής στρώσης, η πτώση τάσης μπορεί να είναι πολύ υψηλή. Δεν είναι απίθανο ότι το 80% του εφαρμοζόμενου φορτίου μπορεί να μειώνεται κατά μήκος της στρώσης για τους μικροπορώδεις άνθρακες που χρησιμοποιούνται για το CDI. Παρόλα αυτά, αυτό δεν σημαίνει ότι το 80% της επενδύμενης ενέργειας στην αφαλάτωση του νερού κατά τον CDI θα χαθεί με αυτόν το τρόπο, καθώς η ενέργεια που σχετίζεται με τη στρώση Stern απλά αποθηκεύεται και μπορεί πλήρως να ανακτηθεί όταν το κελί αποφορτίζεται ξανά. Επομένως, η στρώση Stern δεν περιέχει φορτίο αλλά είναι ένα διηλεκτρικό στρώμα που διαχωρίζει δύο περιοχές αντίθετου φορτίου, λειτουργώντας ως μία χωρητικότητα που φορτίζεται και αποφορτίζεται. Είναι σημαντικό να κατανοήσουμε ότι στο απλούστερο GCS μοντέλο όπως αναπαρίσταται στην Εικόνα 12a, το επίπεδο τομής της στρώσης Stern και διάχυτης στιβάδας, που είναι το επίπεδο Stern, ούτε φέρει κάποιο φορτίο αλλά ούτε και προσροφημένα ιόντα.

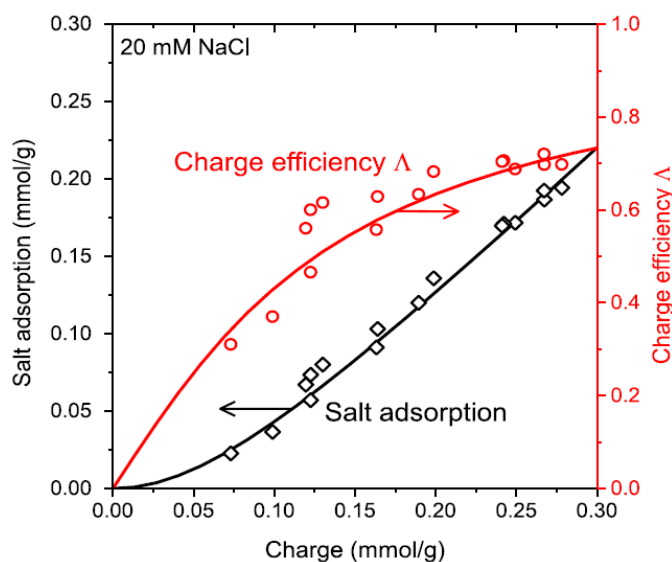
4.1.1. Η θεωρία Gouy–Chapman–Stern για τις μη επικαλυπτόμενες ηλεκτρικές διπλοστιβάδες EDLs

Η θεωρία της ηλεκτροστατικής διπλοστιβάδας συνήθεστερα εφαρμόζεται για να εξαχθεί μία σχέση μεταξύ αποθηκευμένου (πυκνότητας) φορτίου και διαφοράς τάσης κατά μήκος της EDL, που πρακτικά είναι η διαφορά τάσης μεταξύ του αγωγικού υλικού ηλεκτροδίου (άνθρακα στην περίπτωσή μας) και μίας θέσης εκτός της EDL. Ως «εκτός της EDL» ορίζεται μία θέση επαρκώς μακριά από την επιφάνεια όπου η τοπική ουδετερότητα ανακτάται και επομένως (για ένα άλας 1:1) η συγκέντρωση των κατιόντων ισοδυναμεί με αυτή των ανιόντων. Η απαραίτητη απόσταση εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, για παράδειγμα, για ένα διάλυμα άλατος 10 Mm μία απόσταση των 10 nm θα είναι παραπάνω από επαρκής. Η θεωρία των EDL είναι μία θεωρία ισορροπίας και η ισορροπία προϋποθέτει ότι δεν δύναται να γίνουν περαιτέρω αλλαγές με την πάροδο του χρόνου. Κάποιος μπορεί να υποθέσει ότι μία τέτοια θεωρία δεν μπορεί να εφαρμοστεί για μία δυναμική διαδικασία όπως ο χωρητικός απιονισμός όπου - κατ' ορισμών - ο ρυθμός μεταφοράς των ιόντων εντός των EDLs είναι πάντα σημαντικός. Παρόλα αυτά, εντός του στρώματος EDL και για πάχος μερικών νανομέτρων μπορεί να θεωρηθεί ότι, παρότι υπάρχουν σημαντικές ροές μεταφοράς ιόντων κατά μήκος του ηλεκτροδίου κατά τη διάρκεια της αφαλάτωσης, οι σχέσεις τάσης - φορτίου (και άλατος - τάσης) που περιγράφουν τις συγκεντρώσεις ιόντων στους μικροπόρους περιγράφονται πολύ καλά θεωρώντας τοπική ηρεμία στα στρώματα EDL. Επίσημες αποδείξεις των υποθέσεων για την εγκυρότητα αυτής της θεώρησης δίνονται στην παραπομπή (140). Συγκεκριμένα το πολύ μικρό πάχος κατά μήκος του EDL οδηγεί σε πολύ γρήγορη ισορροπία (κοντά στην κλίμακα των δευτερολέπτων) και λεπτών σε ένα πλήρες κελί CDI με τυπικές διαστάσεις των ηλεκτροδίων περισσότερο από 10 μm και πλήρες μέγεθος του κελιού της τάξης των cm.

Η πλειοψηφία της βιβλιογραφίας για την θεωρία των EDLs επικεντρώνεται στην ποσότητα του αποθηκευμένου φορτίου σε αυτές. Στον χωρητικό απιονισμό ενδιαφερόμαστε για τον συνολικό αριθμό ιόντων που αποθηκεύονται στην EDL. Η αποθήκευση άλατος έχει μελετηθεί σε πολύ μικρότερη λεπτομέρεια συγκριτικά με την κλασική σχέση φορτίου-τάσης των EDLs. Το ίδιο μοντέλο EDL που προβλέπει την σχέση φορτίου - τάσης, επίσης προβλέπει τη σχέση άλατος - τάσης. Ένα σημαντικό αποτέλεσμα αποτελεί το γεγονός ότι σε χαμηλές τάσεις κατά μήκος της EDL, η ικανότητα για αποθήκευση ιόντων δεν είναι μηδέν (συγκεκριμένα η κλίση της καμπύλης συναρτήσεως της τάσης δεν είναι μηδέν), ενώ η ικανότητα αποθήκευσης άλατος θα είναι μηδέν. Το αποτέλεσμα αυτό συνεπάγεται ότι το ο χωρητικός απιονισμός είναι εκ φύσεως μία μη-γραμμική διαδικασία (141): κατά μήκος της διάχυτης στρώσης της EDL

απαιτούνται τάσεις τουλάχιστον μερικές φορές παραπάνω από την θερμική τάση V_T (που είναι περί τα 25.7 mV σε θερμοκρασία δωματίου) ώστε να επιτευχθεί αφαλάτωση από πορώδη ηλεκτρόδια.

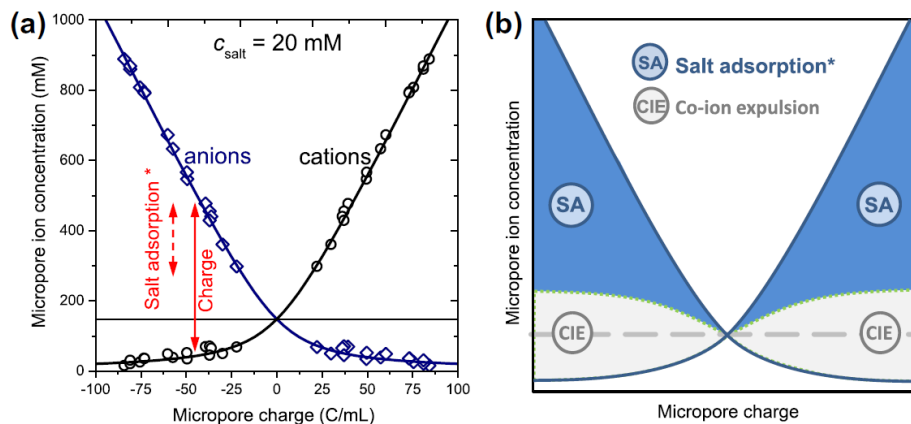
Ο λόγος ισορροπίας της αφαίρεσης άλατος (σε ένα 1:1 διάλυμα άλατος) συναρτήσει του φορτίου χρησιμοποιώντας μία εγκατάσταση δύο ηλεκτροδίων, καλείται αποδοτικότητα φορτίου, Λ . Πειράματα έχουν δείξει ότι σε χαμηλές τάσεις κελιού (χαμηλή εφαρμοζόμενη τάση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων), η αποδοτικότητα φορτίου Λ πλησιάζει το μηδέν, ενώ προσεγγίζει την μονάδα (που θεωρητικά είναι το μέγιστο) σε τάσεις υψηλότερες του $V_{cell} = 1.0$ V και μόνο υπό χαμηλή ιοντική ισχύ (Εικόνα 13 για $c_{salt}=20$ Mm) (139). Ο όρος φορτίο σε αυτόν τον ορισμό είναι το φορτίο Σ που εκφράζεται σε ίδιες μονάδες με την αφαίρεση άλατος, είτε σε moles/επιφάνεια είτε σε moles/γραμμάριο ηλεκτροδίου. Προκειμένου το φορτίο Σ να μετατραπεί στην πιο συνήθη μονάδα μέτρησης του C (Coulomb)/επιφάνεια ή του C (Coulomb)/γραμμάριο, πρέπει να το διαιρέσουμε με την σταθερά του Φάραντεϊ $F=96,485$ C/mol, με την νέα μονάδα που προκύπτει να συμβολίζεται ως Σ_F . Στις παρακάτω παραγράφους χρησιμοποιείται τόσο το Σ όσο και το Σ_F . Επιπλέον η πυκνότητα πόρων (θα αναλυθεί παρακάτω) σ_{mi} εκφράζεται σε $\text{mol/m}^3 = \text{Mm}$, συνεπώς μπορεί να εξαχθεί από την ογκομετρική πυκνότητα φορτίου που δίνεται σε C/m³ διαιρώντας την με την σταθερά του Φάραντεϊ.



Εικόνα 13: Επίδραση της εκρόφισης ιόντων ίδιου φορτίου με το ηλεκτρόδιο από την ηλεκτρική διπλοστιβάδα στην προσρόφιση άλατος σε ένα συμμετρικό ζεύγος δύο ηλεκτροδίων φτιαγμένων από ενεργό άνθρακα, όπως ποσοτικοποιείται από την αποδοτικότητα φορτίου Λ (λόγος προσρόφισης άλατος/φορτίο). Τα δεδομένα αναπαρήχθησαν από τις παραπομπές (142) (143).

Πολλές από τις ανωτέρω θεωρήσεις, όπως η διαφορά μεταξύ προσρόφισης ιόντων και αποθήκευσης φορτίου, αναπαρίστανται στην Εικόνα 14, βασισμένη σε μία κλασική εικόνα που πρώτη φορά παρουσιάστηκε από τους Soffer και Oren το 1983 (144). Στην Εικόνα 14 αναπαρίσταται η προσρόφιση στους πόρους του άνθρακα ανιόντων και κατιόντων από ένα μονοσθενές διάλυμα NaCl, ως συνάρτηση του φορτίου του ηλεκτροδίου. Συγκεντρώσεις ιόντων προσδιορίζονται ανά μονάδα όγκου μικροπόρων άνθρακα, που για ενεργούς πορώδεις άνθρακες υπολογίζεται κατόπιν μετρήσεων να κυμαίνεται στα 0,75 Ml/g. Τα δεδομένα υπολογίζονται από το μετρούμενο φορτίο και το προσροφούμενο αλάτι σε διάταξη δύο ηλεκτροδίων. Για την σύνθεση της Εικόνα 13 τόσο θεωρητικά, όσο και πειραματικά, γίνεται αποδεκτή η υπόθεση της συμμετρίας, που συνεπάγεται ότι η προσρόφιση ανιόντων

(εκρόφιση κατιόντων) στην άνοδο ισούται με την προσρόφιση κατιόντων (εκρόφιση ανιόντων) στην κάθοδο. Το γεγονός αυτό συνεπάγεται ότι η εφαρμοζόμενη τάση κελιού θεωρείται ότι είναι ισομερώς κατανεμημένη στα δύο ηλεκτρόδια. Η υπόθεση αυτή αποδεικνύεται να είναι σωστή, τουλάχιστον για ηλεκτρόδια βασισμένα σε σκόνες ενεργού άνθρακα που έχουν υποστεί χημική τροποποίηση για την προσθήκη ειδικών χημικών ομάδων. Στην Εικόνα 14 παρουσιάζεται ότι όταν αυξάνεται το φορτίο των μικροπόρων από το μηδέν, η προσρόφιση αντίθετα φορισμένων ιόντων αυξάνεται με όμοιο τρόπο με την εκρόφιση των ιόντων ίδιου φορτίου, σε συνέπεια η καθαρή συνολική προσρόφιση άλατος στους μικροπόρους να είναι μηδέν. Με περαιτέρω αύξηση του φορτίου η εκρόφιση των όμοια φορισμένων ιόντων μειώνεται και πλησιάζει το όριο για το οποίο για κάθε αύξηση στο φορτίο, αναμένεται αντίστοιχη αύξηση στην προσρόφιση αντίθετα φορισμένων ιόντων. Αυτή είναι η ιδανική κατάσταση κατά την οποία για κάθε (επιπλέον) ηλεκτρόνιο που μεταφέρεται μεταξύ των ηλεκτροδίων, ένα (επιπλέον) ολόκληρο μόριο άλατος αφαιρείται από το διάλυμα. Συνεπώς, η Εικόνα 14 παρουσιάζει ότι είναι ευνοϊκότερο το κελί να λειτουργεί εκφορτιζόμενο από +100 C/mL φορτίο στο +50 C/mL φορτίο (με αντίθετα μεγέθη στο άλλο ηλεκτρόδιο) και όχι από φορτίο 100 C/ mL στο μηδέν πριν την εκκίνηση ενός κύκλου.



Εικόνα 14: Τυπικές καμπύλες προσρόφισης ανιόντων και κατιόντων από ηλεκτρόδια ενεργού άνθρακα σε ισορροπία εκφρασμένα ως moles ιόντων που απορροφούνται ανά όγκο μικροπόρων. Θεωρητικές γραμμές βασισμένες στο μοντέλο modified-Donnan (17).

Ένας μεγάλος αριθμός μοντέλων είναι διαθέσιμος για την περιγραφή της δομής των EDL σε επίπεδες επιφάνειες και μέσα σε πόρους φορισμένων υλικών και ηλεκτροδίων. Στο κομμάτι του CDI και των υπερπυκνωτών, έχουν διατυπωθεί ανεπτυγμένα μοντέλα EDL που περιγράφουν την απομάκρυνση των ιόντων και την φόρτισή τους (145). Στις επόμενες δύο υποενότητες θα αναφερθούν επιγραμματικά δύο απλές προσεγγίσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε δύο σημαντικά άκρα. Πρώτων το άκρο στο οποίο το τυπικό μέγεθος (ακτίνα) είναι πολύ μεγαλύτερο από το μήκος Debye, όπου χρησιμοποιούμε τη θεωρία Gouy–Chapman–Stern (GCS), και δεύτερον το αντίθετο όπου το μέγεθος του πόρου είναι μικρό συγκριτικά με το μήκος Debye.

Εν συνεχεία θα παρουσιαστεί ότι οι EDLs των ηλεκτροδίων στην πραγματικότητα επικαλύπτονται έντονα και επομένως ακριβέστερη είναι η προσέγγιση «modified Donnan - (mD)». Τα δύο αυτά μοντέλα έχουν το σημαντικό πλεονέκτημα ότι είναι μαθηματικά προσβάσιμα και μπορούν να εφαρμοστούν και σε μεγάλης κλίμακας εφαρμογές αφαλάτωσης μέσω χωρητικού απιονισμού.

Στην περίπτωση που έχουμε πορώδη υλικά με πόρους επαρκώς μεγάλους συγκριτικά με το πάχος της EDL, μπορεί να θεωρηθεί ότι οι EDLs δεν υπερκαλύπτονται και μπορεί να

χρησιμοποιηθεί την κλασσική θεωρία Gouy–Chapman–Stern (GCS) αναπτυγμένη για ένα (απομονωμένο), επίπεδο (λείο) ηλεκτρόδιο. Το όριο αυτό προσεγγίζεται τόσο σε υψηλές συγκεντρώσεις άλατος (μικρό μήκος Debye) ή για πολύ μεγάλους πόρους (μακροπόρους). Σε αυτή τη περίπτωση η γενική σχέση του Boltzmann δίνει τη συγκέντρωση σε θέση x μακριά από την επιφάνεια του άνθρακα, συναρτήσει με το αδιάστατο δυναμικό φ σε ουδέτερο όγκο του διαλύματος (μακροπόροι), όπου η συγκέντρωση ιόντων (άλατος) είναι $c_{salt,mA}$, ως:

$$c_j(x) = c_{salt,mA} \exp\left(-z_j \times \varphi(x)\right) \quad (1)$$

με z_j τον αριθμό ιοντικού φορτίου (ion valence), και φ ορίζεται ως η αδιάστατη τάση V διαιρεμένη με την V_T . Η εξίσωση (1) ισχύει για ιόντα θεωρούμενα ως σημειακά φορτία και μπορεί να ολοκληρωθεί κατά μήκος της διάχυτης στρώσης προκειμένου να εξαχθεί η επιφανειακή πυκνότητα φορτίου, σ , σε mol/m²,

$$\sigma = 4\lambda_D c_{salt,mA} \sin\left(\frac{1}{2} \Delta\varphi_d\right) \quad (2)$$

όπου το λ_D είναι το μήκος Debye, που δίνεται από τη σχέση $\lambda_D = l/\kappa$, με το αντίστροφο μήκος Debye, κ , να δίνεται από το λόγο

$$\kappa^2 = \frac{2F^2 c_{salt,mA}}{\epsilon_r \epsilon_0 RT} = 8\pi\lambda_B c_{salt,mA} N_{av} \quad (3)$$

με $\epsilon_r \epsilon_0$ την διηλεκτρική διαπερατότητα του νερού ($=78 \times 8.854 \times 10^{-12}$ C/Vm), R την παγκόσμια σταθερά των αερίων, T την θερμοκρασία, λ_B το μήκος Bjerrum, που δίνεται από τη σχέση $\lambda_B = F^2/(4\pi\epsilon_r \epsilon_0 RT N_{av})$ και N_{av} τον αριθμό Avogadro. Το μήκος Bjerrum σε θερμοκρασία δωματίου είναι $\lambda_B = 0.72$ nm. Η επιφανειακή πυκνότητα, σ , ορίζεται σε moles φορτίων ανά μονάδα επιφάνειας της διεπιφάνειας ηλεκτρολύτη/άνθρακα και εάν πολλαπλασιαστεί με το F αποκτάται η πυκνότητα επιφανειακού φορτίου σε C/m².

Από την εξίσωση (1) μπορούμε να εξάγουμε την συνολική συγκέντρωση ιόντων αποθηκευμένων στην EDL, όπως δίνεται από τα (139) και (140)

$$w = 8\lambda_D c_{salt,mA} \sin^2\left(\frac{1}{4} \Delta\varphi_d\right) \quad (4)$$

Εν συνεχεία ορίζεται η αποδοτικότητα φορτίου, A , ως μία πειραματική προσβάσιμη παράμετρο για κάθε αρχιτεκτονική κελιού CDI, όπως δίνεται και στις παραπομπές (139) και (140)

$$A = \frac{\Gamma_{salt}}{\Sigma} \quad (5)$$

όπου το Γ_{salt} αναφέρεται στην αφαιρούμενη ποσότητα άλατος κατά την εφαρμογή μίας τάσης κελιού (π.χ. σε moles/gram όλων των ηλεκτροδίων μαζί) και Σ είναι το συνολικό φορτίο που μεταφέρεται (εξάγεται από το Σ_F σε C/gram διαιρώντας το με το F). Η εξίσωση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κάθε πείραμα CDI, εφόσον μετράται το ρεύμα (το οποίο μπορεί να ολοκληρωθεί στον χρόνο για να αποκτηθεί το Σ_F) και η αφαίρεση του άλατος. Επομένως, η εξίσωση (5) είναι το ίδιο έγκυρη για συμμετρικά CDI κελιά, και ισχύει επίσης για ηλεκτρόδια όπου οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις παίζουν κυρίαρχο ρόλο.

Η αποδοτικότητα φορτίου αποτελεί μία ιδιότητα ισορροπίας, επομένως οι μετρήσεις απαιτούν επαρκή χρόνο ώστε η αφαλάτωση να ολοκληρωθεί κατόπιν εφαρμογής

συγκεκριμένης τάσης κελιού. Προκειμένου να περιγραφεί επαρκώς η αναλογία άλατος/φορτίου ενώ η διαδικασία CDI συνεχίζεται, υπάρχει σαν επιλογή η χρήση του όρου «δυναμική αποδοτικότητα φορτίου» (146). Τυπικά, ορίζουμε την αποδοτικότητα φορτίου για ένα πείραμα όπου μεταβάλλουμε την τάση κελιού από μηδέν σε μία συγκεκριμένη τιμή. Παρόλα αυτά, υπάρχει η δυνατότητα να ξεκινήσουμε από μία συγκεκριμένη μη μηδενική τάση κελιού $V_{cell,1}$ και να φτάσουμε σε συγκεκριμένη τιμή $V_{cell,2}$ και να βασίσουμε την Λ στις προκύπτουσες αλλαγές στο Σ και το Γ (144).

Η αποδοτικότητα φορτίου δεν μπορεί μόνο να μετρηθεί αλλά και να υπολογιστεί βάση των θεωριών που περιγράφουν τις ηλεκτρικές διπλοστιβάδες EDL. Στην υποενότητα αυτή θα υλοποιήσουμε τον υπολογισμό αυτό βασιζόμενοι στην θεωρία GCS. Επιπλέον των θεωρήσεων που είναι υποκείμενες στην θεωρία GCS, θα θεωρήσουμε επίσης ότι περιγράφουμε ένα πείραμα με δύο όμοια ηλεκτρόδια και το μέγεθος της τάσης διάχυτης στιβάδας, $\Delta\varphi_d$, είναι το ίδιο σε κάθε ηλεκτρόδιο. Επομένως, μπορούμε να θεωρήσουμε ιδανική συμμετρία του ζεύγους ηλεκτροδίων στο κελί CDI (147). Στην περίπτωση αυτή μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την σχέση $\Sigma = \sigma a$, όπου a είναι η ειδική επιφάνεια του ηλεκτροδίου σε m^2 ανά γραμμάριο ηλεκτροδίου, και $\Gamma_{salt} = wa$, βασισμένες στο γεγονός ότι για συμμετρικά κελιά η ολική προσρόφηση ιόντων σε ένα ηλεκτρόδιο ισοδυναμεί με την συνολική προσρόφηση μορίων άλατος στο ζεύγος ηλεκτροδίων του κελιού (τουλάχιστον για συμμετρικά μονοσθενή άλατα). Συνδυάζοντας, τους ορισμούς αυτούς με τις εξισώσεις (2), (4) και (5) οδηγούμαστε στο

$$\Lambda = \tanh \frac{\Delta\varphi_d}{4} \quad (6)$$

Η εξίσωση (6) προβλέπει ότι σύμφωνα με το μοντέλο GCS, η αποδοτικότητα φορτίου Λ βασίζεται μόνο στην τάση της διάχυτης στρώσης, $\Delta\varphi_d$. Στο μοντέλο GCS, πρέπει να θεωρήσουμε την τάση στρώσης Stern, $\Delta\varphi_{st}$, που συνδέεται άμεσα με το φορτίο, σ , σύμφωνα με την σχέση

$$\sigma F = C_{st} \Delta\varphi_{st} V_T \quad (7)$$

με C_{st} την χωρητικότητα στρώσης Stern (σε F/m^2). Για την ολοκλήρωση του υπολογισμού του μοντέλου ισορροπίας GCS, χρειάζεται να συσχετίσουμε την εφαρμοζόμενη τάση στο κελί V_{cell} με τις $\Delta\varphi_d$ και $\Delta\varphi_{st}$. Θεωρώντας ένα συμμετρικό κελί, η σχέση αυτή είναι $V_{cell}/(2V_T) = |\Delta\varphi_d + \Delta\varphi_{st}|$. Όπως αναφέρθηκε, στην υποενότητα αυτή έχουμε θεωρήσει ότι η δομή EDL στο ένα ηλεκτρόδιο ισοδυναμεί με την αντίστοιχη στο έτερο ηλεκτρόδιο του κελιού CDI με αντίθετο πρόσημο (φορτίο). Για ένα ιδανικό διάλυμα και για ηλεκτρόδια φτιαγμένα από πορώδη άνθρακα, αυτή η θεώρηση βρίσκει ισχυρή πειραματική υποστήριξη όπως περιγράφεται στην πηγή (147). Για ηλεκτρολύτες που περιέχουν τόσο μονοσθενή όσο και δισθενή ιόντα, αυτή η θεώρηση δεν είναι πια ορθή.

Το γεγονός αυτό επαληθεύει ότι το μοντέλο Gouy–Chapman–Stern ισχύει για μη-επικαλυπτόμενες, επίπεδες, ηλεκτροστατικές διπλοστιβάδες EDL. Στην επόμενη παράγραφο, θεωρούμε ότι το μοντέλο modified Donnan, ισχύει στο αντίθετο όριο, όπου το πάχος της EDL είναι πολύ μεγαλύτερο από το τυπικό μέγεθος του πόρου.

4.1.2. Η θεωρία Modified Donnan για πλήρως επικαλυπτόμενες EDLs

Στην προηγούμενη ενότητα αναλύθηκε το μοντέλο GCS που εφαρμόζεται όταν οι EDLs δεν υπερκαλύπτονται. Παρόλα αυτά, εφαρμόζοντας την θεωρία αυτή σε πειραματικά δεδομένα χρησιμοποιώντας τυποποιημένα ηλεκτρόδια κατασκευασμένα από πορώδη ενεργό άνθρακα, διαπιστώθηκε ότι σε υψηλές τάσεις η θεωρία αυτή προβλέπει αποβολή όμοια φορτισμένων ιόντων με το φορτίο του ηλεκτροδίου από την EDL του πέραν της ποσότητας των ιόντων όμοιου φορτίου με αυτά που είναι αρχικά παρόντα σε αυτό. Η ανωμαλία αυτή εμφανίζεται λόγω του γεγονότος ότι η θεωρία GCS δεν δύναται να εφαρμοστεί σε μικροπόρους όπου το μήκος Debye είναι της ίδιας τάξης ή και μεγαλύτερο του μεγέθους του πόρου. Το πρόβλημα αυτό επιλύεται με την εφαρμογή του μοντέλου modified Donnan – mD. Η προσέγγιση mD είναι έγκυρη στο όριο των ισχυρά επικαλυπτόμενων EDLs, και έχει αποδειχτεί ότι λειτουργεί καλά για την περιγραφή πολλών φαινομένων σχετικά με την προσρόφηση άλατος και την αποθήκευση φορτίου στον χωρητικό απιονισμό (146) (147).

Το mD μοντέλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ώστε να περιγράψει θεωρητικά την προσρόφηση άλατος και φορτίου σε μικροπορώδεις άνθρακες σε ισορροπία και υποθέτει ότι οι ηλεκτρικές διπλοστιβάδες (EDLs) εντός των μορίων άνθρακα επικαλύπτονται έντονα, στον βαθμό που μπορούμε να υποθέσουμε ότι το δυναμικό στους μικροπόρους γίνεται σταθερό (δηλαδή δεν μεταβάλλεται με την θέση εντός του πόρου). Η υπόθεση αυτή θα είναι έγκυρη όταν το μήκος Debye είναι πολύ μεγαλύτερο από το τυπικό μέγεθος των μικροπόρων, που συχνά κυμαίνεται σε εύρος των 1-2 nm. Στο όριο αυτό, είναι δυνατό να κάνουμε την υπόθεση του Donnan ότι ο ηλεκτρολύτης εντός των μορίων άνθρακα έχει σταθερό ηλεκτρικό δυναμικό. Αυτή αποτελεί μία προσέγγιση της λεπτομερούς δομής της EDL στους μικροπορώδεις άνθρακες, αλλά η προσέγγιση του Donnan έχει το πλεονέκτημα ότι είναι μαθηματικά απλή, ενώ έχει αποδειχθεί ότι ταυτόχρονα περιγράφει με ακρίβεια δεδομένα αναφορικά με την φόρτιση και την προσρόφηση άλατος.

Προκειμένου η βασική προσέγγιση να περιγράφει καλά ποικίλα σετ δεδομένων πρέπει να γίνουν δύο αρκετές φυσικές μετατροπές. Η πρώτη είναι να περιλάβουμε το στρώμα Stern μεταξύ του ηλεκτρονιακού φορτίου (που είναι εγκατεστημένο στο πλέγμα άνθρακα των ηλεκτροδίων) και του ιοντικού φορτίου που βρίσκεται στους μικροπόρους που είναι γεμάτοι με ηλεκτρολύτη. Το στρώμα Stern αναπαριστά το γεγονός ότι το ιοντικό φορτίο δεν μπορεί να πλησιάσει απείρως κοντά στο ηλεκτρονιακό φορτίο, για παράδειγμα λόγω του (ενυδατωμένου ή αφυδατωμένου) ιοντικού μεγέθους, ή επειδή το ηλεκτρονιακό φορτίο δεν είναι ακριβώς τοποθετημένο στο όριο του άνθρακα (παράδειγμα η ατομική τραχύτητα της διεπιφάνειας άνθρακα/ηλεκτρολύτη). Η δεύτερη μετατροπή στη βασική προσέγγιση Donnan είναι να περιλάβουμε την χημική ενέργεια έλξης των ιόντων, όταν τα ιόντα μεταφέρονται από έξω διαμέσω των μορίων άνθρακα που περιγράφεται στην θεωρία με τον όρο μ_{att} . Επομένως, με αυτόν τον τρόπο θεωρούμε μία επιπρόσθετη μη-ηλεκτροστατική έλξη των ιόντων για να κινηθούν εντός του πόρου, ακόμα και απουσία ηλεκτρικού φορτίου, όπως πειραματικά έχει παρατηρηθεί (148).

Το mD μοντέλο που περιλαμβάνει αυτές τις δύο μετατροπές, περιγράφεται από τις κάτωθι εξισώσεις. Αρχικά, οι συγκεντρώσεις του ιόντος j στους μικροπόρους εντός του μορίου άνθρακα δίνεται από

$$c_{j,mi} = c_{salt,mA} \exp(-z_j \Delta \phi_d + \mu_{att}) \quad (8)$$

όπου το mi αφορά τους ενδομοριακούς (μικρο)πόρους (τους πόρους εντός των μορίων άνθρακα), και το mA για τους μακροπόρους μεταξύ των σωματιδίων (Εικόνα 12). Στους μακροπόρους, η συγκέντρωση ανιόντων και κατιόντων είναι ίσες (τοπική ηλεκτροουδετερότητα) επειδή θεωρούμε ένα διάλυμα μονοσθενούς άλατος, επομένως $c_{j,mA}$ μπορεί να αντικατασταθεί από την μακροπορώδη συγκέντρωση άλατος $c_{salt,mA}$, που θα είναι συνάρτηση του χρόνου και της θέσης εντός του ηλεκτροδίου όπως ακριβώς το $c_{j,mi}$. Στην εξίσωση (8), $z_j = +1$ για το κατιόν, $z_j = -1$ για το ανιόν και το $\Delta\varphi_d$ αποτελεί την ηλεκτροστατική διαφορά δυναμικού Donnan μεταξύ μικρο- και μακροπόρων. Όπως διακρίνεται υπάρχει μεγάλη ομοιότητα της εξίσωσης (8) με την (1) στην υποενότητα 4.1, με διαφορά τον επιπλέον όρο μ_{att} , με το δυναμικό Donnan $\Delta\varphi_d$ να αντικαθιστά τώρα το τοπικό δυναμικό φ . Η εξίσωση (8) χρησιμοποιείται για όλο τον όγκο των μικροπόρων, και ολοκληρώθηκε στο x προκειμένου να εξαχθούν οι σχέσεις φορτίου-τάσης και άλατος-τάσης που δίνονται από τις (2) και (4). Στο μοντέλο mD, η ολοκλήρωση αυτή δεν είναι απαραίτητη καθώς αθροίζοντας στην (8) κατευθείαν και για όλα τα ιόντα μας δίνεται η συνολική πυκνότητα ιόντων στους πόρους:

$$c_{ions,mi} = c_{cation,mi} + c_{anion,mi} = 2c_{salt,mA} \exp(\mu_{att}) \cosh(\Delta\varphi_d) \quad (9)$$

Εδώ θα θεωρήσουμε ότι το μ_{att} είναι ίδιο για ανιόντα και κατιόντα. Η τοπική ιοντική πυκνότητα φορτίου, σ_{mi} , δίνεται ακολουθώντας την (8)

$$\sigma_{mi} = c_{cation,mi} - c_{anion,mi} = -2c_{salt,mA} \exp(\mu_{att}) \sinh(\Delta\varphi_d) \quad (10)$$

Η ογκομετρική ιοντική πυκνότητα φορτίου (σε F/m³), σ_{mi} , σχετίζεται με την διαφορά δυναμικού της στιβάδας Stern, σύμφωνα με την σχέση

$$\sigma_{mi}F = -C_{St,vol}\Delta\varphi_{St}V_T \quad (11)$$

όπου $C_{St,vol}$ είναι η ογκομετρική πυκνότητα Stern (σε F/m³). Μπορούμε να ορίσουμε την αποδοτικότητα φορτίου της EDL, ως τη συνολική ιοντική πυκνότητα, $c_{ions,mi}$, συναρτήσει της τιμής σε μηδενικό φορτίο (μηδέν $\Delta\varphi_d$), διαιρεμένη με το φορτίο, που σύμφωνα με τις εξισώσεις (9) και (10) οδηγούν στην

$$\Lambda = \frac{c_{ions,mi} - c_{ions,mi}^0}{\sigma_{mi}} = \tanh\frac{\Delta\varphi_d}{2} \quad (12)$$

όπου ο εκθέτης "0" αναφέρεται στην συνολική ιοντική προσρόφηση σε τάση κελιού $V_{cell} = 0$. Η εξίσωση (12) ισχύει για πειράματα όπου η αρχική και η τελική συγκέντρωση άλατος εκτός της EDL είναι ίδια (Εικόνα 7).

Για ένα συμμετρικό κελί, οι μετρούμενες παράμετροι του φορτίου ισορροπίας Σ_F και η προσρόφηση άλατος Γ_{salt} (σχετική με την προσρόφηση άλατος σε μηδενική εφαρμοζόμενη τάση $V_{cell} = 0$) ανά γραμμάριο και των δύο ηλεκτροδίων μαζί, μπορεί να συσχετιστεί με τις παραμέτρους $c_{ions,mi}$ και σ_{mi} , ως ακολούθως (58) (147):

$$\Gamma_{salt} = \frac{1}{2}p_{mi}/\rho_e(c_{ions,mi} - c_{ions,mi}^0), \Sigma_F = -\frac{1}{2}F\rho_{mi}/\rho_e\sigma_{mi} \quad (13)$$

όπου ρ_e είναι η πυκνότητα ηλεκτροδίου (μάζα ανά μονάδα συνολικού όγκου ηλεκτροδίου) και p_{mi} ο όγκος των μικροπόρων συναρτήσει του συνολικού όγκου ηλεκτροδίων. Ο λόγος Γ_{salt} ως

προς το Σ είναι ανάλογος της αποδοτικότητας φορτίου Λ . Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι οι εξισώσεις (12) και (13) υποθέτουν συμμετρία: η δομή διπλής στιβάδας στην κάθοδο είναι ανάλογη με αυτήν στην άνοδο, εκτός της διαφοράς στο πρόσημο του φορτίου. Επομένως, το μ_{att} πρέπει να είναι ίδιο για τα κατιόντα και τα ανιόντα. Επιπλέον γενικές θεωρίες περιλαμβάνοντας διαφορές στο μ_{att} όπως επίσης στο φυσικό φορτίο του άνθρακα (εξαρτώμενες στο τοπικό φορτίο του άνθρακα) και τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις πρέπει να αναπτυχθούν περαιτέρω στο μέλλον.

4.2. Απλοποιημένο δυναμικό μοντέλο κελιού CDI για την περιγραφή ενός batch-mode πειράματος

Η εισαγωγή μοντέλων στη σύγχρονη τεχνολογία και επιστήμη έχει επιτρέψει την περιγραφή, αναπαραγωγή και μελέτη πολύπλοκων φαινομένων μέσω της χρήσης λογισμικών. Η ανάπτυξή τους ευνοήθηκε με την σταδιακή ανάπτυξη της επεξεργαστικής ισχύος των υπολογιστών επιτρέποντας την βελτιστοποίησή τους. Κατά αυτόν τον τρόπο η επιστήμη παράλληλα με την πειραματική διαδικασία, διαθέτει πλέον ένα σταθερό, αξιόπιστο και οικονομικό εργαλείο για την κατά βούληση αναπαραγωγή φαινομένων με παραμέτρους και χαρακτηριστικά πλήρως ελεγχόμενα από τον άνθρωπο. Αναφορικά με τα αποτελέσματα, αναλόγως ακρίβειας μοντέλου προσεγγίζουν κατά πολύ την πραγματικότητα και συχνά αντιπαραβάλλονται με τα αντίστοιχα πειραματικά προς ενίσχυση των τεκμηρίων της μελέτης.

Στην ενότητα αυτή θα δοθεί η διαδικασία δημιουργίας ενός απλού μοντέλου CDI για μία περίπτωση πειράματος batch-mode όπου το νερό που εξέρχεται του κελιού CDI ρέει προς ένα δοχείο ανακυκλοφορίας και από εκεί πάλι πίσω στο κελί CDI. Θεωρώντας σχετικά χαμηλό βαθμό αφαλάτωσης ανά διέλευση, μπορούμε να λάβουμε την παραδοχή ότι η συγκέντρωση άλατος παραμένει η ίδια παντού (παρότι θα μειωθεί κατά τη διάρκεια του χρόνου) και ίδια με αυτήν στο δοχείο ανακυκλοφορίας. Εν συνεχεία, το μοντέλο αυτό θα λυθεί χρησιμοποιώντας ένα απλό υπολογιστικό εργαλείο, με την μέθοδο forward Euler. Το μοντέλο που θα χρησιμοποιήσουμε θεωρεί συμμετρία σε πολλά σημεία. Συγκεκριμένα η δομή EDL στην άνοδο και στην κάθοδο είναι ίδια, εκτός από την διαφορά πρόσημου (φορτίου). Το συγκεκριμένο μοντέλο περιγράφει την λειτουργία ενός κελιού χωρητικού απιονισμού και δεν περιλαμβάνει τις μεμβράνες που απαιτούνται για την περιγραφή των διατάξεων MCDI.

Το μοντέλο βασίζεται στην ισορροπία που παρουσιάζεται σε ένα κελί στην πυκνότητα ιοντικού φορτίου στους ενδιάμεσους μικροπόρους, σ_{mi} η οποία σχετίζεται με την πυκνότητα ρεύματος J που διατρέχει από ηλεκτρόδιο σε ηλεκτρόδιο όπως δίνεται από την σχέση

$$v_{mi} \frac{d\sigma_{mi}}{dt} = JA \quad (14)$$

όπου το J δίνεται σε $\text{mol/m}^2/\text{s}$, και A είναι η επιφάνεια του ηλεκτροδίου (όπου ταυτίζεται με την επιφάνεια του αποστάτη (spacer)). Το μέγεθος v_{mi} περιγράφει τον όγκο των μικροπόρων σε όλα τα ηλεκτρόδια του ίδιου φορτίου (π.χ. σε όλες τις ανόδους, ή σε όλες τις καθόδους). Από τον όγκο v_{mi} εξαιρείτε ο όγκος των ενδιάμεσους μεγέθους πόρων στο ηλεκτρόδιο, που περιλαμβάνεται όμως στο v_{tot} . Το ρεύμα J εξαρτάται από την ωθούσα τάση $\Delta\varphi_{tr}$, που είναι η εφαρμοζόμενη τάση του κελιού μείον τις επί μέρους τάσεις στις EDLs και στα δύο ηλεκτρόδια. Το J θα εξαρτάται από την αντίσταση, στην οποία υπάρχουν συνεισφορές τόσο από τον αποστάτη (spacer) όσο και από το εσωτερικό του ηλεκτροδίου. Η αντίσταση του αποστάτη είναι γραμμική καθώς όλο το φορτίο πρέπει αποτελεσματικά να μεταφερθεί από το ένα ηλεκτρόδιο κατά μήκος του αγωγού στο άλλο. Εντός του ηλεκτροδίου η κατάσταση είναι

πολύ διαφορετική, επειδή το φορτίο θα αποθηκευτεί σε ένα κατανεμημένο φάσμα και το προφίλ συγκέντρωσης ιόντων σταδιακά εισέρχεται εντός των πόρων των ηλεκτροδίων. Στην αρχή αναπτύσσεται μία αμυδρή αντίσταση στο ηλεκτρόδιο καθώς τα ιόντα αποθηκεύονται ακριβώς δίπλα στην διεπιφάνεια του ηλεκτροδίου με τον αποστάτη. Με το πέρασμα του χρόνου τα ιόντα θα χρειαστεί να ταξιδέψουν μία συνεχώς αυξανόμενη απόσταση για να προσεγγίσουν και να πληρώσουν το εσωτερικό των μη κορεσμένων πόρων. Για την περιγραφή όλων αυτών των φαινομένων, θα πρέπει να γίνει μία εις βάθος ανάλυση της θεωρίας των πόρων. Σε ένα απλοποιημένο μοντέλο, η συγκέντρωση των μακροπόρων θεωρείται σταθερή κατά μήκος του ηλεκτροδίου και περιλαμβάνεται μία ιοντική αντίσταση. Για την περιγραφή της σχέσης ρεύματος-αντίστασης, δεν θα θεωρήσουμε μία συνεχή αντίσταση αλλά θα περιλάβουμε το πως η αντίσταση αυξάνεται όταν η συγκέντρωση άλατος μειώνεται. Θα θεωρήσουμε ότι σε κάθε χρονική στιγμή η συγκέντρωση άλατος εντός των μακροπόρων του ηλεκτροδίου (οι διάλυτοι μεταφορές στο ηλεκτρόδιο) είναι ίδια με αυτήν στον αγωγό. Επομένως, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μία σχέση μεταξύ J , $\Delta\varphi_{tr}$ και c , (με c να είναι η συγκέντρωση άλατος, θεωρώντας την ίση στον αγωγό, τους μακροπόρους και το δοχείο ανακυκλοφορίας) καταλήγοντας στο

$$J = k c \Delta\varphi_{tr} \quad (15)$$

όπου το k είναι η δραστική συνολική σταθερά μεταφοράς (σε m/s) και $\Delta\varphi_{tr}$ είναι η αδιάστατη πτώση τάσης που ωθεί την μεταφορά, η τάση μεταξύ της εξωτερικής περιοχής των EDLs στο ένα και στο έτερο ηλεκτρόδιο. Η πτώση τάσης, $\Delta\varphi_{tr}$, σχετίζεται με την τάση του κελιού V_{cell} , και την τάση των EDLs σύμφωνα με την σχέση

$$V_{cell}/V_T = (\Delta\varphi_{st} + \Delta\varphi_d)_{anode} + \Delta\varphi_{tr} - (\Delta\varphi_{st} + \Delta\varphi_d)_{cathode} = \Delta\varphi_{tr} + 2|\Delta\varphi_{st} + \Delta\varphi_d| \quad (16)$$

όπου η δεύτερη ισότητα βασίζεται στην θεώρηση της συμμετρίας της δομής των EDLs σε άνοδο και κάθοδο. Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (10), (11) και (15) με την (16) αποκτούμε μία σχέση για το J ως συνάρτηση του σ , c και V_{cell} σύμφωνα με την οποία

$$J = k c \left\{ \frac{V_{cell}}{V_T} - \frac{2 \sigma_{mi} F}{C_{St,vol} V_T} - 2 a \sinh \frac{\sigma_{mi}}{2 c \exp(\mu_{att})} \right\} \quad (17)$$

που μπορεί άμεσα να αντικατασταθεί στην (14).

Από την αρχή διατήρησης της μάζας προκύπτει

$$v_{tot} C_o + v_{mi} C_{ions,mi,0} = v_{tot} C + v_{mi} C_{ions,mi} = v_{mi} \gamma \quad (18)$$

όπου v_{tot} είναι ο συνολικός όγκος του νερού στο σύστημα, περιλαμβάνοντας το δοχείο κυκλοφορίας, το δίκτυο, τον εσωτερικό χώρο του κελιού και τους μακροπόρους, αλλά εξαιρούνται οι μικροπόροι. Οι όγκοι v_{mi} και v_{tot} , όπως επίσης η επιφάνεια A πρέπει είτε να βασίζονται σε ένα κελί, είτε σε ολόκληρη στιβάδα κελιών CDI. Στην εξίσωση (18) ο δείκτης "0" αναφέρεται στον χρόνο μηδέν, την χρονική στιγμή πριν την εφαρμογή της τάσης. Για την κατανόηση της εξίσωσης (18) πρέπει να γίνει κατανοητό ότι ο αριθμός των moles των ιόντων στους μικροπόρους του ενός ηλεκτροδίου, $v_{mi} C_{ions,mi}$, ισούται με τον αριθμό των moles των

μορίων άλατος στους μικροπόρους και των δύο ηλεκτροδίων λαμβανομένων μαζί. Όπως φαίνεται στην εξίσωση (18) περιγράφεται η συνολική ποσότητα μορίων άλατος στο σύστημα, διαιρούμενο από τον όγκο των μικροπόρων, v_{mi} , κατά την παράμετρο γ .

Η συγκέντρωση των ιόντων των μικροπόρων εξάγεται συνδυάζοντας τις εξισώσεις (9) και (10) που οδηγούν στις

$$c_{ions,mi} = \sqrt{\sigma_{mi}^2 + (2 c \exp(\mu_{att}))^2} \quad (19)$$

$$c = \frac{\sqrt{b^2 - 4 \beta (\sigma_{mi}^2 - \gamma^2) - b}}{2 \beta}, \beta = (2 \exp(\mu_{att}))^2 - \left(\frac{v_{tot}}{v_{mi}}\right)^2, b = 2 \gamma \frac{v_{tot}}{v_{mi}} \quad (20)$$

Κατά αυτόν τον τρόπο σχηματίζεται ένα μοντέλο CDI βασισμένο σε μία διαφορική εξίσωση (14), που εκφράζει την πυκνότητα φορτίου των μικροπόρων σ_{mi} ως συνάρτηση του ρεύματος J , μαζί με τις βοηθητικές σχέσεις για την συγκέντρωση άλατος c , και την πυκνότητα ρεύματος J , σύμφωνα με τις εξισώσεις (17)-(20). Όπως και στις αναφορές δεν θα χρησιμοποιήσουμε μία σταθερή χωρητικότητα Stern για την προσαρμογή των δεδομένων, αλλά μίας συνάρτησης όπου $C_{St,vol}$ αυξάνει με το αυξανόμενο φορτίο, την οποία εμπειρικά μπορούμε να περιγράψουμε μέσω της σχέσης $C_{St,vol} = C_{St,vol,0} + \alpha \sigma_{mi}^2$.

Για την επίλυση του συγκεκριμένου μοντέλου, ο συνολικός όγκος νερού v_{tot} , ο όγκος των μικροπόρων (όλων των ηλεκτροδίων ενός πρόσημου (φορτίου) v_{mi} , και η επιφάνεια του ηλεκτροδίου A (όλων ηλεκτροδίων ενός πρόσημου (φορτίου)) προκύπτουν από την χημική ανάλυση του άνθρακα. Οι τιμές του v_{mi} έχουν προκύψει από την βιβλιογραφία με την κατάλληλη προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα.

Εν συνεχεία γίνεται μία αναλυτική καταγραφή των βημάτων για την δόμηση του μοντέλου που περιγράφηκε με την χρήση ενός απλού προγράμματος υπολογιστικών φύλλων. Το μοντέλο στην περίπτωσή μας περιγράφει ένα πρότυπο σύστημα αφαλάτωσης χωρητικού απιονισμού batch mode σε συνεχούς ρεύματος λειτουργία για το οποίο είχαμε διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις.

Η απλή διαδικασία που ακολουθεί μας επιτρέπει να επιλύσουμε τις εξισώσεις (14), (17), (20) ως συνάρτηση του χρόνου μέσω απλού προγράμματος υπολογιστικών φύλλων εφαρμόζοντας την μέθοδο Forward Euler.

Αναλυτικά τα βήματα

Βήμα 1: Δημιουργία πίνακα τιμών για τις παραμέτρους $t(s)$, $c(mM)$, $\sigma_{mi}(mM)$ και $J(mol/m^2/s)$.

Βήμα 2: Δημιουργία πίνακα τιμών για τις σταθερές k , V_{cell} , v_{tot} , $C_{St,vol}$, a , F , μ_{att} , v_{mi} , β και A .

Βήμα 3: Δημιουργία πίνακα τιμών χρόνου από 0 έως το πέρας του χρόνου ολοκλήρωσης ενός κύκλου με βήμα Δt (στην περίπτωσή μας χρησιμοποιήθηκε ως $\Delta t = 1 s$).

Βήμα 4: Για την χρονική στιγμή 0 s ισχύει ότι c είναι ίσο με c_o , $\sigma_{mi} = 0$, και $c_{ions,mi} = c_{ions,mi,0}$ από την εξίσωση (19). Βασισμένοι στις ανωτέρω παραδοχές, δίνεται να

υπολογιστούν οι παράμετροι γ , b , και β από τις εξισώσεις (18) και (20). Επίσης, το J υπολογίζεται για την χρονική στιγμή 0 s μέσω της (17).

Βήμα 5: Η τιμή του σ_{mi} την επόμενη χρονική στιγμή (επόμενη “χρονική γραμμή”) υπολογίζεται μέσω της μεθόδου Forward Euler βασισμένη στην εξίσωση (14) $\sigma_{mi,i} = \sigma_{mi,i-1} + J_{i-1} \Delta t A/v_{mi}$ με το “ i ” να συμβολίζει την παρούσα χρονική γραμμή, και το “ $i - 1$ ” αναφέρεται στην προηγούμενη “χρονική γραμμή”.

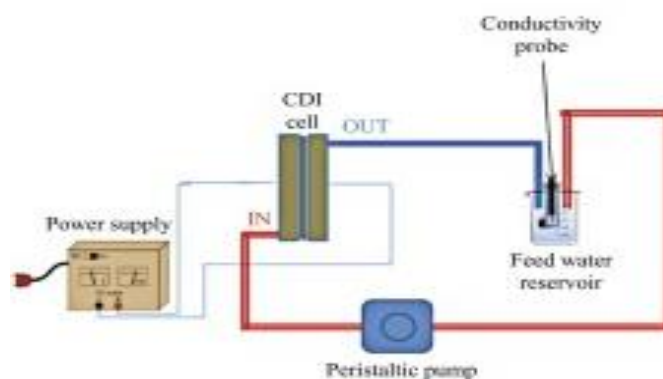
Βήμα 6: Για την χρονική γραμμή “ i ” τώρα μπορεί να υπολογιστεί το c χρησιμοποιώντας την εξίσωση (17) βασισμένη στην σ_{mi} από την ίδια χρονική γραμμή “ i ” και έπειτα μπορεί να υπολογιστεί το J χρησιμοποιώντας την εξίσωση (17), με δεδομένα τα c και σ_{mi} από την ίδια χρονική γραμμή “ i ”.

Βήμα 7: Αναπαραγωγή των εξισώσεων για τα c , σ_{mi} και J από τα βήματα 4 και 5 έως τον τελικό χρόνο ολοκλήρωσης ενός κύκλου αφαλάτωσης.

Βήμα 8: Κατασκευή διαγραμμάτων συγκέντρωσης άλατος c συναρτήσει του χρόνου t για τα πειραματικά και τα αποτελέσματα του μοντέλου.

4.2.1. Αποτελέσματα απλοποιημένου μοντέλου mD – Συμπεράσματα

Οι μετρήσεις των παραμέτρων λειτουργίας του συστήματος CDI ελήφθησαν υπό ποικίλες συνθήκες λειτουργίας (μονάδα ή συστάδα κελιών, τρόπος διασύνδεσης/χωροταξία συστάδας κελιών, αριθμός κύκλων προσρόφησης-εκρόφησης, χρονική διάρκεια κύκλων, ογκομετρική παροχή, ρεύμα λειτουργίας (σταθερό καθόλη τη διάρκεια της προσρόφησης και σταθερό αλλά με αντεστραμμένο πρόσημο καθόλη τη διάρκεια της εκρόφησης), τάση φορτίσεως κ.τ.λ.). Το μοντέλο στην περίπτωση μας περιγράφει ένα πρότυπο σύστημα αφαλάτωσης χωρητικού απιονισμού σε batch mode συνεχούς ρεύματος λειτουργία.



Εικόνα 15: Απεικόνιση batch mode πειράματος λειτουργίας κελιού CDI [143].

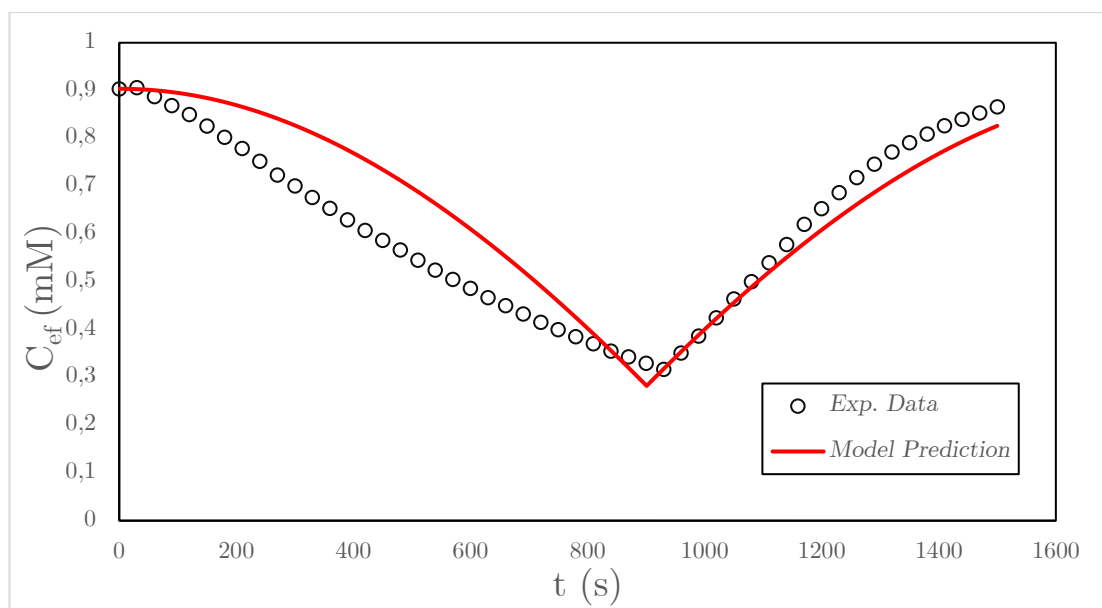
Υπό τις αντίστοιχες συνθήκες λειτουργίας εκτελέστηκε το μοντέλο που δομήθηκε, βάση των βημάτων που προαναφέρθηκαν, προκειμένου να ελεγχθεί η συμβατότητα, η σταθερότητα και η απόδοσή υπό πληθώρα συνθηκών λειτουργίας για την ασφαλή εξαγωγή συμπερασμάτων.

Αξιολόγηση απόδοσης διάταξης χωρητικού απιονισμού και προοπτικές κλιμάκωσης για βιομηχανική εφαρμογή

A/A	Παροχή Φ (L/min)	Αρχική συγκέντρωση άλατος (mg/L)	Αριθμός κελιών	Χωροταξία κελιών	Διάρκεια προσρόφησης (min)	Διάρκεια εκρόφησης (min)	Ρεύμα (A)
1	0,05	52,814	1	(-)	15	10	0,015
2	0,05	47,889	1	(-)	10	7,5	0,015
3	0,05	50,50	1	(-)	9	7,5	0,015
4	0,05	56,683	1	(-)	15	11	0,015
5	0,05	51,558	4	Εν σειρά	20	3	0,06
6	0,05	250,251	4	Εν σειρά	40	19,5	0,12
7	0,2	241,206	4	Παράλληλα	40	15	0,24
8	0,1	1015,075	4	Εν σειρά	60	30	0,24

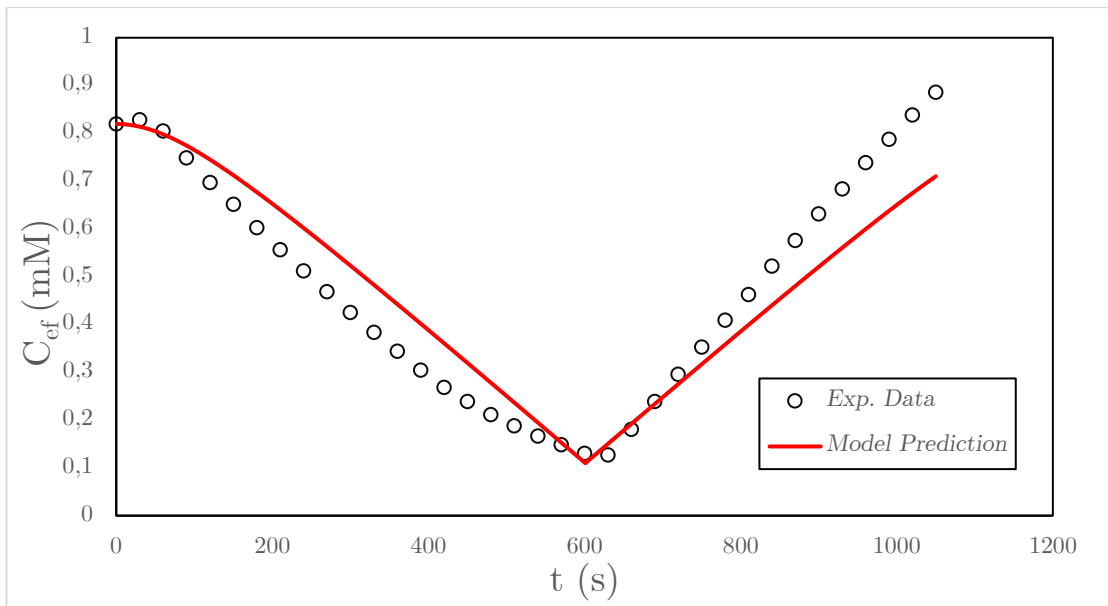
Πίνακας 1: Συγκεντρωτικά στοιχεία λειτουργίας κελιών/συστάδων κελιών CDI για τα οποία εκτελέστηκε σύγκριση μοντέλου/πειράματος. (EKETA)

Εν συνεχεία, παρατίθενται τα διαγράμματα όπου γίνεται η απεικόνιση της συγκέντρωσης άλατος όπως αυτή προέκυψε από τις πειραματικές μετρήσεις οι οποίες μας παραχωρήθηκαν από το EKETA και από την εφαρμογή του μοντέλου υπό τις ίδιες αρχικές συνθήκες και δεδομένα με τα αντίστοιχα του πειράματος, συναρτήσει του χρόνου.



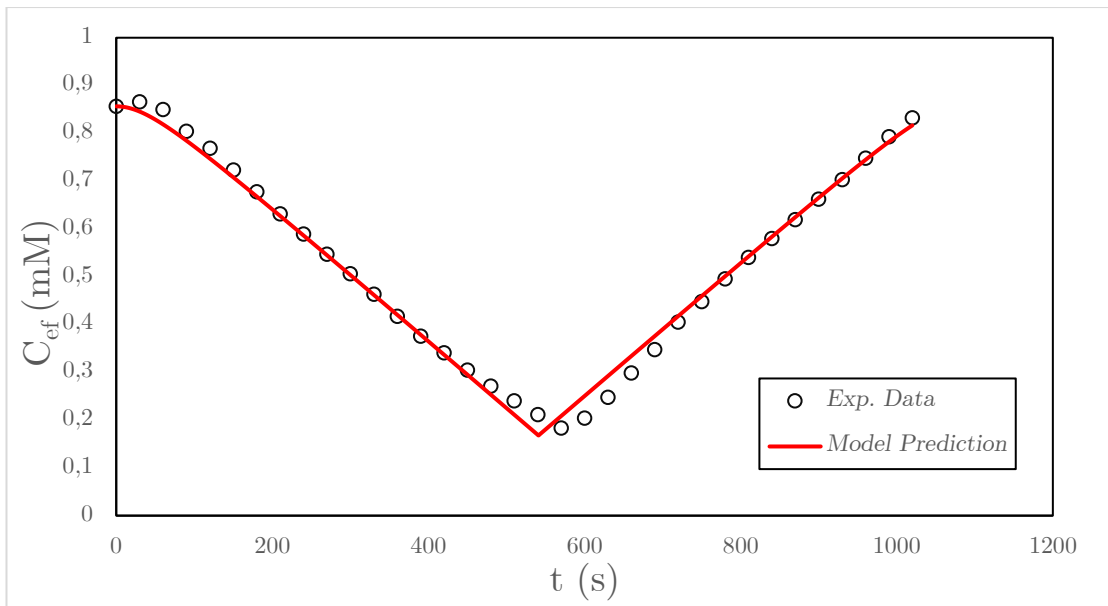
Διάγραμμα 1: Αντιπαραβολή πειραματικών δεδομένων και πρόβλεψης μοντέλου για το κελί με A/A 1 (Πίνακας 1).

Στο Διάγραμμα 1, απεικονίζεται η συγκέντρωση άλατος στο διάλυμα, σε σύγκριση με το χρόνο που διαρκεί η διεργασία. Η κόκκινη γραμμή είναι η πρόβλεψη του μοντέλου για τη διεργασία ενώ τα σημεία (μαύροι κύκλοι) απεικονίζουν τα πειραματικά δεδομένα. Η αρχική συγκέντρωση είναι 0,9 mM ενώ η χαμηλότερη 0,28 mM. Η μέγιστη απόκλιση της πρόβλεψης του μοντέλου σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα εντοπίζεται στα 420s στο στάδιο της προσρόφησης και ανέρχεται στα 0,15 mM.



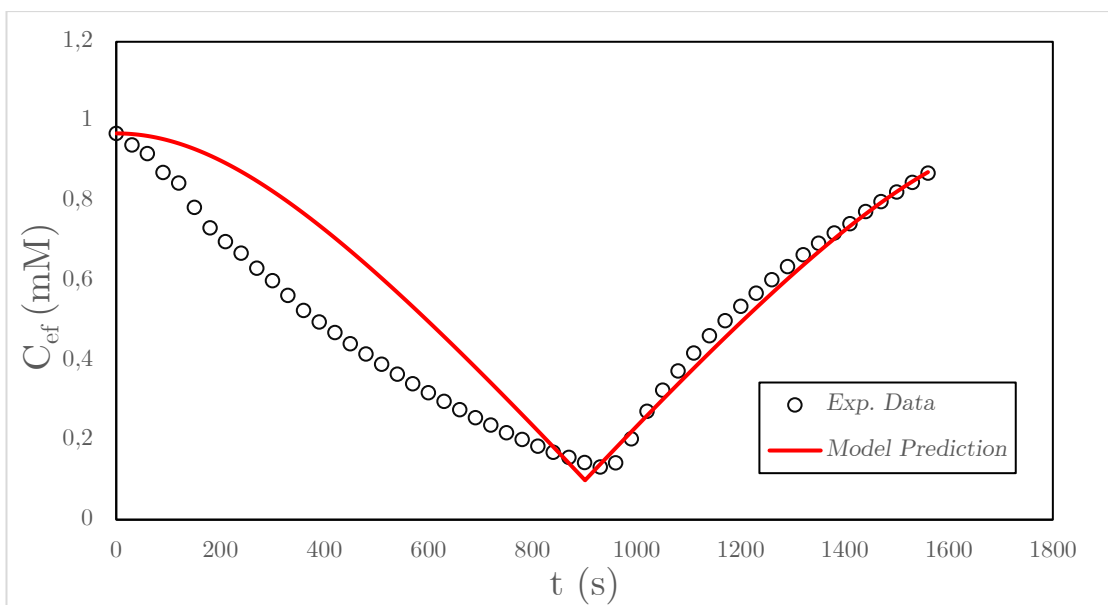
Διάγραμμα 2: Αντιπαραβολή πειραματικών δεδομένων και πρόβλεψης μοντέλου για το κελί με A/A 2 (Πίνακας 1).

Στο Διάγραμμα 2, απεικονίζεται η συγκέντρωση άλατος στο διάλυμα, σε σύγκριση με το χρόνο που διαρκεί η διεργασία. Η κόκκινη γραμμή είναι η πρόβλεψη του μοντέλου για τη διεργασία ενώ τα σημεία (μαύροι κύκλοι) απεικονίζουν τα πειραματικά δεδομένα. Η αρχική συγκέντρωση είναι 0,82 mM ενώ η χαμηλότερη 0,12 mM. Η μέγιστη απόκλιση της πρόβλεψης του μοντέλου σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα εντοπίζεται στα 1050s στο στάδιο της εκρόφησης και ανέρχεται στα 0,17 mM.



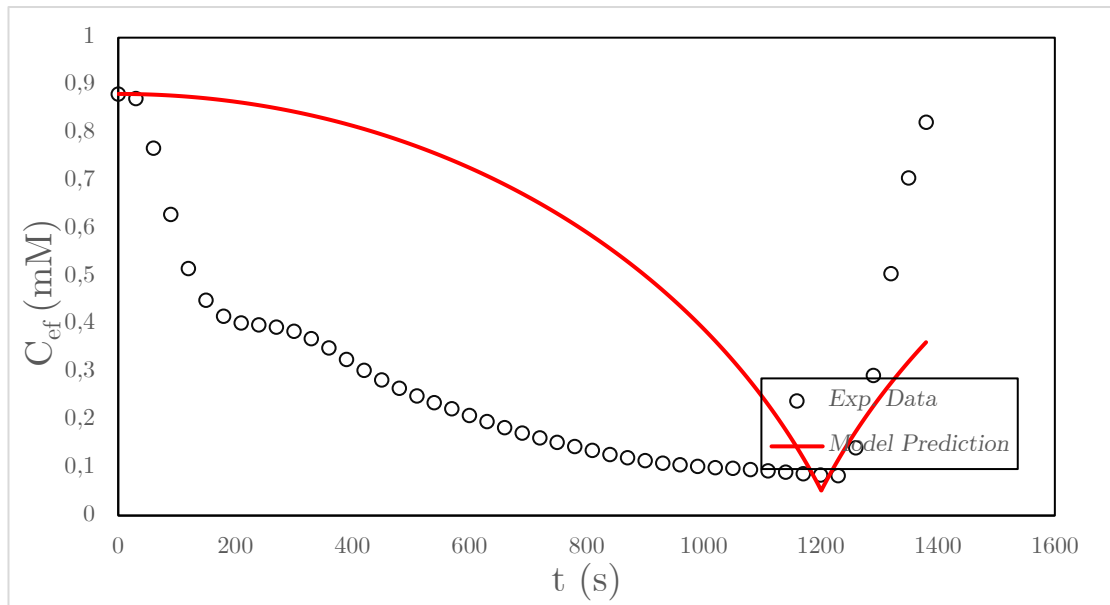
Διάγραμμα 3: Αντιπαραβολή πειραματικών δεδομένων και πρόβλεψης μοντέλου για το κελί με A/A 3 (Πίνακας 1).

Στο Διάγραμμα 3, απεικονίζεται η συγκέντρωση άλατος στο διάλυμα, σε σύγκριση με το χρόνο που διαρκεί η διεργασία. Η κόκκινη γραμμή είναι η πρόβλεψη του μοντέλου για τη διεργασία ενώ τα σημεία (μαύροι κύκλοι) απεικονίζουν τα πειραματικά δεδομένα. Στην συγκεκριμένη περίπτωση παρουσιάζεται η καλύτερη αντιστοίχιση πειραματικών και εξαγόμενων από το μοντέλο αποτελεσμάτων. Η αρχική συγκέντρωση είναι 0,85 mM ενώ η χαμηλότερη 0,12 mM. Η μέγιστη απόκλιση της πρόβλεψης του μοντέλου σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα εντοπίζεται στο 59s στο στάδιο της προσρόφησης και ανέρχεται στα 0,012 mM.



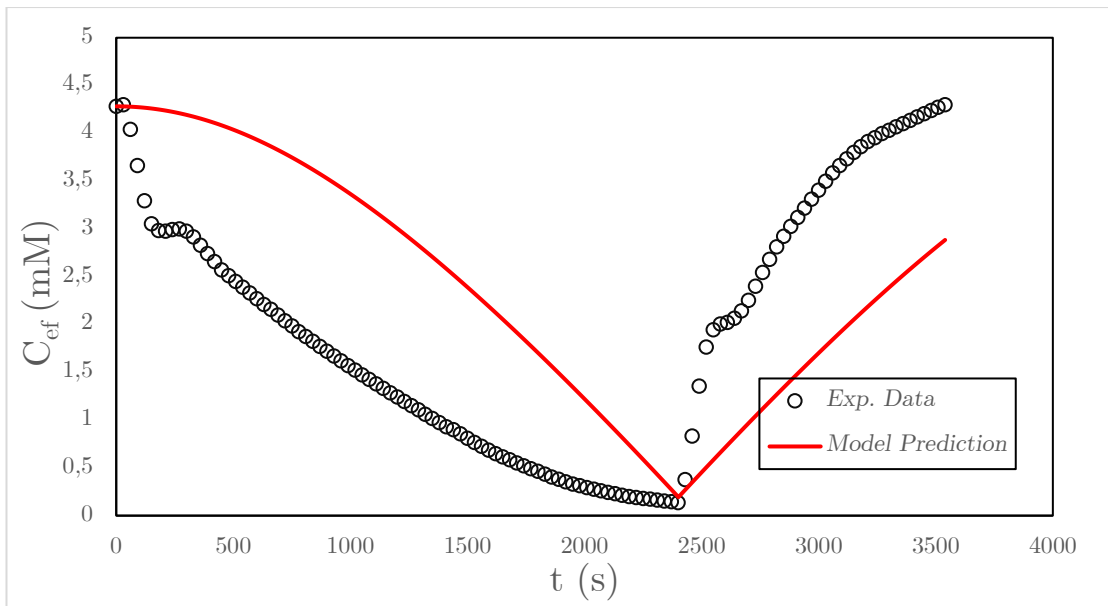
Διάγραμμα 4: Αντιπαραβολή πειραματικών δεδομένων και πρόβλεψης μοντέλου για το κελί με A/A 4 (Πίνακας 1).

Στο Διάγραμμα 4, απεικονίζεται η συγκέντρωση άλατος στο διάλυμα, σε σύγκριση με το χρόνο που διαρκεί η διεργασία. Η κόκκινη γραμμή είναι η πρόβλεψη του μοντέλου για τη διεργασία ενώ τα σημεία (μαύροι κύκλοι) απεικονίζουν τα πειραματικά δεδομένα. Στην συγκεκριμένη περίπτωση παρουσιάζεται η καλύτερη αντιστοίχιση πειραματικών και εξαγόμενων από το μοντέλο αποτελεσμάτων. Η αρχική συγκέντρωση είναι 0,97 mM ενώ η χαμηλότερη 0,1 mM. Η μέγιστη απόκλιση της πρόβλεψης του μοντέλου σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα εντοπίζεται στο 360s στο στάδιο της προσρόφησης και ανέρχεται στα 0,24 mM.



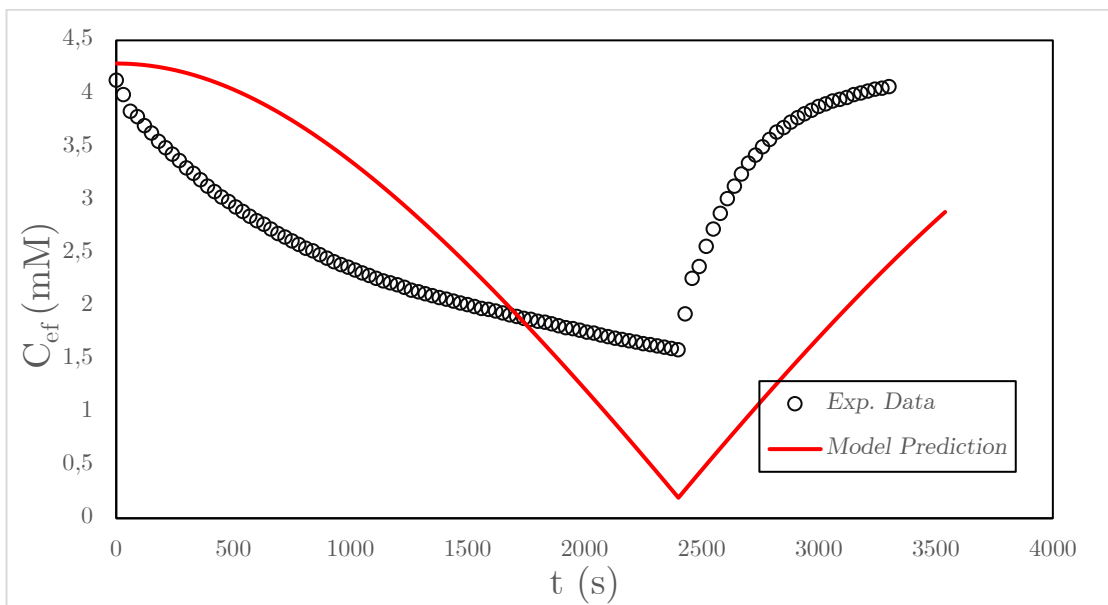
Διάγραμμα 5: Αντιπαραβολή πειραματικών δεδομένων και πρόβλεψης μοντέλου για την συστάδα κελιών με A/A 5 (Πίνακας 1).

Στο Διάγραμμα 5, απεικονίζεται η συγκέντρωση άλατος στο διάλυμα, σε σύγκριση με το χρόνο που διαρκεί η διεργασία. Η κόκκινη γραμμή είναι η πρόβλεψη του μοντέλου για τη διεργασία ενώ τα σημεία (μαύροι κύκλοι) απεικονίζουν τα πειραματικά δεδομένα. Ο συγκεκριμένος κύκλος λειτουργίας αφορά συστάδα κελιών συνδεδεμένων σε σειρά. Το μοντέλο παρουσιάζει μεγάλη απόκλιση συγκριτικά με τα πειραματικά αποτελέσματα. Η αρχική συγκέντρωση είναι 0,8 mM ενώ η χαμηλότερη 0,09 mM. Μεγάλη απόκλιση της πρόβλεψης του μοντέλου σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα εντοπίζεται καθόλη τη διάρκεια της προσρόφησης και της εκρόφησης. Δεν διακρίνεται συμφωνία πειραματικών μετρήσεων και αποτελεσμάτων μοντελοποίησης σχετικά με την ελάχιστη επιτεύξιμη τιμή συγκέντρωσης άλατος καθώς το πειραματικό ελάχιστο είναι στα 0,09 mM, ενώ το ελάχιστο μέσω του μοντέλου προβλέπεται στο 0,05 mM.



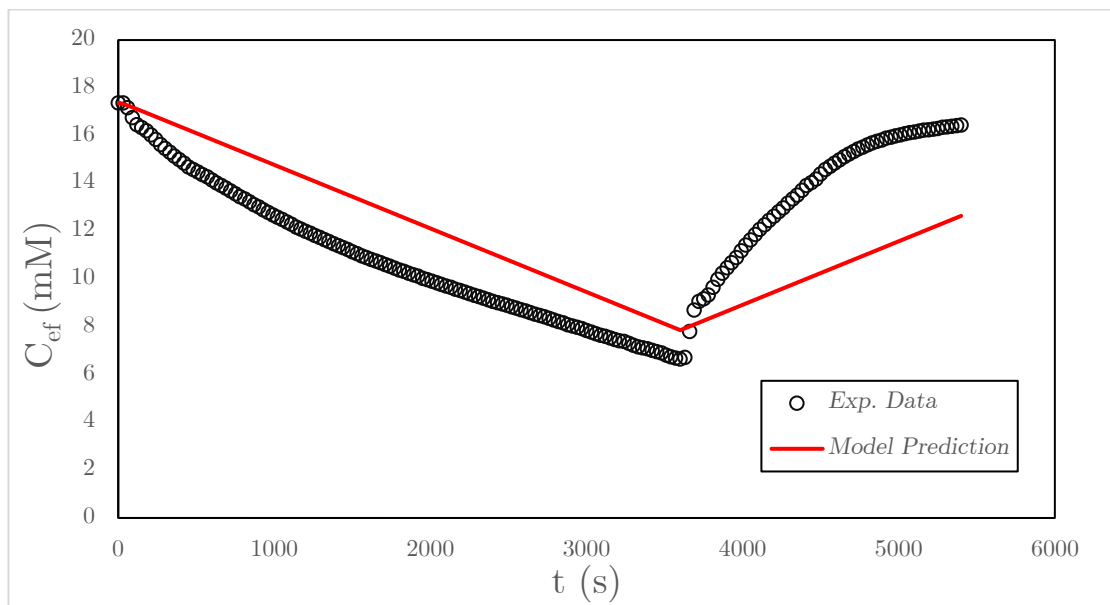
Διάγραμμα 6: Αντιπαραβολή πειραματικών δεδομένων και πρόβλεψης μοντέλου για την συστάδα κελιών με A/A 6 (Πίνακας 1).

Στο Διάγραμμα 6, απεικονίζεται η συγκέντρωση άλατος στο διάλυμα, σε σύγκριση με το χρόνο που διαρκεί η διεργασία. Η κόκκινη γραμμή είναι η πρόβλεψη του μοντέλου για τη διεργασία ενώ τα σημεία (μαύροι κύκλοι) απεικονίζουν τα πειραματικά δεδομένα. Ο συγκεκριμένος κύκλος λειτουργίας αφορά συστάδα κελιών συνδεδεμένων σε σειρά. Το μοντέλο παρουσιάζει μεγάλη απόκλιση συγκριτικά με τα πειραματικά αποτελέσματα. Η αρχική συγκέντρωση είναι 4,3 mM ενώ η χαμηλότερη 0,2 mM. Μεγάλη απόκλιση της πρόβλεψης του μοντέλου σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα εντοπίζεται καθόλη τη διάρκεια της προσρόφησης και της εκρόφησης. Διακρίνεται συμφωνία πειραματικών μετρήσεων και αποτελεσμάτων μοντελοποίησης σχετικά με την ελάχιστη επιτεύξιμη τιμή συγκέντρωσης άλατος.



Διάγραμμα 7: Αντιπαραβολή πειραματικών δεδομένων και πρόβλεψης μοντέλου για την συστάδα κελιών με A/A 7 (Πίνακας 1).

Στο Διάγραμμα 7, απεικονίζεται η συγκέντρωση άλατος στο διάλυμα, σε σύγκριση με το χρόνο που διαρκεί η διεργασία. Η κόκκινη γραμμή είναι η πρόβλεψη του μοντέλου για τη διεργασία ενώ τα σημεία (μαύροι κύκλοι) απεικονίζουν τα πειραματικά δεδομένα. Ο συγκεκριμένος κύκλος λειτουργίας αφορά συστάδα κελιών συνδεδεμένων παράλληλα. Το μοντέλο παρουσιάζει μεγάλη απόκλιση συγκριτικά με τα πειραματικά αποτελέσματα. Η αρχική συγκέντρωση είναι 4,8 mM ενώ η χαμηλότερη 1,6 mM. Μεγάλη απόκλιση της πρόβλεψης του μοντέλου σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα εντοπίζεται καθόλη τη διάρκεια της προσρόφησης και της εκρόφησης. Δεν διακρίνεται συμφωνία πειραματικών μετρήσεων και αποτελεσμάτων μοντελοποίησης σχετικά με την ελάχιστη επιτεύξιμη τιμή συγκέντρωσης άλατος καθώς το πειραματικό ελάχιστο είναι στα 1,6 mM, ενώ το ελάχιστο μέσω του μοντέλου προβλέπεται στο 0,2 mM.



Διάγραμμα 8: Αντιπαραβολή πειραματικών δεδομένων και πρόβλεψης μοντέλου για την συστάδα κελιών με A/A 8 (Πίνακας 1).

Στο Διάγραμμα 8, απεικονίζεται η συγκέντρωση άλατος στο διάλυμα, σε σύγκριση με το χρόνο που διαρκεί η διεργασία. Η κόκκινη γραμμή είναι η πρόβλεψη του μοντέλου για τη διεργασία ενώ τα σημεία (μαύροι κύκλοι) απεικονίζουν τα πειραματικά δεδομένα. Ο συγκεκριμένος κύκλος λειτουργίας αφορά συστάδα κελιών συνδεδεμένων σε σειρά. Το μοντέλο παρουσιάζει απόκλιση συγκριτικά με τα πειραματικά αποτελέσματα, που μεγενθύνεται στο τμήμα της εκφόρτισης. Η αρχική συγκέντρωση είναι 17,3 mM ενώ η χαμηλότερη 6,7 mM. Δεν διακρίνεται συμφωνία πειραματικών μετρήσεων και αποτελεσμάτων μοντελοποίησης σχετικά με την ελάχιστη επιτεύξιμη τιμή συγκέντρωσης άλατος καθώς το πειραματικό ελάχιστο είναι στα 7,9 mM, ενώ το ελάχιστο μέσω του μοντέλου προβλέπεται στο 6,7 mM.

Τα κελιά εξετάστηκαν πειραματικά με χρήση υφάλμυρου ύδατος χαμηλής αλατότητας, περί το 1 mM για τα μεμονωμένα κελιά και από 1 έως περί τα 20 mM για τις συστάδες κελιών, με ενδεικτική αλατότητα αλμυρού ύδατος προερχόμενο από ωκεανό τα 600 mM. Αναφορικά με τα μεμονωμένα κελιά (A/A 1-4) η αρχική συγκέντρωση ιόντων άλατος της ροής ξεκινάει από 1-0,8 mM και έφτασε μετά την ολοκλήρωση της φάσης της προσρόφησης (για διάρκεια από 500-900 s) του κύκλου αφαλάτωσης σε τιμές 0,3-0,1 mM. Τα δεδομένα αυτά δείχνουν ότι επιτεύχθηκε μία μείωση στην συγκέντρωση άλατος από 55% έως και 89% σε έναν κύκλο

λειτουργίας ενός εκ των ανωτέρω κελιών η οποία επαληθεύεται με υψηλή ακρίβεια και από το μοντέλο μας.

Από την σύγκριση των εξαγόμενων διαγραμμάτων που αναπαριστούν τα πειραματικά δεδομένα με την πρόβλεψη του μοντέλου mD για ποικίλες περιπτώσεις λειτουργίας κελιών CDI διαπιστώθηκε ότι το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζει καλή συμπεριφορά προσομοίωσης στις περιπτώσεις όπου εξετάζονται μεμονωμένα κελιά τόσο στις οριακές τιμές (ελάχιστη τιμή συγκέντρωσης άλατος στην ροή) όσο και καθόλη την διάρκεια των φάσεων προσρόφησης και εκρόφησης του κύκλου. Για την εύρεση της βέλτιστης λειτουργίας του κελιού σε κάθε περίπτωση εκτελέστηκε προσαρμογή του παράγοντα μ_{att} σε τιμές της τάξεως του 10^{-3} (τάξη τιμής προερχόμενη από την βιβλιογραφία για μελέτη κελιών χωρητικού απιονισμού). Συγκεκριμένα, η καλύτερη απόδοση του μοντέλου παρουσιάζεται στην περίπτωση όπου εξετάζεται το κελί με A/A 3. Στην περίπτωση αυτή προκύπτει συντελεστής προσδιορισμού (coefficient of determination) $R^2= 0,9917$ γεγονός που επαληθεύει την καλή αντιστοιχία παραγόμενων τιμών από το μοντέλο με τις αντίστοιχες πειραματικές.

Στις περιπτώσεις σύνδεσης συστάδων κελιών εξετάστηκαν πειραματικά με χρήση υφάλμυρου ύδατος χαμηλής αλατότητας από 1 έως 20 mM. Συγκεκριμένα, στην συστάδα κελιών με A/A 5 (εν σειρά σύνδεση κελιών) η αρχική συγκέντρωση ιόντων άλατος της ροής ξεκινάει από 1 mM και φτάνει μετά την ολοκλήρωση της φάσης της προσρόφησης (για διάρκεια 1250 s) του κύκλου αφαλάτωσης στην τιμή 0,1 mM, επιτυγχάνοντας μείωση αλατότητας του διαλύματος κατά 90%. Στην συστάδα κελιών με A/A 6 (εν σειρά σύνδεση κελιών) η αρχική συγκέντρωση ιόντων άλατος της ροής ξεκινάει από 4,2 mM και φτάνει μετά την ολοκλήρωση της φάσης της προσρόφησης (για διάρκεια 2300 s) του κύκλου αφαλάτωσης στην τιμή 0,09 mM, επιτυγχάνοντας μείωση αλατότητας του διαλύματος κατά 97%. Στην συστάδα κελιών με A/A 7 (παράλληλη σύνδεση κελιών) η αρχική συγκέντρωση ιόντων άλατος της ροής ξεκινάει από 4,3 mM και φτάνει μετά την ολοκλήρωση της φάσης της προσρόφησης (για διάρκεια 2300 s) του κύκλου αφαλάτωσης στην τιμή 1,6 mM, επιτυγχάνοντας μείωση αλατότητας του διαλύματος κατά 58%. Στην συστάδα κελιών με A/A 8 (εν σειρά σύνδεση κελιών) η αρχική συγκέντρωση ιόντων άλατος της ροής ξεκινάει από 17,3 mM και φτάνει μετά την ολοκλήρωση της φάσης της προσρόφησης (για διάρκεια 3600 s) του κύκλου αφαλάτωσης στην τιμή 6,7 mM, επιτυγχάνοντας μείωση αλατότητας του διαλύματος κατά 67%. Όπως διακρίνεται από την αντιπαραβολή των πειραματικών και παραγόμενων από το μοντέλο διαγραμμάτων τιμών, στις περιπτώσεις συστάδας κελιών το μοντέλο φαίνεται να μην ανταποκρίνεται ρεαλιστικά κατά την διάρκεια λειτουργίας του συστήματος χωρητικού απιονισμού. Συγκεκριμένα, το μοντέλο που εξετάστηκε αποκλίνει από τις πειραματικές μετρήσεις μεταβολής συγκέντρωσης άλατος τόσο στις οριακές τιμές (ελάχιστη τιμή συγκέντρωσης άλατος στην ροή) όσο και καθόλη την διάρκεια των φάσεων προσρόφησης και εκρόφησης του κύκλου. Η μεγαλύτερη απόκλιση διακρίνεται στην περίπτωση σύνδεσης των κελιών χωρητικού απιονισμού παράλληλα.

Κεφάλαιο 5. Φαινόμενα μεταφοράς μάζας και η επίδρασή τους στον χωρητικό απιονισμό

5.1. Περιγραφή και χαρακτηρισμός των μηχανισμών μεταφοράς μάζας σε κελιά CDI

Η επικρατούσα αντίληψη μεταφοράς και προσρόφησης άλατος καθώς και διάφορων ειδών ιόντων βασίζεται σε ένα μοντέλο δύο βαθμίδων μεγέθους πόρων που συνδυάζουν την ηλεκτρορόφηση και βασικά φαινόμενα μεταφοράς μάζας. Συγκεκριμένα, σε ένα κελί χωρητικού απιονισμού εξελίσσονται φαινόμενα μεταφοράς στον διάυλο του κύριου όγκου παροχής (bulk flow) και των μικροπόρων των ηλεκτροδίων του κελιού.

Αναφορικά με τους μηχανισμούς μεταφοράς, τρεις διακριτοί χρονικοί ορίζοντες (timescales) χρησιμοποιούνται στην μελέτη.

- Ο bulk advection timescale ($t_{bulk-adv}$), που ορίζεται ως

$$t_{bulk-adv} = L/U \quad (21)$$

αναφέρεται στην κίνηση των ιόντων άλατος διαμέσω του κελιού λόγω του κύριου όγκου παροχής (bulk flow).

- Ο bulk diffusion timescale ($t_{bulk-diff}$), που ορίζεται ως

$$t_{bulk-diff} = (L_g/2)^2/D_{bulk} \quad (22)$$

αναφέρεται στην διάχυση των ιόντων του διαλύματος από τον κύριο αγωγό προς τα ηλεκτρόδια

- Ο electro-diffusion timescale ($t_{elec-diff}$), σχετίζεται με την διάχυση και την ηλεκτρορόφηση των ιόντων εντός των (μικρο- και μακρο-) πόρων των ηλεκτροδίων και ορίζεται από την εξίσωση

$$t_{elec-diff} = \frac{C \tau^2 L_e^2 v_T}{2FD_{bulk} c'_{ma,0}} \frac{P_{mi}}{P_{ma}} \quad (23)$$

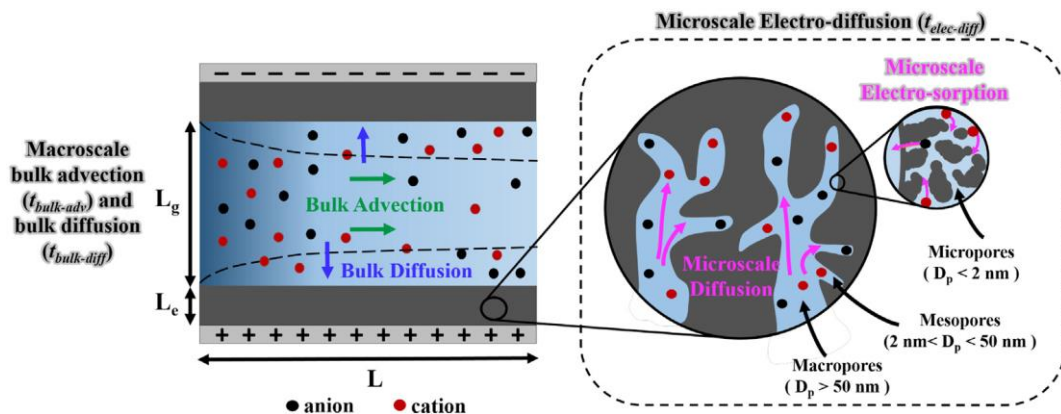
Στην κατά IUPAC ορολογία ορίζονται τριών ειδών μεγέθη πόρων στα πορώδη μέσα: οι μακροπόροι (μέγεθος > 50 nm), οι μεσοπόροι (μέγεθος μεταξύ 2 και 50 nm) και οι μικροπόροι (μέγεθος μικρότερο των 2 nm).

Στους μακροπόρους, το πάχος των EDLs είναι αμελητέο συγκριτικά με το μέγεθος του πόρου, ενώ στους μικροπόρους οι EDLs επικαλύπτονται έντονα. Επομένως, σε αντίθεση με τις συνθήκες στους μικροπόρους, μπορεί να θεωρηθεί ότι επιτυγχάνεται ουδετερότητα φορτίου στους μακροπόρους.

Αρχικά πριν από την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου στο σύστημα οι μακροπόροι και οι μικροπόροι είναι πληρωμένοι με με ιοντικό διάλυμα. Μετά την εφαρμογή της τάσης, εξ' αιτίας των έντονα επικαλυπτόμενων EDLs των μικροπόρων, τα αντίθετα φορτισμένα ιόντα προσροφούνται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων ενώ τα όμοια φορτισμένα ιόντα με το ίδιο ηλεκτρικό φορτίο του γειτονικού ηλεκτροδίου απωθούνται από αυτό. Λόγω της έλξης των αντίθετα φορτισμένων ιόντων και της άπωσης των όμοια φορτισμένων ιόντων στους μικροπόρους, σχηματίζονται περιοχές μειωμένης συγκέντρωσης άλατος μέσα στους μακροπόρους. Η μείωση της συγκέντρωσης εντός των πόρων οδηγεί σε κίνηση σωματιδίων εντός του πάχους του ηλεκτροδίου οφειλόμενη σε διάχυση η οποία συνεπώς αυξάνει τη διάχυση των σωματιδίων άλατος στον κύριο αγωγό μεταξύ της διεπιφάνειας των ηλεκτροδίων

και της παροχής του διαλύματος προς αφαλάτωση. Επιπλέον αυτών των μηχανισμών διάχυσης στα πορώδη ηλεκτρόδια, λαμβάνει χώρα η μεταφορά κατάντη (στην κατεύθυνση της ροής - advection) των ιόντων σε ένα σύστημα flow by λόγω της παροχής που διέρχεται διαμέσω του κύριου αγωγού.

Η εκρόφιση των σωματιδίων κατά την αναγέννηση των ηλεκτροδίων συμβαίνει με σχετικά όμοιο αλλά αντίθετο τρόπο. Κατά την βραχυκύκλωση των ηλεκτροδίων, τα αντίθετα φορτισμένα ιόντα που προσροφήθηκαν προηγουμένως στους μικροπόρους εκροφώνται ταχέως ώστε να αντισταθμίσουν το μηδενικό δυναμικό στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Τα επιπρόσθετα ιόντα που προσροφήθηκαν κατά την φάση της αφαλάτωσης σταδιακά εξέρχονται του συστήματος μέσω διάχυσης από τα ηλεκτρόδια προς τον κύριο αγωγό και μεταφέρονται κατά μήκος του στην κύρια ροή μάζας. Σε αυτό το σύστημα, η διάχυση και η ηλεκτρορρόφιση των φορτισμένων σωματιδίων που λαμβάνουν χώρα στους μάκρο- και μικρο- πόρους, συγχωνεύονται σε έναν μηχανισμό μεταφοράς που αναφέρεται ως ηλεκτροδιάχυση μικροκλίμακας. Επιπλέον, η μεταφορά κατάντη (advection) μακροκλίμακας και η εγκάρσια διάχυση των ιόντων άλατος από τον κύριο αγωγό προς τα ηλεκτρόδια, θεωρούνται ως μεταφορά κατάντη της ροής και διάχυση όγκου αντίστοιχα και αναφέρονται αθροιστικά ως μηχανισμοί μεταφοράς κύριου όγκου.



Εικόνα 16: Μηχανισμοί μεταφοράς μάζας μάκρο και μικρο-κλίμακας (149).

Τρεις χρονικές σταθερές μπορούν να χαρακτηρίσουν την κίνηση των σωματιδίων σε μία μονάδα CDI, συσχετιζόμενες με διαφορετικούς μηχανισμούς μεταφοράς. Η (advection timescale), $t_{bulk-adv}$, συσχετίζεται με την ροή του όγκου του διαλύματος διαμέσω του κύριου αγωγού και μπορεί να υπολογιστεί ως L/U , όπου το L είναι το συνολικό μήκος του αγωγού ροής και U είναι η μέση ταχύτητα της ροής. Η (transverse diffusion timescale), $t_{bulk-diff}$, συσχετίζεται με την διάχυση των σωματιδίων από την μάζα του διαλύματος ως προς τα ηλεκτρόδια και εκφράζεται ως $(Lg/2)^2/D_{bulk}$ όπου Lg είναι η κενή απόσταση μεταξύ των δύο πορώδων ηλεκτροδίων, και η D_{bulk} αποτελεί τον συντελεστή διάχυσης των σωματιδίων άλατος στον όγκο του διαλύματος. Η χρονική σταθερά της ηλεκτροδιάχυσης σχετίζεται με την μεταφορά σωματιδίων εντός του ηλεκτροδίου που απαρτίζεται τόσο από αντίσταση όσο και από χωρητικότητα συσχετιζόμενη με την διαδικασία φόρτισης των ηλεκτροδίων. Παρά την ύπαρξη της αντίστασης μεταφοράς από τους μακροπόρους στους μικροπόρους, αυτού του είδους η αντίσταση δεν λαμβάνεται υπόψη. Λαμβάνεται υπόψη μόνο η αντίσταση μεταφοράς στους μακροπόρους. Επομένως, η $t_{elec-diff}$ λαμβάνει υπόψη μόνο την αντίσταση και την χωρητικότητα στους μακροπόρους και της ηλεκτρορρόφησης στους μικροπόρους.

Στη διαδικασία φόρτισης των πορώδων ηλεκτροδίων στο CDI όπως περιγράφεται από το mD μοντέλο, η διάχυση των σωματιδίων διαμέσω των μακροπόρων (μη λαμβάνοντας υπόψη

τις EDLs) συνδέεται με την ηλεκτρορόφηση στους μικροπόρους (ισχυρά επικαλυπτόμενες EDLs) και η σχέση μεταξύ συγκεντρώσεων σε μικροπόρους και μακροπόρους καλύπτεται από μία κατανομή Boltzmann.

Το ανωτέρω φαινόμενο είναι όμοιο με την φόρτιση μίας EDL, όπου η έλξη των αντίθετα φορτισμένων και η άπωση των όμοια φορτισμένων ιόντων εξισορροπείται από την διάχυση των ιόντων στον ηλεκτρολύτη. Συνεπώς, χρησιμοποιώντας αυτήν την αναλογία, ορίζεται ένα χαρακτηριστικό μήκος για την διαδικασία φόρτισης του ηλεκτροδίου ως

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{2F^2 c_{ma}}} \quad (24)$$

όπου ε είναι η διαπερατότητα του μέσου, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η θερμοκρασία, F η σταθερά του Faraday, και c_{ma} η συγκέντρωση των μακροπόρων. Η παράμετρος $t_{elec-diff}$ που σχετίζεται με την διαδικασία φόρτισης των ηλεκτροδίων ορίζεται ως L_D^2/D_{elec} , όπου D_{elec} είναι η τιμή της ενεργού διάχυσης του διαλύματος στους πόρους του ηλεκτροδίου. Ο συντελεστής της ενεργούς διάχυσης εξάγεται πολλαπλασιάζοντας τα μεγέθη D_{bulk} και τον όρο p_{ma}/τ , όπου τα p_{ma} και τ εκφράζουν το πορώδες των μακροπόρων και την ελικώση των πόρων του ηλεκτροδίου αντίστοιχα. Ως τL_e ορίζεται το ενεργό μήκος των πόρων στο ηλεκτρόδιο. Η συνολική χωρητικότητα του ηλεκτροδίου ορίζεται ως $C=C_{elec}(A_e L_e) p_{mi}$ (όπου C_{elec} ορίζεται η χωρητικότητα του ηλεκτροδίου ανά μονάδα όγκου των μικροπόρων, A_e είναι η επιφάνεια του ηλεκτροδίου, και p_{mi} είναι το πορώδες των μικροπόρων). Επομένως, η τιμή του χρονικού παράγοντα της ηλεκτροδιάχυσης υπολογίζεται ως:

$$t_{elec-diff} = \frac{C \tau^2 L_e^2 V_T}{2 F D_{bulk} c_{ma,0} p_{ma}} \quad (25)$$

όπου V_T είναι η θερμική τάση και ορίζεται ως $k_B T/e$ όπου k_B και e η σταθερά Boltzmann και το φορτίο του ηλεκτρονίου αντίστοιχα (150).

5.2. Παράγοντες σύγκρισης των επιμέρους μηχανισμών μεταφοράς μάζας στο CDI

Η σύγκριση του σχετικού μεγέθους των προαναφερθέντων χρονικών κλίμακων (timescales) μπορεί να χαρακτηρίσει τις συνθήκες υπό τις οποίες το σύστημα CDI λειτουργεί. Η μεταφορά ιόντων στην μακροκλίμακα (ισχύς μηχανισμού διάχυσης ως προς τον μηχανισμό μεταφοράς κατάντη της ροής) των αλάτων μπορεί να περιγραφεί μέσω του μαζικού αριθμού Peclet. Ο αριθμός Peclet είναι ένας αδιάστατος αριθμός που σχετίζεται με την μελέτη των φαινομένων μεταφοράς. Πρακτικά, ορίζεται ως

$$Pe_m = t_{bulk-diff}/t_{bulk-adv} \quad (26)$$

Ομοίως, ο ρυθμός της ηλεκτροδιάχυσης μικροκλίμακας των σωματιδίων στην μικροκλίμακα μπορεί να συγκριθεί με τον ρυθμό μεταφοράς κατάντη στον κύριο αγωγό του κελιού μέσω του αριθμού Damköhler που ορίζεται ως

$$Da = t_{bulk-adv}/t_{elec-diff} \quad (27)$$

Τέλος, ο δεύτερος αριθμός Damköhler

$$Da_{II} = t_{bulk-diff}/t_{elec-diff} \quad (28)$$

μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σύγκριση των ρυθμών ηλεκτροδιάχυσης (electro-diffusion) και διάχυσης όγκου (bulk diffusion) στην μικροκλίμακα.

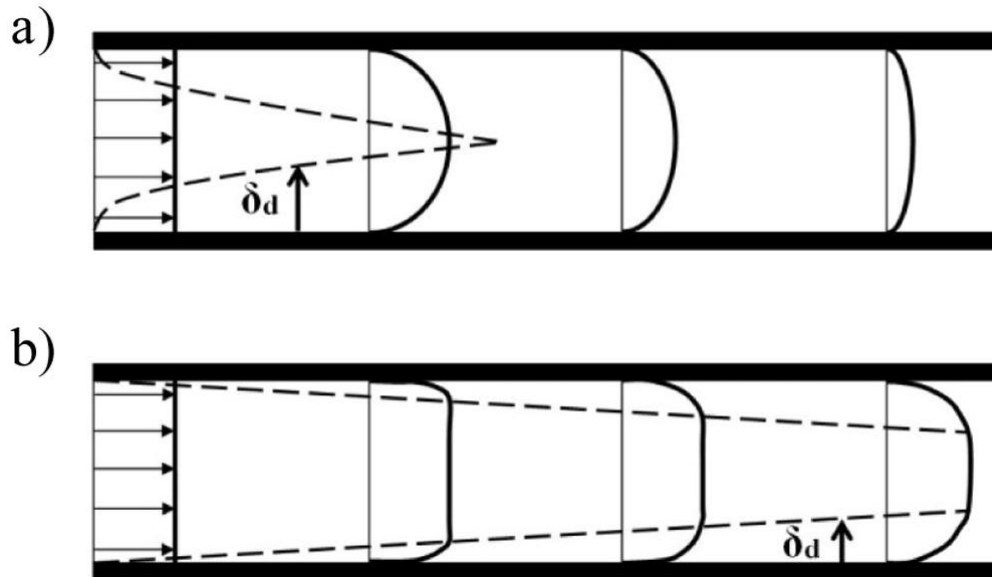
Σε ένα κελί CDI, η διάχυση όγκου των ιόντων μέσα σε ένα πορώδες ηλεκτρόδιο βρίσκεται σε συνεχή ανταγωνισμό με μεταφορά κατάντη της ροής. Η περιοχή στην οποία η διάχυση των ιόντων προς τα πορώδη ηλεκτρόδια είναι πιο επικρατής ως προς την μεταφορά κατάντη της ροής ονομάζεται στρώμα συναγωγής-διάχυσης (convective-diffusive layer) (151).

Όπως ακριβώς στην περίπτωση των θερμικών ή ρευστών οριακών στρωμάτων, έτσι και στα κελιά CDI διακρίνεται ένα αναπτυσσόμενο και ένα πλήρως ανεπτυγμένο στρώμα συναγωγής-διάχυσης. Η Εικόνα 17 αναπαριστά τα προφίλ των συγκεντρώσεων και των δύο συστημάτων σε ένα κελί CDI. Σε χαμηλούς ρυθμούς ροής, η διάχυση των ιόντων ως προς τα πορώδη ηλεκτρόδια είναι ταχύτερη από ότι η μεταφορά κατάντη της ροής κατά μήκος του κελιού ($Pe_m < 1$). Επομένως, η διάχυση όγκου είναι χωρικά ομοιόμορφη στην αντίθετη κατεύθυνση του καναλιού, δημιουργώντας ένα πλήρως ανεπτυγμένο στρώμα συναγωγής-διάχυσης. Παρόλα αυτά σε υψηλούς ρυθμούς ροής, η μεταφορά ιόντων λόγω οριζόντιας μεταφοράς του όγκου κατά μήκος του κελιού είναι πολύ πιο γρήγορη ως προς την αντίστοιχη που προκύπτει από την διάχυση προς τα ηλεκτρόδια ($Pe_m > 1$). Επομένως, η μαζική διάχυση των ιόντων λαμβάνει χώρα κυρίως στο λεπτό στρώμα συναγωγής-διάχυσης που αναπτύσσεται κοντά στη διεπιφάνεια των ηλεκτροδίων και της κύριας ροής. Στην αναπτυσσόμενη χωρητικά, λόγω των υψηλών ρυθμών ροής της παροχής του διαλύματος στο σύστημα, η μεταφορά κατάντη των σωματιδίων διαμέσω του κύριου αγωγού υπερνικά την διάχυσή τους προς τα πορώδη μέσα $t_{bulk-diff} > t_{bulk-adv}$ (152) (153) (151).

Όπως προαναφέρθηκε η μεταφορά κατάντη των ιόντων στην κατεύθυνση της ροής βρίσκεται σε έναν συνεχή ανταγωνισμό με την διάχυση προς τα πορώδη ηλεκτρόδια. Το υποστρώμα που σχηματίζεται σε μέρος της ροής και πλησίον των ηλεκτροδίων στο οποίο ο μηχανισμός μεταφοράς των ιόντων προς τα πορώδη ηλεκτρόδια κυριαρχεί, ονομάζεται στρώμα διάχυσης-συναγωγής. Ανάλογα με το ιξώδες του ρευστού σε έναν αγωγό, σχηματίζονται δύο καθεστώτα αναπτυσσόμενου και πλήρως ανεπτυγμένου στρώματος συναγωγής-διάχυσης σε ένα κελί CDI.

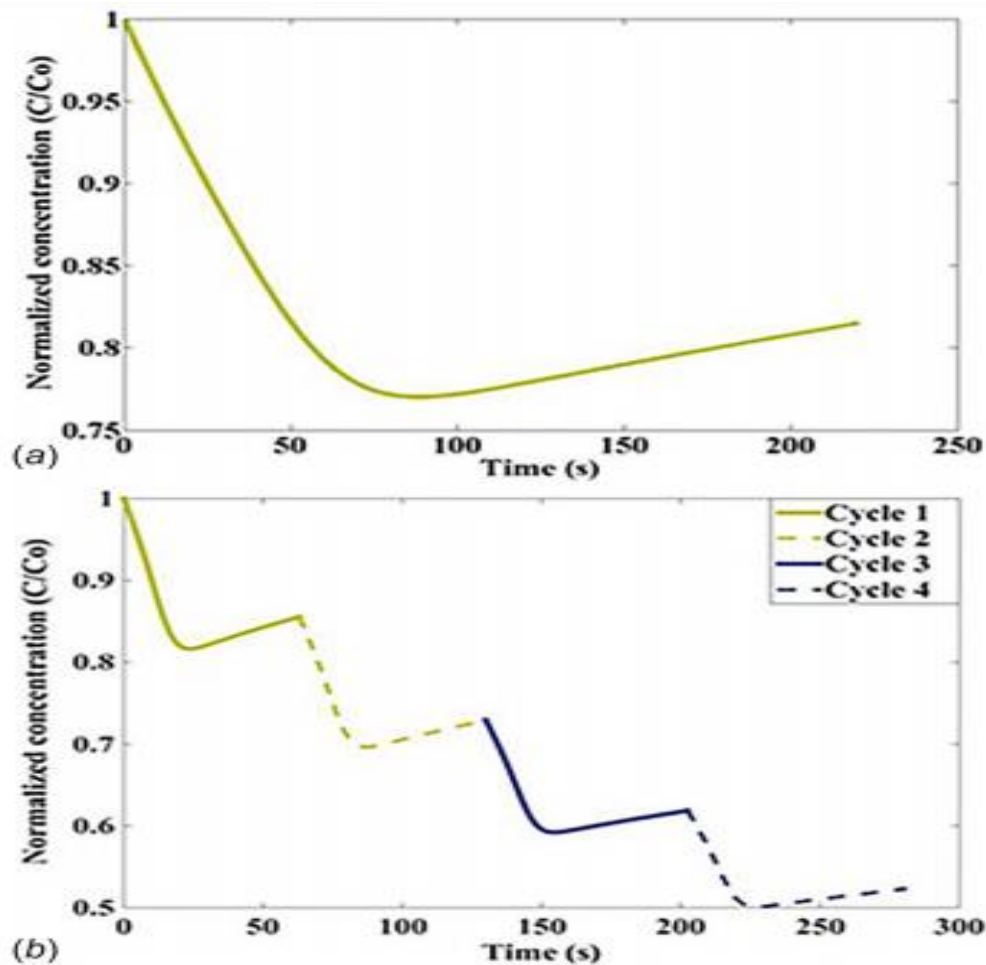
Σε χαμηλούς ρυθμούς ροής, επιτυγχάνεται το πλήρως ανεπτυγμένο στρώμα συναγωγής-διάχυσης. Υπό αυτές τις συνθήκες η διάχυση των ιόντων ως προς τα αντίθετα φορτισμένα ηλεκτρόδια είναι σταθερή κατά μήκος ολόκληρου του καναλιού. Σε υψηλούς ρυθμούς ροής εν αντιθέσει, λόγω της επικρατούσας σημασίας του μηχανισμού της κατάντη μεταφοράς εντός του κελιού CDI, η μεταφορά των ιόντων προς τα ηλεκτρόδια περιορίζεται μόνο στο αναπτυσσόμενο στρώμα συναγωγής-διάχυσης. Η Εικόνα 17 αναπαριστά τα στρώματα συναγωγής διάχυσης σε μία μονάδα CDI. Επίσης μπορεί να φανεί η ιοντική συγκέντρωση στα προαναφερθέντα καθεστώτα. Όπως διακρίνεται στην Εικόνα 17 το μισό από το πλάτος του αγωγού μπορεί να θεωρηθεί ως το πάχος του στρώματος συναγωγής-διάχυσης δ_D σε πλήρως ανεπτυγμένο καθεστώς, οδηγώντας σε μία συνεχή ταχύτητα προσρόφησης στο κελί CDI. Αντιθέτως, σε ένα αναπτυσσόμενο καθεστώς συναγωγής-διάχυσης, η ταχύτητα προσρόφησης εντός του κελιού μεταβάλλεται καθώς το πάχος του στρώματος συναγωγής-διάχυσης αυξάνεται κατά μήκος του αγωγού. Εφόσον το δ_D τυχαίνει να είναι χαμηλότερο σε ένα αναπτυσσόμενο καθεστώς, η ταχύτητα προσρόφησης θα είναι υψηλότερη, οδηγώντας σε υψηλότερο ρυθμό προσρόφησης ιόντων, συγκριτικά με ένα πλήρως ανεπτυγμένο σύστημα. Ως εκ τούτου, παρά την κυριαρχία του μηχανισμού της διάχυσης ιόντων επί της μεταφοράς

κατάντη σε χαμηλούς ρυθμούς ροής, κάτω από συγκεκριμένα κατασκευασμένες συνθήκες, περιπτώσεις υψηλού ρυθμού ροής μπορούν να οδηγήσουν σε καλύτερη απόδοση αφαλάτωσης, οφειλόμενη στους υψηλότερους ρυθμούς προσρόφησης που αναπτύσσονται στο στρώμα συναγωγής-διάχυσης.



Εικόνα 17: Σχηματική αναπαράσταση στρωμάτων συναγωγής-διάχυσης σε ένα κελί CDI, και απεικόνιση της ιοντικής συγκέντρωσης σε δύο καθεστώτα. Πλήρως ανεπτυγμένο στρώμα συναγωγής-διάχυσης a) σε χαμηλούς ρυθμούς ροής, η διάχυση των σωματιδίων προς τα πορώδη ηλεκτρόδια είναι πιο επικρατής από την μεταφορά κατάντη κατά μήκος του αγωγού και επικρατεί σχεδόν σε όλη την έκταση της ροής b) σε υψηλούς ρυθμούς ροής, λόγω της επικράτησης του μηχανισμού κατάντη, η διάχυση των ιόντων προς τα πορώδη μέσα περιορίζεται στο στρώμα συναγωγής-διάχυσης.

Για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, αντί για διεξαγωγή της αφαλάτωσης σε χαμηλό ρυθμό ροής, η αφαλάτωση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε πολλαπλούς διαδοχικούς κύκλους με υψηλότερο ρυθμό παροχής με τέτοιο τρόπο ώστε να επιτυγχάνεται η αφαλάτωση της ίδιας ποσότητας νερού με το ίδιο όμως αποτέλεσμα στην τελική περιεκτικότητα σε άλατα του προς αφαλάτωση διαλύματος. Χάρη στην υψηλότερη ταχύτητα προσρόφησης στα αναπτυσσόμενα στρώματα συναγωγής-διάχυσης που λαμβάνει χώρα σε υψηλότερους ρυθμούς παροχής, μπορεί να επιτευχθεί καλύτερη απόδοση με αύξηση της παροχής (154). Όπως αναπαρίσταται στην Εικόνα 18 για μία δεδομένη γεωμετρία κελιού CDI και συγκέντρωση, για διάρκεια κύκλου αφαλάτωσης 4000 sec σε πλήρως ανεπτυγμένο καθεστώς με χαμηλό ρυθμό ροής του 1 ml/min έχει ως αποτέλεσμα μία ελάχιστη μέση συγκέντρωση εξόδου αντίστοιχη με το 81,5% της αρχικής. Παρόλα αυτά, τρέχοντας τέσσερις κύκλους αφαλάτωσης διάρκειας 1000 sec, καθεμία εκ των οποίων έχει αρχική συγκέντρωση ίση με την ελάχιστη μέση συγκέντρωση του προηγούμενου κύκλου, σε αναπτυσσόμενο καθεστώς με υψηλότερο ρυθμό ροής (4 ml/min), οδήγησε σε ελάχιστη μέση συγκέντρωση εξόδου ίση με 52% της αρχικής συγκέντρωσης. Τα διαγράμματα της Εικόνα 18 αναπαριστούν την κανονικοποιημένη συγκέντρωση εξόδου μέχρι το σημείο όπου επιτυγχάνεται η ελάχιστη μέση συγκέντρωση.



Εικόνα 18: Κανονικοποιημένη συγκέντρωση εξόδου συναρτήσει του χρόνου για δύο συστήματα αφαλάτωσης, με την ίδια αρχική συγκέντρωση. (α) Ένας κύκλος αφαλάτωσης σε πλήρως ανεπτυγμένο στρώμα συναγωγής-διάχυσης, με χαμηλό ρυθμό ροής του 1 ml/min. (β) Τέσσερις διαδοχικοί κύκλοι αφαλάτωσης με αναπτυσσόμενα στρώματα συναγωγής-διάχυσης σε υψηλό ρυθμό παροχής 4ml/min. Κάθε κύκλος έχει ως αρχική συγκέντρωση την ελάχιστη μέση συγκέντρωση του προηγούμενου (149).

5.3. Πρακτική εφαρμογή υπολογισμού των αδιάστατων αριθμών χαρακτηρισμού φαινομένων μεταφοράς

Εν συνεχεία και βάση των σχέσεων (21)-(23) προχωρήσαμε σε έναν υπολογισμό των χρονικών παραγόντων bulk advection ($t_{bulk-adv}$), bulk diffusion ($t_{bulk-diff}$) και electro-diffusion ($t_{elec-diff}$), προκειμένου εν συνεχεία να εξάγουμε τους αδιάστατους αριθμούς Peclet, πρώτο και δεύτερο αριθμό Damköhler μέσω των σχέσεων (26)-(28). Η ανωτέρω σύγκριση μας επιτρέπει να εξάγουμε συμπεράσματα σχετικά την ισχύ των μηχανισμών αφαλάτωσης για συγκεκριμένα χαρακτηριστικά κελιού CDI και για δεδομένη παροχή διαλύματος αφαλάτωσης.

Ως δεδομένα χρησιμοποιήθηκαν τα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά του κελιού CDI που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των προσομοιώσεων που σχεδιάστηκαν και υλοποιήθηκαν μέσω του υπολογιστικού πακέτου COMSOL Multiphysics στο Κεφάλαιο 6. Ως παροχή λειτουργίας ελήφθησαν τα 100 ml/min με την οποία συμφώνως των προσομοιώσεων που θα ακολουθήσουν αποδείχθηκε ότι επιτυγχάνεται η μέγιστη αξιοποίηση του ενεργού όγκου του κελιού.

Αξιολόγηση απόδοσης διάταξης χωρητικού απιονισμού και προοπτικές κλιμάκωσης για βιομηχανική εφαρμογή

Παράμετρος	Σύμβολο	Τιμή	Μονάδες
Μήκος διαύλου	L	120	mm
Ογκομετρική Παροχή	Q	1,66667E-06	m ³ /s
Ταχύτητα ροής (Πλήρως ανεπτυγμένη ροή)	U	0,005555556	m/s
Απόσταση των ηλεκτροδίων	L _g	2,5	mm
Συντελεστής διάχυσης	D _{bulk}	1,90E-09	m ² /s
Χωρητικότητα Ηλεκτροδίου	C _{elec}	150	MF/m ³
Ελίκωση (Tortuosity)	τ	2,8	(-)
Πάχος Ηλεκτροδίου	L _e	0,5	mm
Μήκος Ηλεκτροδίου	W _e	120	mm
Πλάτος Ηλεκτροδίου	Z _e	120	mm
Επιφάνεια Ηλεκτροδίου	A _e	0,0144	m ²
Θερμική Τάση	V _t	2,57E-02	V
Σταθερά Faraday	F	96485,33	C/mol
Αγωγιμότητα του Όγκου παροχής (Εισόδου)	σ ₀	0,1982	S/m
Μικροπορώδες	ρ _{mi}	0,3	(-)
Μακροπορώδες	ρ _{ma}	0,4	(-)
Ολικό πορώδες	ρ	0,7	(-)
Θερμοκρασια	T	298,15	K
Σταθερά Boltzmann	k	1,38E-23	J/K
Συνολική Χωρητικότητα	C	324	F
Φορτίο ηλεκτρονίου	q	1,60E-19	C

Πίνακας 2: Τιμές μεγεθών για τον υπολογισμό των *bulk advection timescale* (*t_{bulk-adv}*), *bulk diffusion timescale* (*t_{bulk-diff}*) και *electro-diffusion timescale* (*t_{elec-diff}*).

Παράμετρος	Σύμβολο	Τιμή	Μονάδες
Bulk diffusion timescale	t _{bulk-diff}	822,3684211	s
Bulk advection timescale	t _{bulk-adv}	21,6	s
Electro-diffusion timescale	t _{electro-diff}	1135,216953	s
Peclet	Pe _m	38,07261209	(-)
Damköhler I	Da	0,0190272	(-)
Damköhler II	Da _{II}	0,724415205	(-)
Residence time	t _{min}	21,6	s

Πίνακας 3: Τιμές των *bulk advection timescale* (*t_{bulk-adv}*), *bulk diffusion timescale* (*t_{bulk-diff}*), *electro-diffusion timescale* (*t_{elec-diff}*) και των αδιάστατων αριθμών *Peclet*, πρώτο και δεύτερο αριθμό *Damköhler*.

Από τις εξαγόμενες τιμές παρατηρούμε ότι $t_{elec-diff} > t_{bulk-diff} > t_{bulk-adv}$, για τα χαρακτηριστικά του συγκεκριμένου κελιού και τις δεδομένες συνθήκες λειτουργίας. Αρχικά, διαπιστώνουμε ότι υπάρχει άμεση σχέση μεταξύ του χρόνου που επιτυγχάνεται η ελάχιστη συγκέντρωση και του *t_{bulk-adv}*. Μετά την εφαρμογή της ηλεκτρικής τάσης, όλα τα ιόντα στον κύριο αγωγό υφίστανται διάχυση προς τα πορώδη ηλεκτρόδια εξ' αιτίας της μείωσης συγκέντρωσης στα ηλεκτρόδια και της μεταφοράς κατάντη της ροής λόγω παροχής προς την έξοδο του κελιού. Η συγκέντρωση μειώνεται εφόσον ο αριθμός των ιόντων που αφαιρούνται από την κύρια παροχή

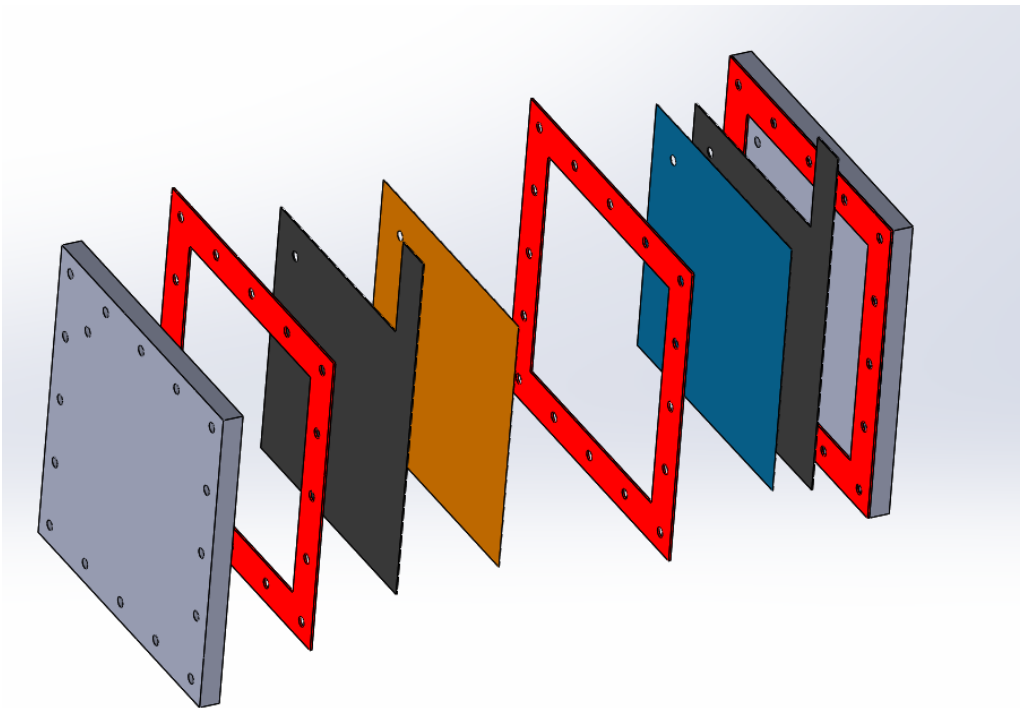
μέσω διάχυσης αυξάνεται (συγκριτικά με το προηγούμενο βήμα). Για κάθε ιόν που εισέρχεται το κελί, εάν η διάχυση όγκου αποτύχει να απομακρύνει το ιόν από την κύρια παροχή, κατά μέσο όρο παίρνει περί μία περίοδο μεταφοράς κατάντη για να απομακρυνθεί (παρότι αυτό θα μπορούσε να διαρκέσει ελαφρώς περισσότερο από $t_{bulk-adv}$ καθώς η διαδρομή κίνησης του ιόντος μεταβάλλεται λόγω της διάχυσης όγκου). Κατά μέσο όρο τα ιόντα που εισέρχονται το κελί μετέπειτα θα υποβληθούν στην ίδια διαδικασία. Σε αυτό το σημείο (μετά δηλαδή από $t_{bulk-adv}$) το σύστημα προσεγγίζει την μέγιστη ικανότητα ώστε να μειώσει την συγκέντρωση σε άλατα του παρεχόμενου διαλύματος, οδηγώντας σε ελάχιστη συγκέντρωση στην έξοδο. Αναλόγως του ρυθμού της μεταφοράς κατάντη στην μονάδα, η κατάσταση αυτή διαρκεί σχετικά σύντομο (μικρό $t_{bulk-adv}$) ή μεγάλης διάρκειας (μεγάλο $t_{bulk-adv}$) χρονικό διάστημα. Το φαινόμενο αυτό έχει πειραματικά επιβεβαιωθεί, καθώς σε πολυάριθμες μελέτες το t_{min} έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζεται από τον ρυθμό ροής που άμεσα αλλάζει το $t_{bulk-adv}$ και δεν επηρεάζεται από την αρχική συγκέντρωση που επιδρά στο $t_{elec-diff}$ (151) (155).

Επιπλέον, η μείωση της συγκέντρωσης στους μακροπόρους των πορώδων ηλεκτροδίων οδηγεί σε απομάκρυνση ιόντων άλατος από την κύρια παροχή μέσω διάχυσης όγκου οδηγώντας στην μείωση συγκέντρωσης στην έξοδο. Τέλος, μεγάλες τιμές $t_{elec-diff}$ (αργή διαδικασία φόρτισης του ηλεκτροδίου) δεικνύει χαμηλή διάδοση της μείωσης συγκέντρωσης.

Κεφάλαιο 6. Προσομοιώσεις ρευστομηχανικής λειτουργίας κελιών χωρητικού απιονισμού CDI με χρήση Comsol

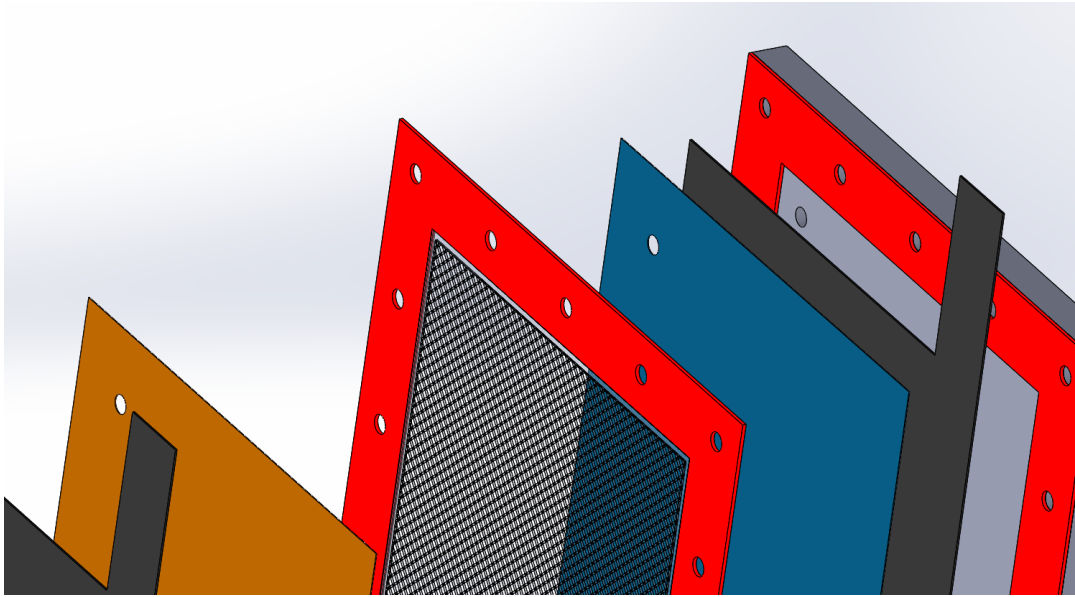
6.1. Ορισμός συνοριακών συνθηκών προσομοιώσεων κελιών CDI

Στην ενότητα αυτή πραγματοποιήθηκε μία σειρά προσομοιώσεων λειτουργίας κελιών χωρητικού απιονισμού με την χρήση του υπολογιστικού εργαλείου COMSOL Multiphysics 5.5, με στόχο την εύρεση της βέλτιστης εκδοχής αρχιτεκτονικής και συνθηκών λειτουργίας. Κατά την διάρκεια αυτών, εξετάστηκαν διαφορετικές εκδοχές αρχιτεκτονικής κελιών χωρητικού απιονισμού υπό διαφορετικές ρεολογικές συνθήκες λειτουργίας. Αναφορικά με την αρχιτεκτονική ξεκινώντας από μία αρχική βασική δομή η οποία παρατίθεται παρακάτω (Εικόνα 19), η γεωμετρία σχεδιάστηκε σε 3 διαστάσεις, ως δυο επίπεδα διαστάσεων 120 mm x 120 mm, τα οποία απέχουν 2.5 mm (πάχος spacer και φλαντζών). Η είσοδος τοποθετήθηκε στο άνω επίπεδο στην θέση (10,10,2.5), με διάμετρο 5 mm, ενώ η έξοδος στο κάτω επίπεδο στην θέση (110,110,0), με διάμετρο 5 mm. Εν συνεχεία, εκτελέστηκαν επιμέρους τροποποιήσεις σε αριθμό και χωροταξία εισόδων και εξόδων του κελιού.

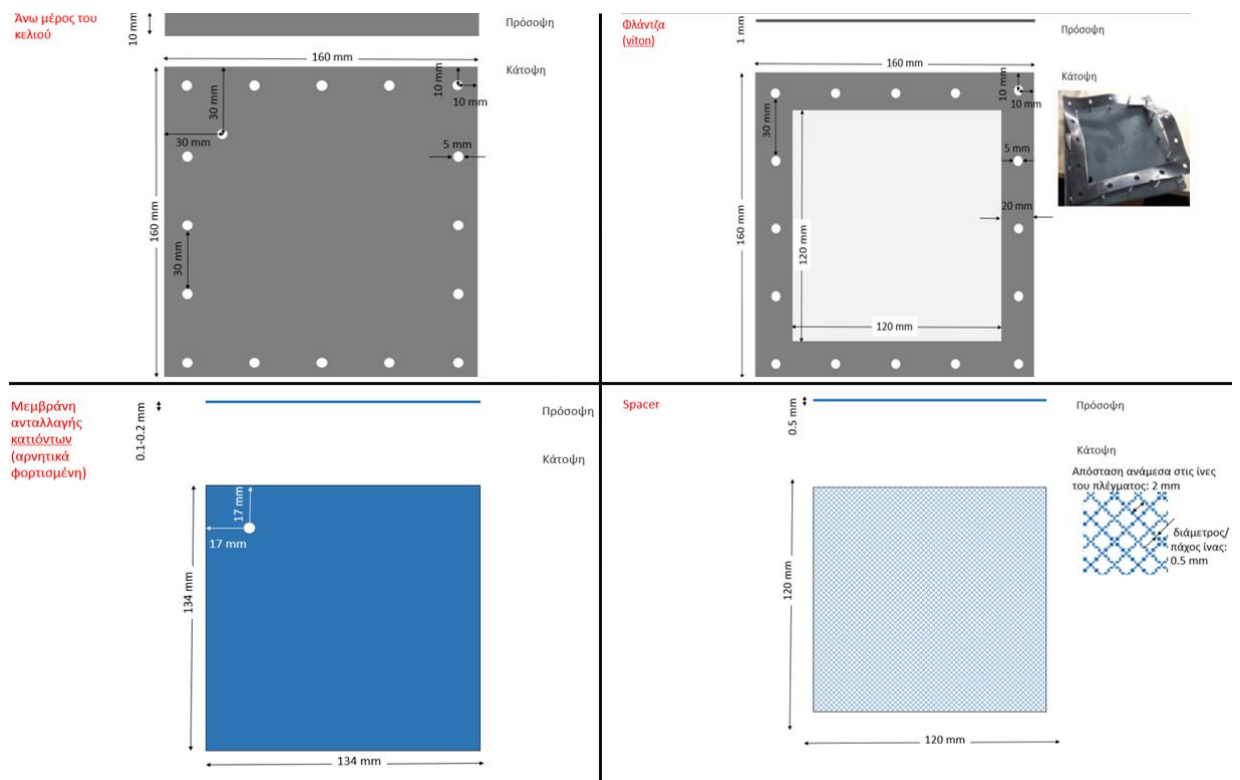


Εικόνα 19: Τα μέρη του κελιού που μελετήθηκε. Από τα δεξιά προς τα αριστερά έχουμε: 1) Άνω μέρος του κελιού, 2) Φλάντζα, 3) Ηλεκτρόδιο, 4) Μembrάνη ανταλλαγής κατιόντων, 5) Φλάτζα, 6) Μembrάνη ανταλλαγής ανιόντων, 7) Ηλεκτρόδιο, 8) Φλάντζα, 9) Κάτω μέρος του κελιού.

Αξιολόγηση απόδοσης διάταξης χωρητικού απιονισμού και προοπτικές κλιμάκωσης για βιομηχανική εφαρμογή



Εικόνα 20: Σε μεγέθυνση παρουσιάζεται ο αποστάτης (spacer) προσαρτημένος στο υπόλοιπο κελί.



Εικόνα 21: Αναλυτική παρουσίαση τμημάτων πρότυπου κελιού CDI. (EKETA)

Συνορακές συνθήκες τέθηκαν οι εξής:

- Wall στην περίμετρο του κελιού.
- Inlet στην είσοδο με πλήρως αναπτυγμένη ροή (Fully developed flow).
- Outlet στην έξοδο με επιλογή $p=0$.

Επιπλέον, θεωρήθηκε ότι ο όγκος του κελιού που δεν αξιοποιείται κατά την ροή του ρευστού είναι αυτός στον οποίο $u_{fluid} \leq 5\%u_{max}$.

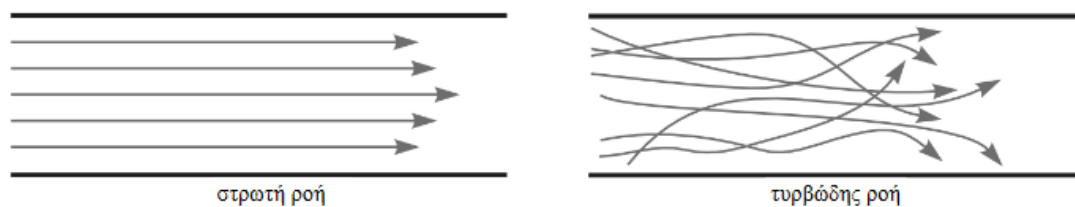
6.2. Επίδραση της ροής - Στρωτή και Τυρβώδης ροή

Αναφορικά με τις ρεολογικές συνθήκες που επικρατούν στο κελί εκτελέστηκε διερεύνηση για τις πειραματικές παροχές για το αν η ροή εντός αυτού παραμένει στρωτή, καθώς, κατά τη μελέτη των σχεδιαστικών παραμέτρων του ηλεκτροχημικού κελιού, σημαντική κρίνεται η προδιαγραφή, η ροή εντός του κελιού να παραμένει αυστηρά στρωτή.

Τα βασικά είδη ροής αποτελούν η στρωτή και η τυρβώδης. Ο χαρακτηρισμός αυτός της ροής γίνεται από δυναμική άποψη (συσχετισμός δυνάμεων).

Κατά τη στρωτή ροή οι γειτονικές στρώσεις του ρευστού κινούνται σχηματίζοντας λείες (όχι απαραίτητα ευθείες) γραμμές ροής (γραμμή ροής είναι η γραμμή στην οποία είναι εφαπτόμενο το άνωσμα της ταχύτητας ροής), χωρίς να πραγματοποιείται ανάμιξη μακροσκοπικής κλίμακας μεταξύ δυο γειτονικών στρώσεων. Η στρωτή ροή πραγματοποιείται όταν οι δυνάμεις συνεκτικότητας (εξαιτίας των διατμητικών τάσεων, δηλ. οι δυνάμεις τριβών που οφείλονται στην παρουσία στερεών τοιχωμάτων) είναι μεγαλύτερες από τις δυνάμεις αδράνειας.

Στην τυρβώδη ροή τα ρευστά σωματίδια έχουν ακανόνιστη, σχεδόν τυχαία, διακυμαινόμενη κίνηση. Η ταχύτητα σε κάθε σημείο του ρευστού μεταβάλλεται με το χρόνο τόσο κατά μέγεθος, όσο και κατά διεύθυνση. Η ροή κατά στρώσεις με λείες γραμμές ροής που παρατηρείται στη στρωτή ροή, διασπάται πλήρως και λαμβάνει χώρα έντονη μακροσκοπική ανάμιξη μεταξύ δυο γειτονικών στρώσεων. Η τυρβώδης ροή πραγματοποιείται όταν οι δυνάμεις αδράνειας είναι μεγαλύτερες από τις δυνάμεις συνεκτικότητας. Για να χαρακτηριστεί μια ροή στρωτή ή τυρβώδης χρησιμοποιείται ο αριθμός Reynolds . Όταν $Re > 4000$ η ροή είναι τυρβώδης, όταν $Re < 2300$ η ροή είναι στρωτή και όταν $2300 < Re < 4000$, η ροή είναι μεταβατική τυρβώδης.



Εικόνα 22: Στρωτή και τυρβώδης ροή.

Προκειμένου η ροή εντός του κελιού να είναι στρωτή θα πρέπει

$$Re \leq Re_c \quad (29)$$

Η γεωμετρία του κελιού θεωρείται πως πλησιάζει αυτή παράλληλων πλακών επομένως

$$Re_c \cong 1500 \quad (30)$$

Από την σχέση

$$Re = \frac{\rho u D_H}{\mu} = \frac{\rho Q_c D_H}{\mu A_c} \quad (31)$$

με $\mu = 0,001$ (Pa s) το ιξώδες και $\rho = 1025$ (kg/m³) η πυκνότητα του νερού στους 20 °C, $D = 0,005$ (m) να εκφράζει την διάμετρο οπής εισόδου/εξόδου του κελιού, $A_c = \frac{\pi D^2}{4} = 1,9635 \cdot 10^{-5}$ (m²) την επιφάνεια της εισόδου/εξόδου του κελιού, $D_H = 0,0025$ (m) η υδραυλική διάμετρος του κελιού. Για τη γεωμετρία του κελιού και τις ιδιότητες του νερού στους 20°C προκύπτει πως $Q_c \cong 690$ (ml/min). Συνεπάγεται ότι, οι πειραματικές ροές οδηγούν σε στρωτή ροή σε όλες τις περιπτώσεις που εξετάσαμε (από 4 έως 120 (ml/min)).

6.3. Προσομοιώσεις ρευστομηχανικής λειτουργίας κελιών χωρητικού απιονισμού CDI με χρήση COMSOL

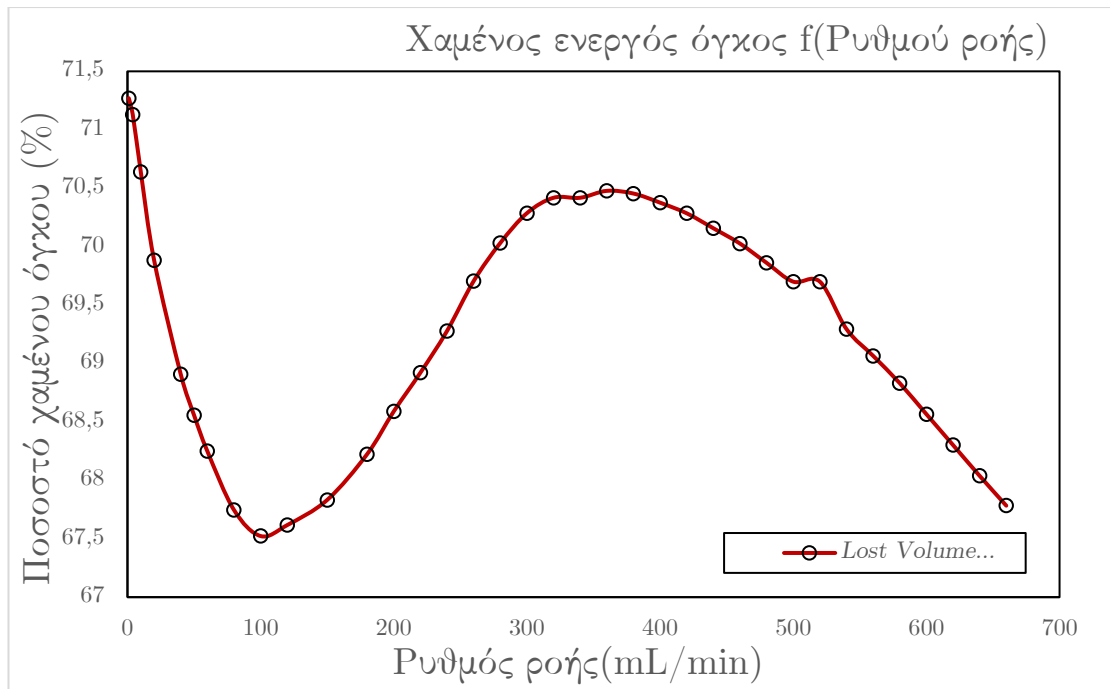
Στην υποενότητα αυτή παρουσιάζονται οι προσομοιώσεις που εκτελέστηκαν μέσω του υπολογιστικού εργαλείου COMSOL Multiphysics 5.5 που πραγματοποιήθηκαν με επίκεντρο την αρχιτεκτονική του πειραματικού κελιού λαμβάνοντας υπόψη τις συννοριακές συνθήκες και παραδοχές που αναφέρθηκαν παραπάνω, για πειραματικές και μη παροχές προκειμένου να εξάγουμε ασφαλή συμπεράσματα επί των αποτελεσμάτων. Επιπλέον, εκτελέστηκαν προσομοιώσεις για ποικίλες αρχιτεκτονικές κελιών στην προσπάθεια εύρεσης μιας βελτιστοποιημένης πρότασης επί της αρχιτεκτονικής κελιών CDI, αναφορικά με τα ρεολογικά τους χαρακτηριστικά.

Συγκεκριμένα, θεωρήθηκε ότι ο όγκος του κελιού που δεν αξιοποιείται κατά την ροή του ρευστού είναι αυτός στον οποίο $u_{fluid} \leq 5\% u_{max}$. Μέσω του ολοκληρωτικού τελεστή inport που χρησιμοποιήθηκε στο COMSOL είναι δυνατόν να προσδιοριστεί άμεσα ο όγκος της γεωμετρίας στον οποίο η ταχύτητα ροής δεν υπερβαίνει το 5% της μέγιστης και κατ' επέκταση την εξαγωγή του ενεργού όγκου του κελιού που πραγματοποιείται ο χωρητικός απιονισμός σε κάθε περίπτωση. Στον Πίνακα 4 και στο Διάγραμμα 9 παρατίθενται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων λειτουργίας του πρότυπου κελιού υπό διαφορετικούς ρυθμούς παροχής (οι bold αντιστοιχούν στις πειραματικές), μέχρι ρυθμούς παροχής στο όριο της στρωτής ροής.

Αξιολόγηση απόδοσης διάταξης χωρητικού απιονισμού και προοπτικές κλιμάκωσης για βιομηχανική εφαρμογή

Ρυθμός παροχής (mL/min)	Μέγιστη ταχύτητα (m/s)	Ποσοστό χαμένου όγκου (%)
1	0,0017613	71,27
4	0,0070316	71,128
10	0,017459	70,64
20	0,034529	69,884
40	0,068111	68,908
50	0,084714	68,558
60	0,10124	68,249
80	0,13404	67,746
100	0,16707	67,523
120	0,20079	67,617
150	0,2512	67,832
180	0,30151	68,224
200	0,33503	68,59
220	0,36864	68,921
240	0,40221	69,278
260	0,4358	69,705
280	0,46941	70
300	0,50303	70,286
320	0,53666	70,418
340	0,53666	70,418
360	0,60396	70,477
380	0,63763	70,454
400	0,67131	70,376
420	0,70499	70,285
440	0,73868	70,157
460	0,77238	70,026
480	0,80606	69,861
500	0,83975	69,7
520	0,83975	69,7
540	0,90717	69,294
560	0,94088	69,065
580	0,97461	68,831
600	10,083	68,566
620	10,42	68,302
640	10,758	68,038
660	11,096	67,783

Πίνακας 4: Αντιστοιχία ρυθμών παροχής και ποσοστό απώλειας όγκου προσομοιώσεων λειτουργίας πρότυπου κελιού.

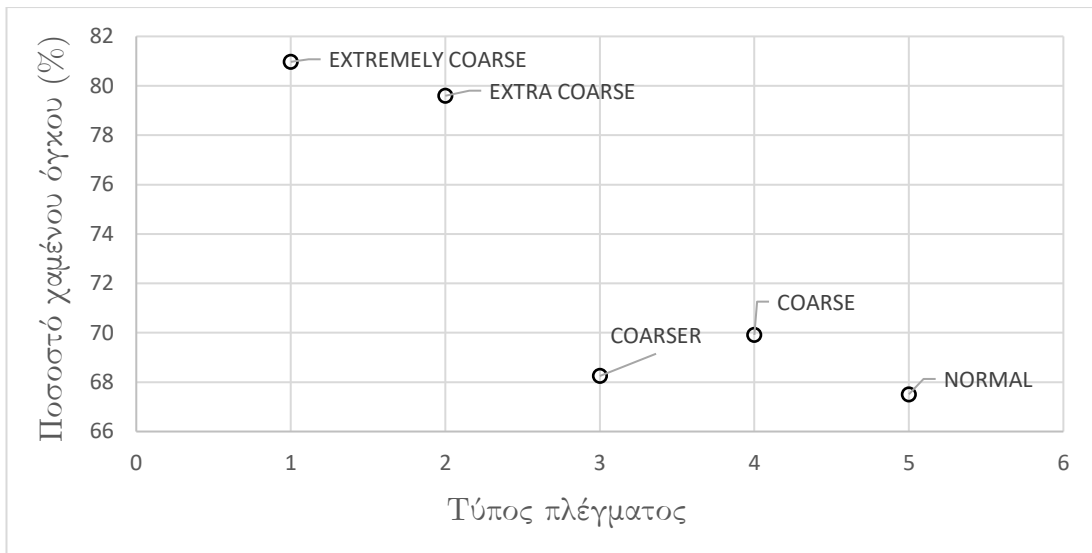


Διάγραμμα 9: Ποσοστό χαμένου όγκου συναρτήσεως του ρυθμού παροχής για πρότυπο κελί CDI.

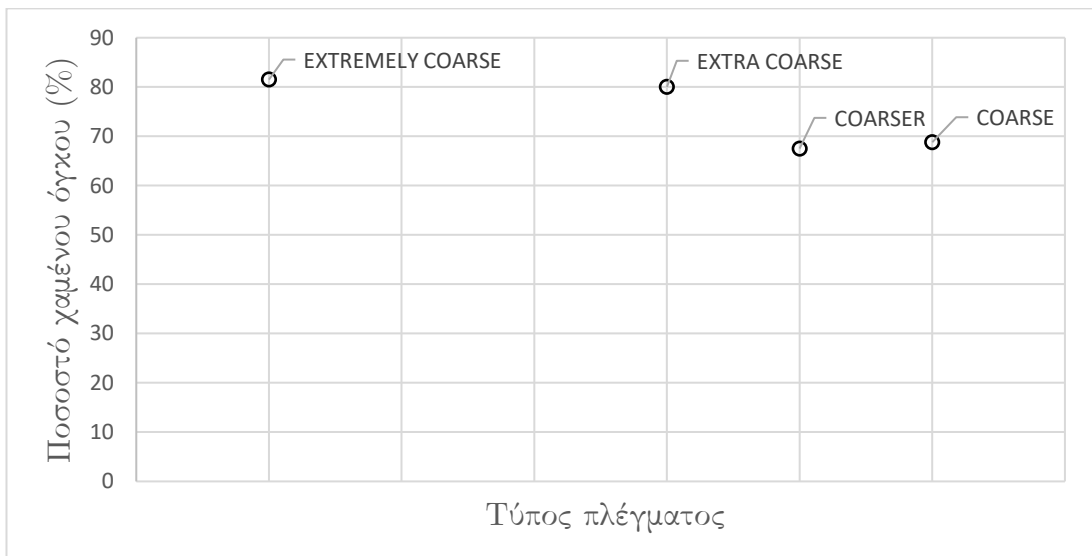
Όπως διακρίνεται από τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων λειτουργίας του πρότυπου κελιού η ελάχιστη απώλεια ενεργού όγκου του κελιού επιτυγχάνεται για ρυθμό παροχής 100 ml/min, κατά ποσοστό 67,52%. Επιπλέον, για χαμηλούς ρυθμούς παροχής (4-95 m L/min) διαπιστώνεται υψηλό ποσοστό απώλειας ενεργού όγκου στο κελί, μειούμενου μέχρι την παροχή των 100 mL/min όπου εμφανίζεται η ελάχιστη απώλεια όγκου. Μετά το ελάχιστο των 100 mL/min διαπιστώνεται σταδιακή αύξηση στην απώλεια ενεργού όγκου έως την παροχή 350 mL/min. Εν συνεχεία, από τα 350 mL/min σταδιακή μείωση στην απώλεια όγκου για παροχές μέχρι το όριο διατήρησης της στρωτής ροής στα 600 m L/min. Εκ του συνόλου επομένως των μοντελοποιήσεων, μπορεί εύκολα να εξαχθεί το βέλτιστο σημείο λειτουργίας ενός κελιού συγκεκριμένης αρχιτεκτονικής, αναφορικά με την παροχή που θα επιλέξουμε για να επιτευχθεί η εκμετάλλευση του μεγαλύτερου δυνατού ενεργού όγκου.

Κατά την εκτέλεση του υπολογιστικού τμήματος των προσομοιώσεων εκτελέστηκε δοκιμή υπολογισμού με χρήση διαφορετικής πυκνότητας πλέγματος πεπερασμένων στοιχείων (mesh) προκειμένου να ελέγξουμε την επίδραση της συγκεκριμένης παραμέτρου στις προσομοιώσεις και μέσω αυτού να εξαχθεί η πιο αξιόπιστη επιλογή. Συγκεκριμένα, για την βέλτιστη παροχή λειτουργίας του πρότυπου κελιού (100 mL/min), διαπιστώθηκε απόκλιση των αποτελεσμάτων έως και 10% κατά την ανάλυση της ρεολογικής συμπεριφοράς του κελιού αναφορικά με τον υπολογισμό του ενεργού όγκου μεταξύ επιλογής EXTREMELY COARSE και COARSE πλέγματος (mesh). Από τα αποτελέσματα όπως αυτά παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 10 επιλέχθηκε η πυκνότητα COARSER για διεξαγωγή του συνόλου των μοντελοποιήσεων καθώς με αυτήν προκύπτει η μεγαλύτερη απώλεια ενεργού όγκου σε σύγκριση με τα πυκνότερα (COARSE) και λιγότερο πυκνά (EXTRA COARSE) πλέγματα, αποτελώντας την ασφαλέστερη επιλογή συνδυάζοντας μειωμένη απαίτηση σε υπολογιστική ισχύ. Τα ίδια αποτελέσματα προέκυψαν και για προσομοιώσεις με παροχή 60 mL/min προς επαλήθευση των αποτελεσμάτων.

Αξιολόγηση απόδοσης διάταξης χωρητικού απιονισμού και προοπτικές κλιμάκωσης για βιομηχανική εφαρμογή



Διάγραμμα 10: Ποσοστό χαμένου όγκου συναρτήσει της πυκνότητας πλέγματος πεπερασμένων στοιχείων (mesh) για πρότυπο κελί CDI σε παροχή 60 mL/min.



Διάγραμμα 11: Ποσοστό χαμένου όγκου συναρτήσει της πυκνότητας πλέγματος πεπερασμένων στοιχείων (mesh) για πρότυπο κελί CDI σε παροχή 100 mL/min.

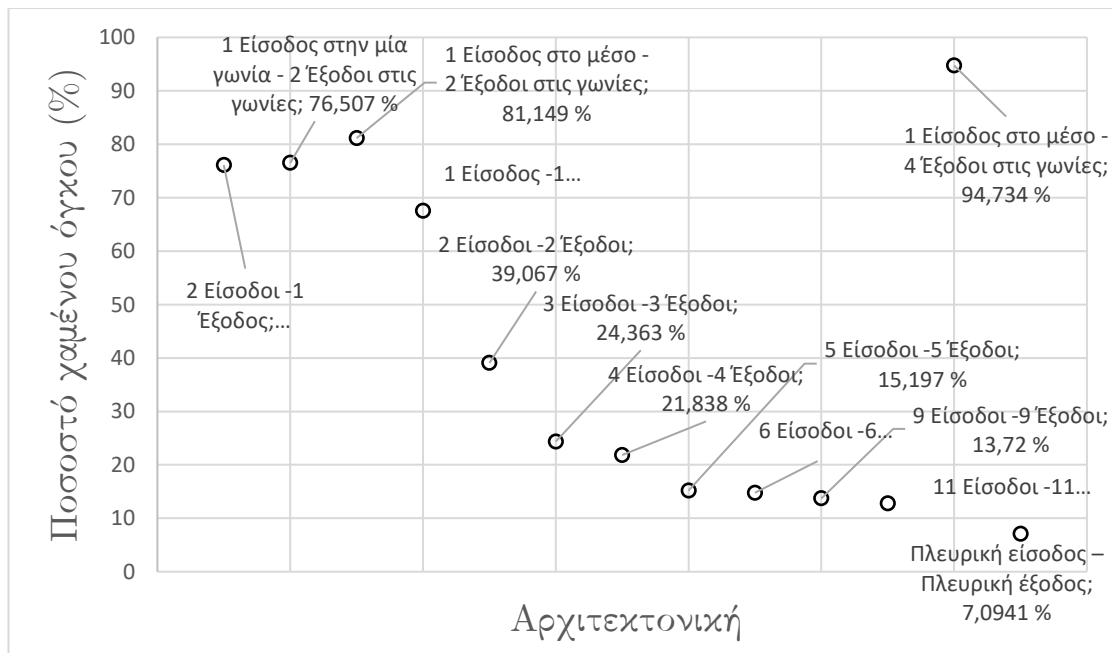
Στο πλαίσιο της συγκεκριμένης εργασίας, εξετάστηκαν επιπλέον μέσω μοντελοποιήσεων διαφορετικές αρχιτεκτονικές κελιών και η επίδρασή τους στον ενεργό όγκο αυτών. Συγκεκριμένα, κατασκευάστηκαν μοντέλα κελιών CDI μέσω των σχεδιαστικών δυνατοτήτων του COMSOL Multiphysics 5.5 με διαφορετικές εκδοχές στην χωροταξία και τον αριθμό εισόδων και εξόδων παροχής του διαλύματος προς αφαλάτωση επί του κελιού, διατηρώντας σταθερές τις αρχικές διαστάσεις και οριακές συνθήκες με αυτήν του πρότυπου κελιού.

Αξιολόγηση απόδοσης διάταξης χωρητικού απιονισμού και προοπτικές κλιμάκωσης για βιομηχανική εφαρμογή

A/A	Αρχιτεκτονική	Ποσοστό χαμένου όγκου (%)
1	1 Είσοδος στο μέσο - 4 Έξοδοι στις γωνίες	94,734
2	1 Είσοδος στο μέσο - 2 Έξοδοι στις γωνίες	81,149
3	1 Είσοδος στην μία γωνία - 2 Έξοδοι στις γωνίες	76,507
4	2 Είσοδοι -1 Έξοδος	76,099
5	1 Είσοδος -1 Έξοδος	67,523
6	2 Είσοδοι -2 Έξοδοι	39,067
7	3 Είσοδοι -3 Έξοδοι	24,363
8	4 Είσοδοι -4 Έξοδοι	21,838
9	5 Είσοδοι -5 Έξοδοι	15,197
10	6 Είσοδοι -6 Έξοδοι	14,775
11	9 Είσοδοι -9 Έξοδοι	13,72
12	11 Είσοδοι -11 Έξοδοι	12,803
13	Πλευρική είσοδος – Πλευρική έξοδος	7,0941

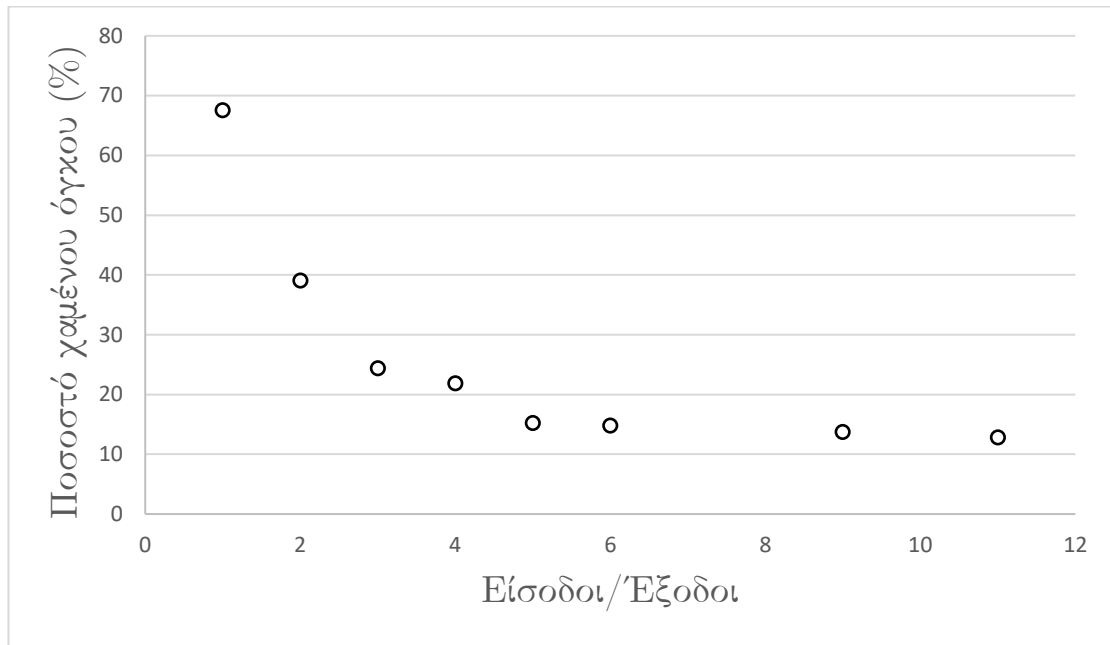
Πίνακας 5: Αντιστοιχία αρχιτεκτονικών κελιών CDI και ποσοστού απώλειας όγκου προσομοιώσεων λειτουργίας σε παροχή 100 mL/min.

Από τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων όπως αυτά παρατίθενται στον Πίνακα 5 και στο Διάγραμμα 11 διαπιστώνεται σημαντική επίδραση της αρχιτεκτονικής των κελιών CDI στο ποσοστό ενεργού όγκου που παρουσιάζουν. Συγκεκριμένα σημαντική επιρροή φαίνεται να φέρει η χωροταξία των εισόδων καθώς η μεταβολή της θέσης εισόδου της παροχής στο κελί μπορεί να επιφέρει μεταβολή στην απώλεια ενεργού όγκου κατά 5% (όπως στην περίπτωση σύγκρισης των κελιών με α/α 2 και 3).



Διάγραμμα 12: Ποσοστό χαμένου ενεργού όγκου για διαφορετικές αρχιτεκτονικές κελιών CDI σε παροχή 100 mL/min.

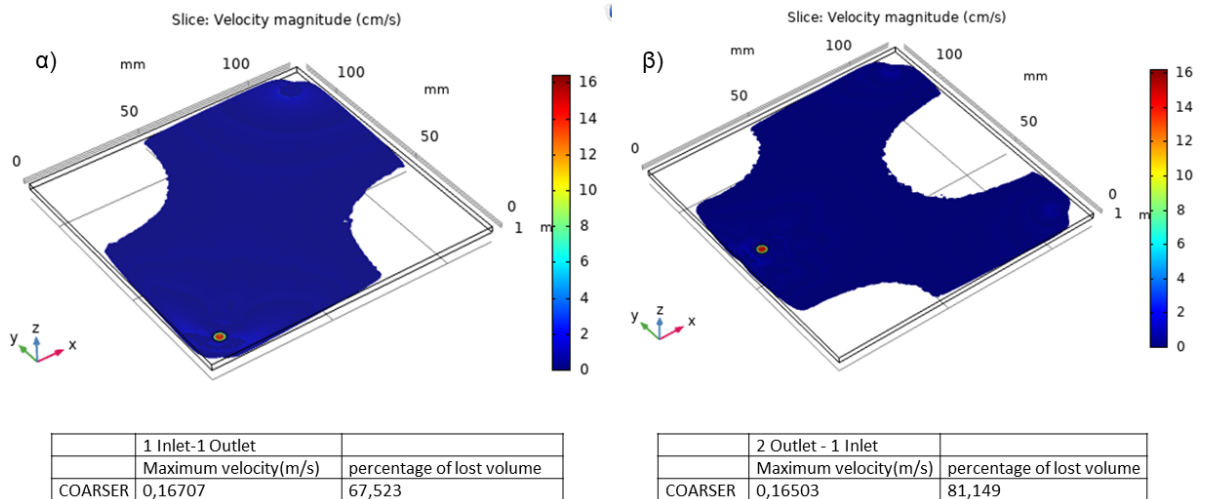
Σημαντική επίδραση όμως στον ενεργό όγκο του κελιού CDI παρουσιάζει και ο αριθμός των οπών εισόδου και εξόδου. Κατά την αύξηση του αριθμού εισόδων/εξόδων των κελιών παρουσιάζεται κατακόρυφη αύξηση του ενεργού όγκου μέχρι την προσθήκη πέντε οπών εισόδου/εξόδου στην διάταξη. Όπως διακρίνεται από το Διάγραμμα 12 με την προσθήκη από δύο έως πέντε οπών εισόδων/εξόδων επιτυγχάνεται μείωση του χαμένου ενεργού όγκου κατά το ήμισυ.



Διάγραμμα 13: Ποσοστό χαμένου όγκου για διαφορετικές αρχιτεκτονικές κελιών CDI σε παροχή 100 mL/min συναρτήσει του αριθμού εισόδων/εξόδων.

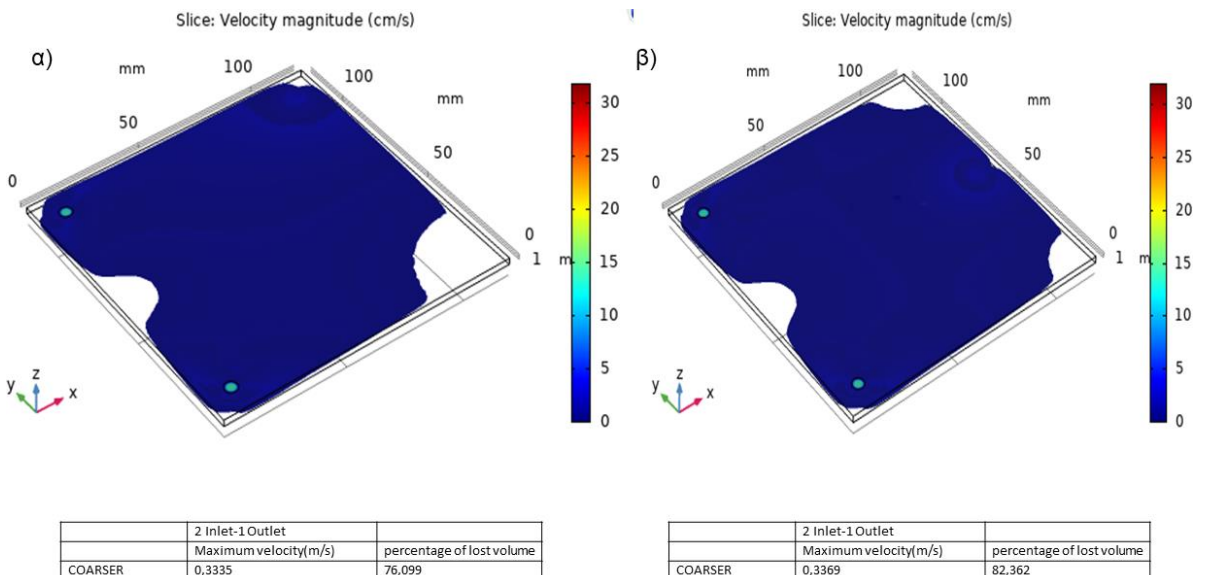
Μετά την προσθήκη πέντε εισόδων/εξόδων διαπιστώνεται ένα πλατό στην ελάττωση του ποσοστού χαμένου ενεργού όγκου. Συγκεκριμένα η προσθήκη επιπλέον εισόδων/εξόδων τείνουν σε μείωση του χαμένου ενεργού όγκου κάτω του 1% για κάθε επιπλέον προσθήκη. Η ελάχιστη απώλεια ενεργού όγκου που επιτεύχθει μέσω των προσομοιώσεων ανέρχεται στο 7,1% στην περίπτωση όπου ως είσοδος ορίστηκε ολόκληρη η μία πλάγια πλευρά του κελιού και ως έξοδος η αντιδιαμετρική της. Συνεπώς αύξηση του αριθμού εισόδων/εξόδων επί του κελιού οδηγεί σε βελτίωση της κατανομής της ταχύτητας εντός του κελιού. Ως αποτέλεσμα οι απώλειες μειώνονται και η απόδοση του κελιού βελτιώνεται. Εν συνεχεία, παρατίθενται τα Διαγράμματα 14 έως 19 που προέκυψαν μέσω των δυνατοτήτων απεικόνισης του COMSOL όπου διακρίνεται το προφίλ των ταχυτήτων που αναπτύσσονται και ταυτόχρονα ο ενεργός όγκος των κελιών.

Αξιολόγηση απόδοσης διάταξης χωρητικού απιονισμού και προοπτικές κλιμάκωσης για βιομηχανική εφαρμογή



Διάγραμμα 14: α) Απεικόνιση ενεργού όγκου και εύρους ταχυτήτων ροής κελιού με μία είσοδο στη μία γωνία και μία έξοδο στην αντιδιαμετρική (πρότυπο κελί) β) Απεικόνιση ενεργού όγκου και εύρους ταχυτήτων ροής κελιού με μία είσοδο στο κέντρο και δύο εξόδους στις αντιδιαμετρικές γωνίες.

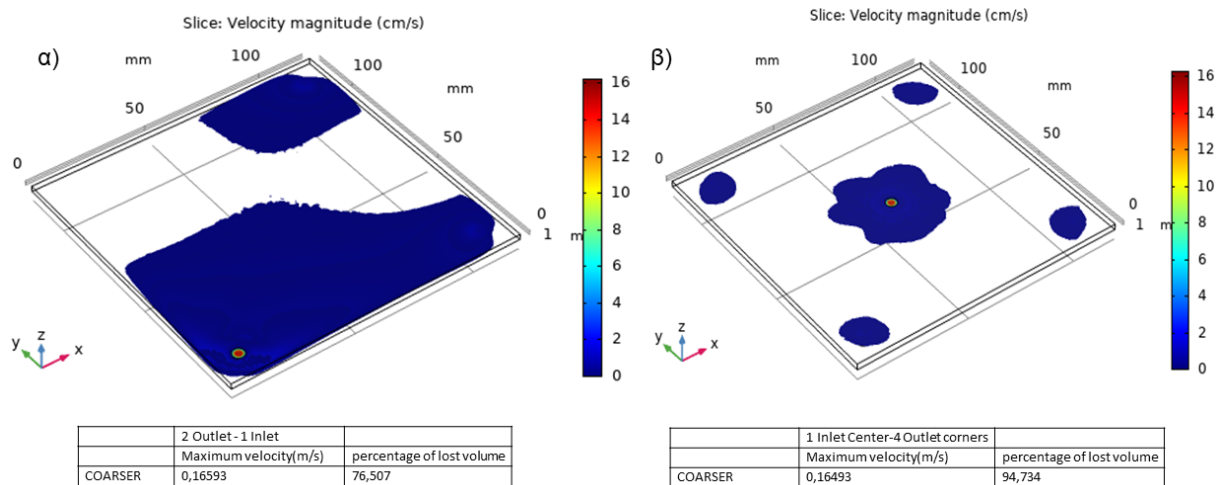
Στο Διάγραμμα 14 α) αναπαρίσταται η κάτοψη του πρότυπου κελιού με μία είσοδο στη μία γωνία και μία έξοδο στην αντιδιαμετρική για το οποίο ελήφθησαν οι πειραματικές τιμές. Στο κελί αυτό τροφοδοτείται νερό προς αφαλάτωση με παροχή 100 mL/min. Η χρωματική κλίμακα δεικνύει το εύρος των ταχυτήτων ροής. Η επιφάνεια όπου παρουσιάζεται χρωματισμός στο διάγραμμα αναπαριστά τον ενεργό όγκο του κελιού που στην συγκεκριμένη περίπτωση ανέρχεται στο 32,477% του συνολικού όγκου. Στο Διάγραμμα 14 β) αναπαρίσταται η κάτοψη του κελιού με μία είσοδο στο κέντρο και δύο εξόδους στις αντιδιαμετρικές γωνίες. Η επιφάνεια όπου παρουσιάζεται χρωματισμός στο διάγραμμα αναπαριστά τον ενεργό όγκο του κελιού που στην συγκεκριμένη περίπτωση ανέρχεται στο 18,852% του συνολικού όγκου.



Διάγραμμα 15: α) Απεικόνιση ενεργού όγκου και εύρους ταχυτήτων ροής κελιού με δύο εισόδους στις δύο γωνίες της μίας πλευράς και μία έξοδο στη μία γωνία της αντιδιαμετρικής β) Απεικόνιση ενεργού όγκου και εύρους ταχυτήτων ροής κελιού με δύο εισόδους στις δύο γωνίες της μίας πλευράς και μία έξοδο στο κέντρο της αντιδιαμετρικής.

Αξιολόγηση απόδοσης διάταξης χωρητικού απιονισμού και προοπτικές κλιμάκωσης για βιομηχανική εφαρμογή

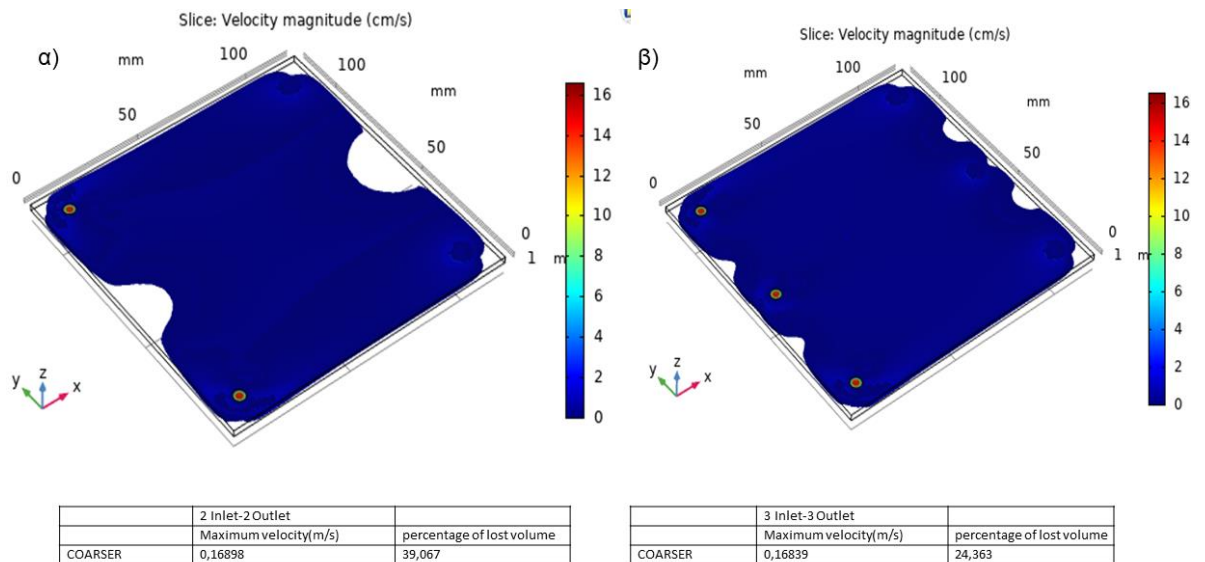
Στο Διάγραμμα 15 α) αναπαρίσταται η κάτοψη του κελιού με με δύο εισόδους στις δύο γωνίες της μίας πλευράς και μία έξοδο στη μία γωνία της αντιδιαμετρικής. Η επιφάνεια όπου παρουσιάζεται χρωματισμός στο διάγραμμα αναπαριστά τον ενεργό όγκο του κελιού που στην συγκεκριμένη περίπτωση ανέρχεται στο 23,901% του συνολικού όγκου. Στο Διάγραμμα 15 β) αναπαρίσταται η κάτοψη του κελιού με δύο εισόδους στις δύο γωνίες της μίας πλευράς και μία έξοδο στο κέντρο της αντιδιαμετρικής. Η επιφάνεια όπου παρουσιάζεται χρωματισμός στο διάγραμμα αναπαριστά τον ενεργό όγκο του κελιού που στην συγκεκριμένη περίπτωση ανέρχεται στο 17,638% του συνολικού όγκου.



Διάγραμμα 16: α) Απεικόνιση ενεργού όγκου και εύρους ταχυτήτων ροής κελιού με μία είσοδο στη μία γωνία της μίας πλευράς και δύο εξόδους στις δύο γωνίες της αντιδιαμετρικής β) Απεικόνιση ενεργού όγκου και εύρους ταχυτήτων ροής κελιού με μία είσοδο στο κέντρο του κελιού και τέσσερις εξόδους στις γωνίες του κελιού.

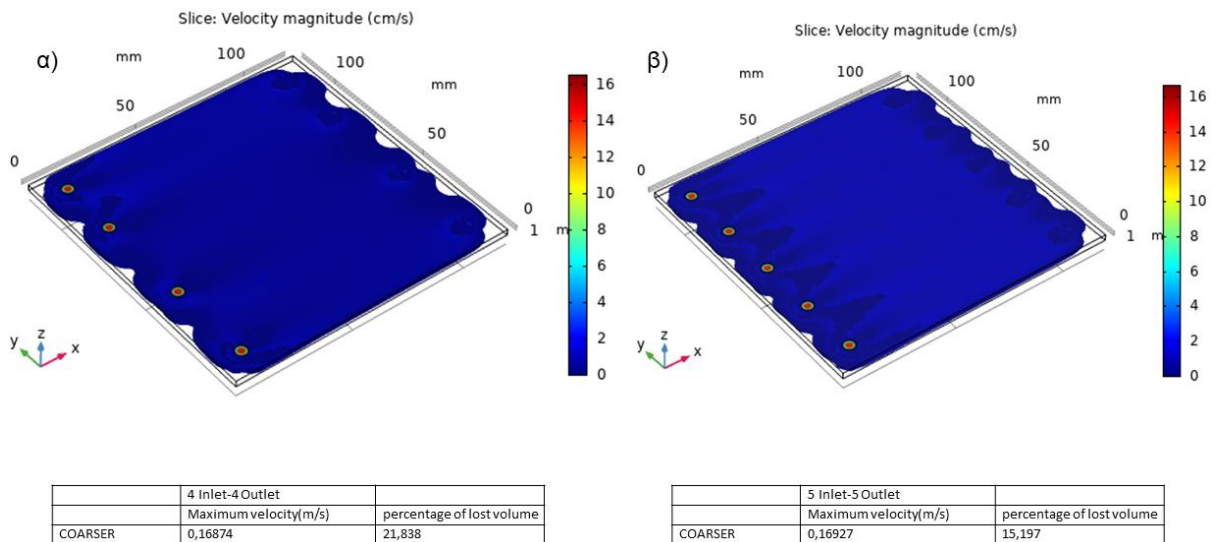
Στο Διάγραμμα 16 α) αναπαρίσταται η κάτοψη του κελιού με μία είσοδο στη μία γωνία της μίας πλευράς και δύο εξόδους στις δύο γωνίες της αντιδιαμετρικής. Η επιφάνεια όπου παρουσιάζεται χρωματισμός στο διάγραμμα αναπαριστά τον ενεργό όγκο του κελιού που στην συγκεκριμένη περίπτωση ανέρχεται στο 23,493% του συνολικού όγκου. Στο Διάγραμμα 15 β) αναπαρίσταται η κάτοψη του κελιού με μία είσοδο στο κέντρο του κελιού και τέσσερις εξόδους στις γωνίες του κελιού. Η επιφάνεια όπου παρουσιάζεται χρωματισμός στο διάγραμμα αναπαριστά τον ενεργό όγκο του κελιού που στην συγκεκριμένη περίπτωση ανέρχεται στο 5,266% του συνολικού όγκου.

Αξιολόγηση απόδοσης διάταξης χωρητικού απιονισμού και προοπτικές κλιμάκωσης για βιομηχανική εφαρμογή



Διάγραμμα 17: α) Απεικόνιση ενεργού όγκου και εύρους ταχυτήτων ροής κελιού με δύο εισόδους στην μία πλευρά και δύο εξόδους στην αντιδιαμετρική β) Απεικόνιση ενεργού όγκου και εύρους ταχυτήτων ροής κελιού με τρεις εισόδους στην μία πλευρά και τρεις εξόδους στην αντιδιαμετρική.

Στο Διάγραμμα 17 α) αναπαρίσταται η κάτοψη του κελιού με δύο εισόδους στην μία πλευρά και δύο εξόδους στην αντιδιαμετρική. Η επιφάνεια όπου παρουσιάζεται χρωματισμός στο διάγραμμα αναπαριστά τον ενεργό όγκο του κελιού που στην συγκεκριμένη περίπτωση ανέρχεται στο 60,933% του συνολικού όγκου. Στο Διάγραμμα 17 β) αναπαρίσταται η κάτοψη του κελιού με τρεις εισόδους στην μία πλευρά και τρεις εξόδους στην αντιδιαμετρική. Η επιφάνεια όπου παρουσιάζεται χρωματισμός στο διάγραμμα αναπαριστά τον ενεργό όγκο του κελιού που στην συγκεκριμένη περίπτωση ανέρχεται στο 75,637% του συνολικού όγκου.

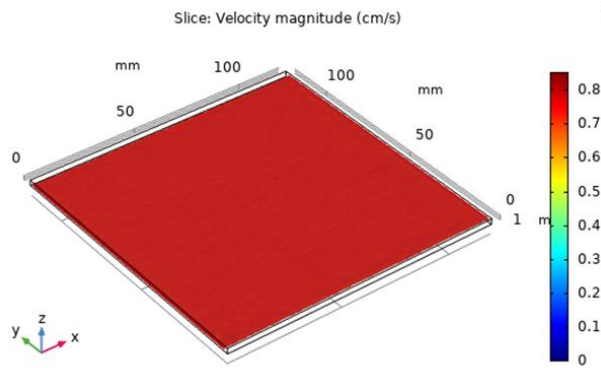


Διάγραμμα 18: α) Απεικόνιση ενεργού όγκου και εύρους ταχυτήτων ροής κελιού με τέσσερις εισόδους στην μία πλευρά και τέσσερις εξόδους στην αντιδιαμετρική β) Απεικόνιση ενεργού όγκου και εύρους ταχυτήτων ροής κελιού με πέντε εισόδους στην μία πλευρά και πέντε εξόδους στην αντιδιαμετρική.

Στο Διάγραμμα 18 α) αναπαρίσταται η κάτοψη του κελιού με τέσσερις εισόδους στην μία πλευρά και τέσσερις εξόδους στην αντιδιαμετρική. Η επιφάνεια όπου παρουσιάζεται χρωματισμός στο διάγραμμα αναπαριστά τον ενεργό όγκο του κελιού που στην συγκεκριμένη

Αξιολόγηση απόδοσης διάταξης χωρητικού απιονισμού και προοπτικές κλιμάκωσης για βιομηχανική εφαρμογή

περίπτωση ανέρχεται στο 78,1623% του συνολικού όγκου. Στο Διάγραμμα 18 β) αναπαρίσταται η κάτοψη του κελιού με πέντε εισόδους στην μία πλευρά και πέντε εξόδους στην αντιδιαμετρική. Η επιφάνεια όπου παρουσιάζεται χρωματισμός στο διάγραμμα αναπαριστά τον ενεργό όγκο του κελιού που στην συγκεκριμένη περίπτωση ανέρχεται στο 84,803% του συνολικού όγκου.



	Side Inlet - Side Outlet	
	Maximum velocity(m/s)	percentage of lost volume
COARSER	0,0088786	7,0941

Διάγραμμα 19: α) Απεικόνιση ενεργού όγκου και εύρους ταχυτήτων ροής κελιού με είσοδο την μία πλευρά και έξοδο την αντιδιαμετρική.

Στο Διάγραμμα 19 α) αναπαρίσταται η κάτοψη του κελιού με είσοδο την μία πλευρά και έξοδο την αντιδιαμετρική. Η επιφάνεια όπου παρουσιάζεται χρωματισμός στο διάγραμμα αναπαριστά τον ενεργό όγκο του κελιού που στην συγκεκριμένη περίπτωση ανέρχεται στο 92,906% του συνολικού όγκου.

Κεφάλαιο 7. Προτυποποίηση αξιολόγησης απόδοσης λειτουργίας κελιού CDI

7.1 Μεγέθη αξιολόγησης – προτυποποίηση αξιολόγησης εφαρμογών CDI

Κατά την μελέτη και εξέλιξη της τεχνολογίας του χωρητικού απιονισμού έχουν διατυπωθεί και χρησιμοποιηθεί διάφορα μεγέθη για τον έλεγχο και την σύγκριση της απόδοσης διατάξεων και μεθόδων λειτουργίας του. Τα ακόλουθα μεγέθη τείνουν να αποτελούν τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα για την αξιολόγηση της απόδοσης ενός κελιού ή μίας διάταξης CDI σύμφωνα με την βιβλιογραφία (43):

1. Ικανότητα προσρόφησης άλατος - Salt Adsorption Capacity (SAC): Η ικανότητα προσρόφησης άλατος περιγράφει την ποσότητα προσρόφησης άλατος στο ηλεκτρόδιο για έναν συγκεκριμένο κύκλο φόρτισης. Η τάση κυμαίνεται μεταξύ 0 και 1,2 Volt με τον κύκλο να κυμαίνεται χρονικά από 2 έως 120 λεπτά (όπου ο ένας κύκλος περιλαμβάνει τόσο την φάση της φόρτισης όσο και την φάση της εκφόρτισης). Ο SAC για έναν συγκεκριμένο κύκλο υπολογίζεται ως

$$SAC = \frac{\Phi \int_0^{t_{adsorption}} |C(t)| dt}{m} \quad (32)$$

όπου Φ είναι ο ογκομετρικός ρυθμός ροής ($L \text{ min}^{-1}$), $C(t)$ είναι η διαφορά μεταξύ αρχικής συγκέντρωσης και παρούσας συγκέντρωσης συναρτήσεως του χρόνου (mg L^{-1}) ως συνάρτηση του χρόνου, $C_0 - C$, t αναπαριστά τον χρόνο (min), και m αποτελεί τον συνολικό όγκο του ηλεκτροδίου (άνοδος + κάθοδος) σε (gr). Η συγκέντρωση άλατος ολοκληρώνεται για την φάση φόρτισης του κύκλου, $t_{cycle}/2$. Οι τιμές που αναφέρονται για τον SAC είναι ο μέσος όρος 6 κύκλων και εκφράζεται σε μονάδες (mg g^{-1}). Για μακράς διάρκειας κύκλους, το σύστημα φτάνει σε κατάσταση ισορροπίας όπου το αλάτι δεν αφαιρείται πλέον κατά τον κύκλο φόρτισης. Στην θεωρία, η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης άλατος (mSAC), που ορίζεται από τις ιδιότητες του υλικού ηλεκτροδίου, πρέπει να ισοδυναμεί με την ικανότητα προσρόφησης άλατος ισορροπίας (eq-SAC).

2. Αποδοτικότητα φορτίου - Charge Efficiency (Λ): Η αποδοτικότητα φορτίου είναι αδιάστατο μέγεθος που περιγράφει τα moles του άλατος που αφαιρείται ανά mole ηλεκτρονίων που μεταφέρεται μεταξύ των ηλεκτροδίων και υπολογίζεται ως

$$\Lambda = \frac{F\Phi \int_0^{t_{adsorption}} |C(t)| dt}{M \int_0^{t_{adsorption}} I(t) dt} \quad (33)$$

όπου F είναι η σταθερά του Faraday ($96,485 \text{ C mol}^{-1}$), M είναι η μοριακή μάζα του άλατος (g mol^{-1}), και $I(t)$ είναι το ρεύμα (A) ως συνάρτηση του χρόνου (s).

3. Μέσος ρυθμός προσρόφησης άλατος - Average salt adsorption rate (ASAR): Ο ASAR περιγράφει πόσο γρήγορα το άλας αφαιρείται από το διάλυμα. Υπολογίζεται από το SAC διαιρώντας το με τον χρόνο του κύκλου, t_{cycle} (min) και φέρει μονάδες ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$):

$$ASAR = \frac{SAC}{t_{cycle}} \quad (34)$$

4. Το ειδικό φορτίο - Specific charge (Q): Περιγράφει την ποσότητα του φορτίου που αποθηκεύεται ανά την μάζα του ηλεκτροδίου σε μονάδες C g⁻¹ και υπολογίζεται ως

$$Q = \frac{\int_0^{t_{adsorption}} I(t) dt}{m} \quad (35)$$

Το ειδικό φορτίο εδώ υπολογίζεται χρησιμοποιώντας το ρεύμα εκφόρτισης. Σε μερικές περιπτώσεις είναι πιο βολικό να θεωρήσουμε τον αριθμό των ηλεκτρονίων ανά γραμμάριο. Σε αυτήν την περίπτωση, το Q μπορεί να διαιρεθεί με το F για να πάρουμε τον αριθμό των moles των ηλεκτρονίων ανά γραμμάριο.

Εν συνεχεία ενδεικτικά παρατίθεται ένας πίνακας που συγκεντρώνει σε ευρύτερη κλίμακα τα κυριότερα μεγέθη (metrics) που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή του χωρητικού απιονισμού.

Αξιολόγηση απόδοσης διάταξης χωρητικού αποιονισμού και προοπτικές κλιμάκωσης για βιομηχανική εφαρμογή

Κατηγορία	Σύμβολο	Τυπική Μονάδα	Σύντομη Περιγραφή
Κατάσταση διαχωρισμού	$\langle \Delta_c \rangle$	mM	Μέσος όρος μείωσης συγκέντρωσης του διαλύματος παροχής κατά τη διάρκεια ενός κύκλου
	C_{feed}	mM	Συγκέντρωση άλατος του διαλύματος παροχής
	WR	%	Ο λόγος του αραιωμένου όγκου ως προς τον συνολικό όγκο νερού που διαρρέει κατά τη διάρκεια ενός κύκλου
Πρωτεύοντα μεγέθη απόδοσης	E_v	Wh/m ³	Η ογκομετρική κατανάλωση ενέργειας που καταγράφεται σε πολλαπλές ανακτήσεις ενέργειας n.
	P	L/h/m ²	Ο όγκος της αραιωμένης παροχής ανά συνολικό χρόνο κύκλου ανά επιφάνεια κελιού
Δευτερεύοντα μεγέθη απόδοσης	E_m	KJ/mol	Μολαρική κατανάλωση ενέργειας
	ENAS	μmol/J	Ενεργειακά κανονικοποιημένο προσροφόμενο άλας
	ASAR	μmol/min/cm ²	Μέσος όρος ρυθμού προσρόφησης άλατος ανά επιφάνεια κελιού
Ενδείκτες απόδοσης	C		Χωρητικότητα κελιού και υλικού με μέθοδο μέτρησης και συγκεκριμένη αλατότητα
	Λ_{cycle}	%	Συνολικού κύκλου αποδοτικότητα φορτίου
	η_{coul}	%	Coulombic αποδοτικότητα ενός κύκλου
	R_s	$\Omega \cdot cm^2$	Αντίσταση σειράς, το άθροισμα εξωτερικής ηλεκτρονιακής αντίστασης R_{EER} και η αντίσταση του διαχωριστή R_{sp}
Χαρακτηριστικά κελιού	n		Αριθμός κελιών που χρησιμοποιούνται κατά το διαχωρισμό
	n_m		Αριθμός μεμβρανών που χρησιμοποιούνται ανά κελί
	A		Προβαλλόμενη επιφάνεια ενός κελιού CDI (επιφάνεια όπου τα ηλεκτρόδια επικαλύπτονται)
	l_e		Πάχος Ηλεκτροδίου
	l_{sp}		Πάχος διαχωριστή (Separator)
	m		Συνολική μάζα ηλεκτροδίων
	ρ_e		Πυκνότητα μάζας ηλεκτροδίων

Πίνακας 2: Συγκεντρωτικά στοιχεία λειτουργίας κελιών/συστάδων κελιών CDI για τα οποία εκτελέστηκε σύγκριση μοντέλου/πειράματος

7.2 Προτυποποίηση αξιολόγησης απόδοσης λειτουργίας κελιού CDI με χρήση Python

Στην συγκεκριμένη υποενότητα παρουσιάζεται ένα σύντομο πρόγραμμα υπολογισμού που υλοποιήθηκε κατά την διάρκεια της εργασίας προκειμένου να καταστεί ευκολότερη η σύγκριση απόδοσης κελιών CDI. Το πρόγραμμα συντάχθηκε σε γλώσσα προγραμματισμού Python με χρήση των έτοιμων βιβλιοθηκών `scipy`, `numpy`. Η συγκεκριμένη εφαρμογή επιτρέπει τον χρήστη να εκτελέσει έναν αυτοματοποιημένο υπολογισμό μέσω Python των μεγεθών αξιολόγησης μέσω της χρήσης των παραμέτρων (metrics), Ικανότητα προσρόφησης άλατος (SAC), Μέσος ρυθμός προσρόφησης άλατος (ASAR), Αποδοτικότητα φορτίου (Λ) και Ειδικό φορτίο (Q) αντλούμενα από πειραματικά δεδομένα υπό μορφή υπολογιστικών φύλλων.

Η εφαρμογή για την λειτουργία της απαιτεί την παροχή των κάτωθι δεδομένων από τον χρήστη για την εξαγωγή αποτελεσμάτων:

A/A	Μέγεθος	Σύμβολο	Μονάδα μέτρησης	Μορφή
1	Παροχή ύδατος προς αφαλάτωση	Φ	(L/min)	Μεμονωμένη τιμή
2	Σταθερά Faraday	F (=96485)	(C/mol)	Μεμονωμένη τιμή
3	Χρόνος προσρόφησης	t_{ads}	s	Μεμονωμένη τιμή και πίνακας τιμών
4	Μάζα ηλεκτροδίων	m	g	Μεμονωμένη τιμή
5	Molarity άλατος	M (=58.44 για το NaCl)	g/mol	Μεμονωμένη τιμή
6	Ένταση ρεύματος	I	A	Πίνακας τιμών
7	Αγωγιμότητα	S	(μ S/cm)	Πίνακας τιμών
8	Συγκέντρωση άλατος στο διάλυμα	C	(mg/L)	Πίνακας τιμών

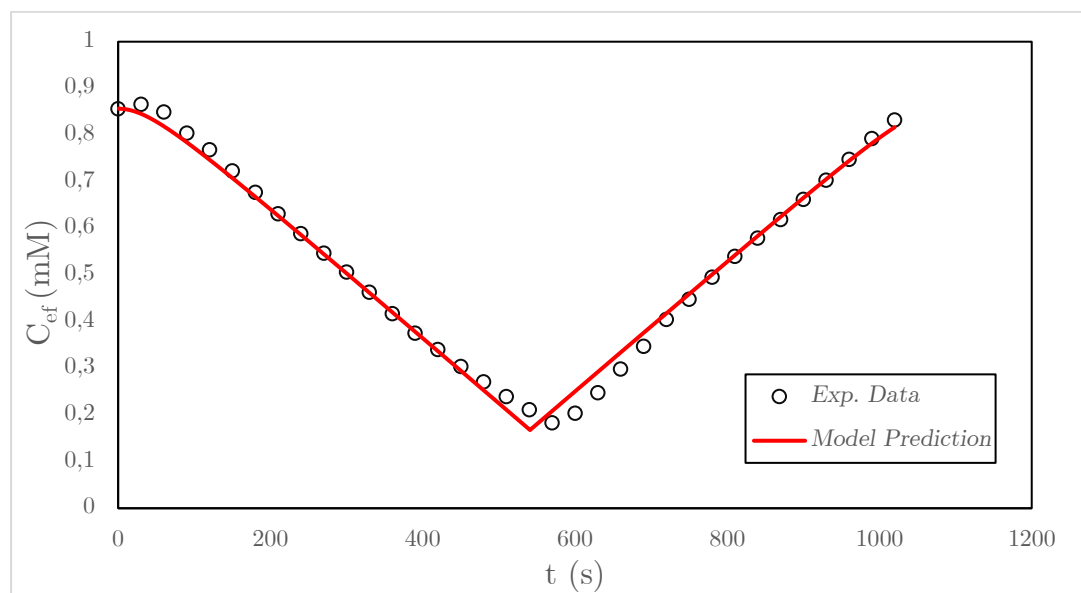
Πίνακας 3: Απαιτούμενα δεδομένα (είσοδοι) για την λειτουργία του προγράμματος υπολογισμού των metrics.

Κατόπιν δοκιμαστικής λειτουργίας του προγράμματος για τον έλεγχο της εγκυρότητας του διαπιστώθηκε απόλυτη συμφωνία αποτελεσμάτων με την αναλυτική μέθοδο υπολογισμού των προαναφερθέντων μεγεθών. Η εφαρμογή δομήθηκε με δύο διαφορετικές εκδοχές, η πρώτη ήταν η λειτουργία του κελιού κατά δύο πλήρεις κύκλους χωρητικού απιονισμού (προσρόφηση-εκρόφιση) και η δεύτερη ήταν η λειτουργία του κελιού κατά δέκα πλήρεις κύκλους χωρητικού απιονισμού. Στο παράρτημα παρατείνεται το σύνολο εντολών του προγράμματος όπως αυτό συντέθηκε για δύο πλήρεις κύκλους λειτουργίας ενός κελιού CDI.

Συμπεράσματα

Η συγκεκριμένη εργασία έχει ως στόχο την προσέγγιση των κυριότερων πλευρών της τεχνολογίας του χωρητικού απιονισμού με σκοπό την ανάλυση και αξιολόγηση των παραγόντων που επηρεάζουν την απόδοσή της, συμβάλλοντας στην ανάδειξη της προοπτικής για κλιμάκωση της μεθόδου σε βιομηχανικές εφαρμογές. Η κάλυψη του μεγάλου όγκου των συγκεκριμένων παραγόντων εντός του εύρους της διπλωματικής εργασίας επιτευχθεί με χρήση υπολογιστικών εργαλείων και εκτεταμένης μοντελοποίησης φαινομένων.

Βάση της εργασίας αποτέλεσε η αποδοχή της θεωρίας modified Donnan που χρησιμοποιήθηκε ώστε να περιγράψει μαθηματικά την προσρόφηση άλατος, προσέγγιση που έχει το πλεονέκτημα ότι είναι μαθηματικά απλή, ενώ έχει αποδειχθεί ότι ταυτόχρονα περιγράφει με ακρίβεια δεδομένα αναφορικά με την φόρτιση των ηλεκτροδίων και την προσρόφηση άλατος. Πάνω σε αυτήν δομήθηκε ένα απλοποιημένο μοντέλο για την προσομοίωση και την κατά βούληση αναπαραγωγή ενός πειράματος batch-mode σε συνεχούς ρεύματος λειτουργία με την χρήση ενός απλού προγράμματος λογισμικού υπολογιστικών φύλλων. Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζει καλή συμπεριφορά προσομοίωσης στις περιπτώσεις όπου εξετάζονται μεμονωμένα κελιά τόσο στις οριακές τιμές (ελάχιστη τιμή συγκέντρωσης άλατος στην ροή) όσο και καθόλη την διάρκεια των φάσεων προσρόφησης και εκρόφησης του κύκλου. Κατά την βέλτιστη απόδοση του μοντέλου (Διάγραμμα 20) προέκυψε συντελεστής προσδιορισμού (coefficient of determination) $R^2= 0,9917$ γεγονός που επαληθεύει την πολύ καλή αντιστοιχία παραγόμενων τιμών από το μοντέλο με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές οι οποίες παραχωρήθηκαν από το ΕΚΕΤΑ, σε αντίθεση με τις περιπτώσεις συστάδας κελιών όπου το μοντέλο φαίνεται να μην ανταποκρίνεται ρεαλιστικά.



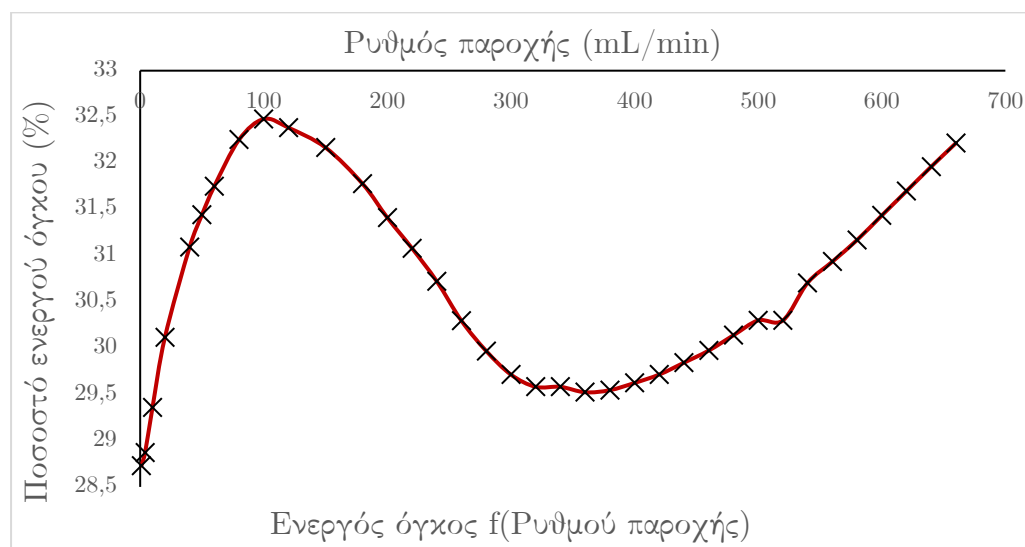
Διάγραμμα 20: Διάγραμμα συγκέντρωσης άλατος συναρτήσει του χρόνου όπου αναπαρίστανται οι πειραματικές και οι από το μοντέλο υπολογιζόμενες τιμές με την καλύτερη αντιστοιχία (συντελεστής προσδιορισμού $R^2= 0,9917$).

Το μοντέλο αυτό εφόσον δεικνύει ρεαλιστική λειτουργία στην περιγραφή των φαινομένων χωρητικού απιονισμού που συμβαίνουν στο πρωτογενές κελί, έχει την δυνατότητα επίτευξης καλής περιγραφής και της λειτουργίας συστάδων κελιών. Συγκεκριμένα, με την προσθήκη κατάλληλων παραγόντων και συντελεστών διόρθωσης που να περιλαμβάνουν τα φαινόμενα

που αναπτύσσονται στις συστάδες κελιών λόγω της σύνδεσης παράλληλα ή σε σειρά (π.χ. απώλειες ενέργειας υπό μορφή πτώσης πίεσης στους αγωγούς διασύνδεσης των κελιών) μπορεί να διαμορφωθεί ένα εύκολα εφαρμόσιμο μοντέλο που εξάγει την μεταβολή της αλατότητας συναρτήσει του χρόνου για μεγάλης κλίμακας εφαρμογές με συστάδες κελιών χωρητικού απιονισμού.

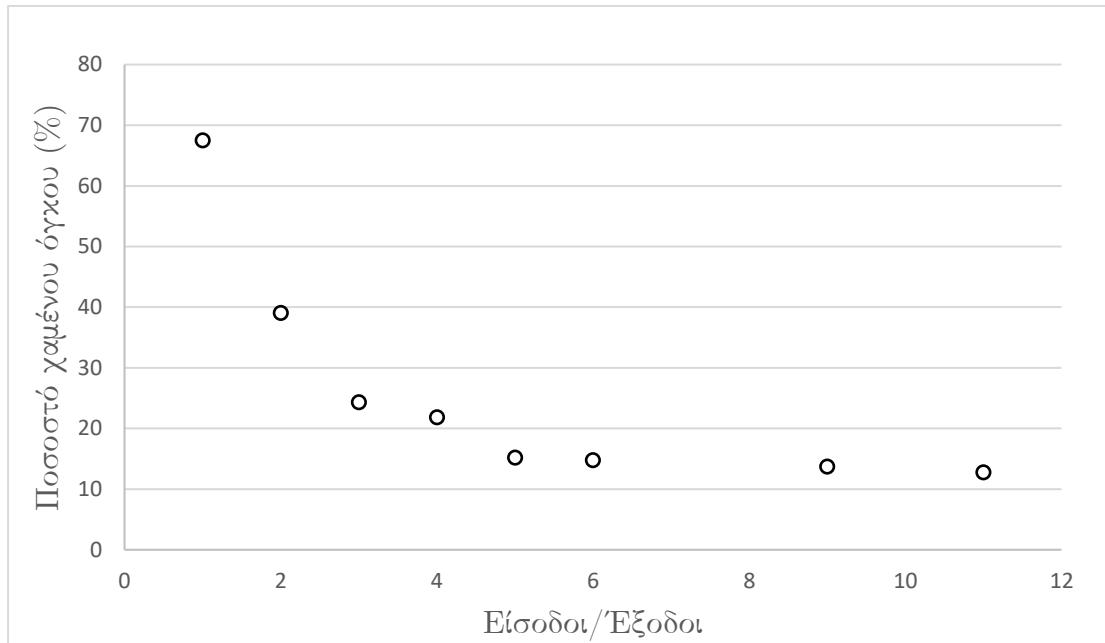
Μέσω των μεγεθών που προσδιορίζουν τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας ($t_{elec-diff}$, $t_{bulk-diff}$, $t_{bulk-adv}$ και των αδιάστατων αριθμών Peclet, πρώτο και δεύτερο αριθμό Damköhler) αποκτούμε μία σαφή εικόνα για το ποιος μηχανισμός μεταφοράς έχει μεγαλύτερη ισχύ στην μεταφορά ιόντων προς τα ηλεκτρόδια για ένα δεδομένο σύστημα χωρητικού απιονισμού. Τα μεγέθη αυτά μπορούν να αποτελέσουν κατευθυντήριες γραμμές για μελέτη πάνω στα υλικά ηλεκτροδίων και συγκεκριμένα στην βελτιστοποίηση του πορώδους τους για κάθε εφαρμογή. Ιδανικά ο στόχος είναι η δημιουργία υλικών ηλεκτροδίων που συνδυάζουν μεγάλο αριθμό μικροπόρων για ακινητοποίηση των ιόντων με ένα έξυπνα διαμορφωμένο δίκτυο μεσοπόρων που αποτελούν τους αγωγούς μεταφοράς των ιόντων.

Με την χρήση της εφαρμογής COMSOL Multiphysics® 5.5 και των σχεδιαστικών δυνατοτήτων που αυτή παρέχει εξετάσαμε τα ρεολογικά χαρακτηριστικά κελιών χωρητικού απιονισμού. Συγκεκριμένα, ορίστηκαν οι περιοχές όπου αναπτύσσονται ταχύτητες $u_{fluid} \leq 5\%u_{max}$ ως μη ενεργό όγκο καθώς στις περιοχές αυτές το νερό προς αφαλάτωση μπορεί να θεωρηθεί στατικό καταλαμβάνοντας μέρος του ενεργού όγκου του κελιού, μειώνοντας επομένως την αποδοτικότητά του. Μέσω προσομοιώσεων σε διαφορετικούς ρυθμούς παροχής μπορεί εύκολα να εξάχθει το βέλτιστο σημείο λειτουργίας ενός κελιού συγκεκριμένης αρχιτεκτονικής, αναφορικά με την παροχή που θα επιλεγεί για να επιτευχθεί η εκμετάλλευση του μεγαλύτερου δυνατού ενεργού όγκου, που στην περίπτωση του πρότυπου κελιού που εξετάσαμε ανέρχεται στο 32,5% για παροχή 100 mL/min. Το ποσοστό αυτό προέκυψε λόγω του υψηλού πλατό που επιλέξαμε να χαρακτηρίσει το όριο εκμετάλλευσης του όγκου του κελιού ως το 5% της μέγιστης ταχύτητας του ρευστού. Η μέθοδος αυτή επιτρέπει τον υπολογισμό του μεγέθους του συστήματος χωρητικού απιονισμού για την παραγωγή συγκεκριμένης ποσότητας αφαλατωμένου νερού με ταυτόχρονη εξασφάλιση λειτουργίας του στο βέλτιστο σημείο.



Διάγραμμα 21: Ποσοστό ενεργού όγκου συναρτήσει του ρυθμού παροχής για πρότυπο κελί CDI για πλήθος προσομοιώσεων λειτουργίας υπό διαφορετικές παροχές (οι δείκτες αποτελούν τα σημεία μοντελοποίησης ενώ η εννιαία γραμμή δεικνύει την τάση μεταβολής τους ενεργού όγκου του κελιού).

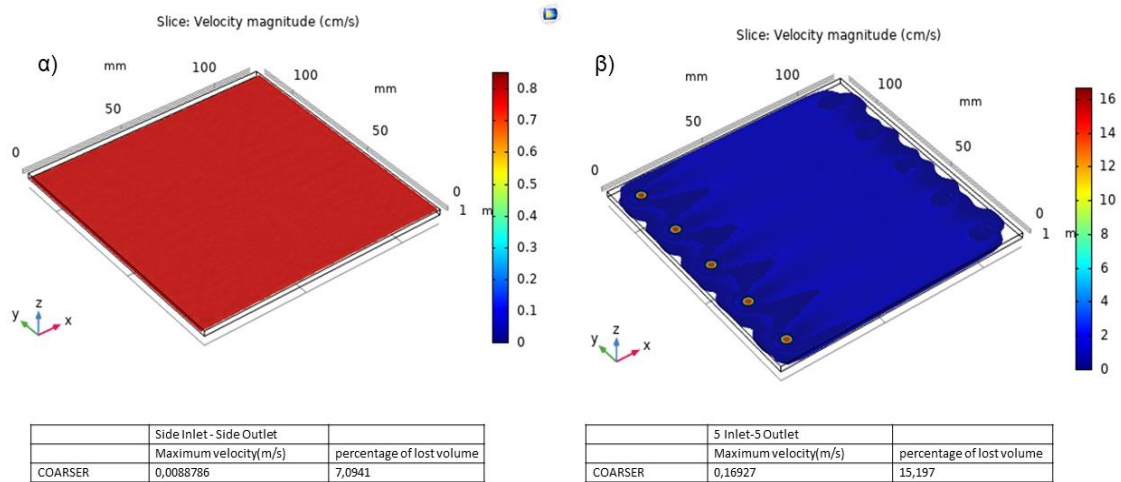
Μεγάλης σημασίας στο ποσοστό του ενεργού όγκου ενός κελιού χωρητικού απιονισμού είναι και η αρχιτεκτονική του. Σημαντική επίδραση στον ενεργό όγκο του κελιού CDI παρουσιάζει και ο αριθμός των οπών εισόδου και εξόδου και η χωροταξία τους. Γενικά η βέλτιστη χωροταξία των οπών εισόδου βρέθηκε να είναι η τοποθέτησή τους στην αρχή κατά μήκος της μίας πλευράς και των οπών εξόδου αντιδιαμετρικά τους στην αντίθετη πλευρά.



Διάγραμμα 22: Ποσοστό χαμένου όγκου για διαφορετικές αρχιτεκτονικές κελιών CDI σε παροχή 100 mL/min συναρτήσει του αριθμού εισόδων/εξόδων.

Με την αύξηση του αριθμού εισόδων/εξόδων των κελιών παρουσιάζεται κατακόρυφη αύξηση του ενεργού όγκου μέχρι την προσθήκη πέντε οπών εισόδου/εξόδου (όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 22) όπου επιτεύχθηκε ενεργός όγκος 84,803% του συνολικού όγκου του κελιού. Μετά την προσθήκη πέντε εισόδων/εξόδων διαπιστώνεται ένα πλατό στην ελάττωση του ποσοστού απώλειας ενεργού όγκου. Συγκεκριμένα η προσθήκη επιπλέον εισόδων/εξόδων τείνουν σε μείωση του χαμένου ενεργού όγκου κάτω του 1% για κάθε επιπλέον προσθήκη. Η ελάχιστη απώλεια ενεργού όγκου που επιτεύχθει μέσω των προσομοιώσεων ανέρχεται στο 7,1% στην περίπτωση όπου ως είσοδος ορίστηκε ολόκληρη η μία πλάγια πλευρά του κελιού και ως έξοδος η αντιδιαμετρική της με τον ενεργό όγκο του κελιού να ανέρχεται στο 92,9% του συνολικού όγκου. Συνεπώς, ο σχεδιασμός κελιών χωρητικού απιονισμού με μία πιο ελεύθερη ροή εισόδου και εξόδου (π.χ. με αύξηση του αριθμού εισόδων/εξόδων επί του κελιού) οδηγεί σε βελτίωση της κατανομής της ταχύτητας και επίτευξη μίας πιο στρωτής ροής εντός του κελιού με αποτέλεσμα την εκμετάλλευση του μεγαλύτερου δυνατού όγκου του.

Αξιολόγηση απόδοσης διάταξης χωρητικού απιονισμού και προοπτικές κλιμάκωσης για βιομηχανική εφαρμογή



Διάγραμμα 23: α) Απεικόνιση ενεργού όγκου και εύρους ταχυτήτων ροής κελιού με είσοδο την μία πλευρά και έξοδο την αντιδιαμετρική. και β) κελιού με πέντε εισόδους στην μία πλευρά και πέντε εξόδους στην αντιδιαμετρική.

Προκειμένου να αναπτυχθεί ένα βελτιστοποιημένο και οικονομικά προσβάσιμο κελί χωρητικού απιονισμού είναι σημαντικό να μπορούν να προσδιοριστούν οι κύριες παράμετροι που επιδρούν στην ηλεκτροχημική διαδικασία διαχωρισμού. Η έννοια του «βελτιστοποιημένου» επηρεάζεται τόσο από τον σχεδιασμό όσο και από τις παραμέτρους λειτουργίας που στον χωρητικό απιονισμό μπορεί να εκφραστεί με τα μεγέθη Ικανότητα προσρόφησης άλατος (SAC), Μέσος ρυθμός προσρόφησης άλατος (ASAR), Αποδοτικότητα φορτίου (Λ) και Ειδικό φορτίο (Q). Για την κάλυψη της ανάγκης προσδιορισμού αυτών των μεγεθών δημιουργήθηκε στο πλαίσιο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας ένα πρόγραμμα υπολογισμού αυτών, προκειμένου να καταστεί ευκολότερη η σύγκριση απόδοσης κελιών CDI, υπό διαφορετικούς σχεδιασμούς και συνθήκες λειτουργίας. Το πρόγραμμα συντάχθηκε στην ανοιχτή γλώσσα προγραμματισμού Python με χρήση των έτοιμων βιβλιοθηκών `scipy`, `numpy`. Η συγκεκριμένη εφαρμογή επιτρέπει τον χρήστη να εκτελέσει έναν αυτοματοποιημένο υπολογισμό μέσω Python των μεγεθών αξιολόγησης μέσω της χρήσης των παραμέτρων (metrics), Ικανότητα προσρόφησης άλατος (SAC), Μέσος ρυθμός προσρόφησης άλατος (ASAR), Αποδοτικότητα φορτίου (Λ) και Ειδικό φορτίο (Q) αντλούμενα από πειραματικά δεδομένα υπό μορφή υπολογιστικών φύλλων. Η συγκεκριμένη εφαρμογή, το σύνολο εντολών της οποίας παρατίθεται στο Παράρτημα, αποδείχθηκε λειτουργική και ακριβής τόσο για μεμονωμένο όσο και για πολλαπλούς κύκλους λειτουργίας και μπορεί να αποτελέσει ένα εύχρηστο εργαλείο αξιολόγησης απόδοσης κελιών χωρητικού απιονισμού χωρίς την χρονικά και οικονομικά δαπανηρή επανάληψη του πειράματος.

Εν κατακλείδι, ο χωρητικός απιονισμός αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη τεχνολογία με υψηλή ενεργειακή απόδοση με ευρεία γκάμα εφαρμογών που μπορεί να δώσει οικονομικά προσβάσιμες λύσεις και να αντικαταστήσει παλαιότερες δαπανηρές και περιβαλλοντικά μη φιλικές μεθόδους επιλεκτικής απομάκρυνσης ιόντων από ροές. Παρόλα αυτά ο χωρητικός απιονισμός απαιτεί περαιτέρω μελέτη για την πλήρη κατανόηση των μηχανισμών που τον διέπουν και την διεξαγωγή ρεαλιστικών δοκιμών λειτουργίας μεγάλης διάρκειας και κλίμακας για να καταστεί ως μία ώριμη και σταθερή τεχνολογία που θα εδραιωθεί εμπορικά.

Παράρτημα

Πρόγραμμα εντολών για δύο κύκλους λειτουργίας κελιού χωρητικού απιονισμού.

```
#!/usr/bin/env python
# coding: utf-8

# # Lib Imports
import scipy.integrate as integrate
import numpy
from openpyxl import load_workbook

# # Data Entry
t_charge = 20          # Χρόνος προσφοράσης [min]
elec_mass = 19.17     # Μάζα ηλεκτροδίων [g]
current = 1           # Ρεύμα [A]

# molarity for NaCl
molarity = 58.44
faraday = 96.485

# Assign spreadsheet filename to `file`
file = 'Desktop\\AB_Thesis_CDI_Data_SAC_Λ_ASAR.xlsx'

# Load spreadsheet
excel_fl = load_workbook(file)

# Note down the coordinates of starting and ending absorption
cycles
cycle1_s = 'L6'
cycle1_e = 'L46'
cycle2_s = 'L57'
cycle2_e = 'L96'

# Initialize some arrays to fill with the values of concentration
cycle1_values = []
cycle2_values = []
flrate_values = []
current_values = []

# Fill the arrays with the excel values
wrksheet_no = 0
for sheet in excel_fl:
    # Παραλείπουμε την πρώτη καρτέλα - worksheet
    if wrksheet_no == 0:
        wrksheet_no += 1
        continue
    elif wrksheet_no == 4:
        cycle1_e = 'L26'
        cycle2_s = 'L32'
        cycle2_e = 'L51'
    else:
        cycle1_e = 'L46'
        cycle2_s = 'L57'
        cycle2_e = 'L96'

    print("Adding data of worksheet: ", sheet.title)

    cycle1_values.append(sheet[cycle1_s : cycle1_e])
    cycle2_values.append(sheet[cycle2_s : cycle2_e])
```

Αξιολόγηση απόδοσης διάταξης χωρητικού απιονισμού και προοπτικές κλιμάκωσης για βιομηχανική εφαρμογή

```
flrate_values.append(sheet['D4'].value)
# TODO current_values.append(sheet[])

wrksheet_no += 1

# Create a new array clean of the extra data (fe column numbers)
cleanvalues = []

# A function to calculate all final values
def print_factors(wrk_sheet, cleanvalues):

    # Τραπεζοειδής
    if (wrk_sheet == 3):
        difx = 1
    else:
        difx = 0.5

    trapezoid = numpy.trapz(cleanvalues, dx = difx)
    print("Trapezoid Worksheet", wrk_sheet, ":\t", trapezoid)

    # # NUMERATOR / ΑΠΙΟΜΗΤΗΣ
    ginomeno = flrate_values[wrk_sheet] * trapezoid

    # # Salt Adsorption Capacity (SAC)
    salt_abs = ginomeno / elec_mass
    print("Salt Adsorption Capacity:\t", salt_abs)

    # # Charge Efficiency (Λ)
    charge_effic = (faraday * ginomeno) / (molarity * 1200)
    print("Charge Efficiency:\t\t", charge_effic)

    # # Average salt adsorption rate (ASAR)
    aver_sar = salt_abs / t_charge
    print("Average Salt Adsorption Rate:\t", aver_sar)

    # # Specific charge (Q)
    spec_charge = 1*1200 / elec_mass
    print("Specific Charge:\t\t", spec_charge)
    print("\n#####*****\n")

for i in range(8):
    for data in cycle1_values[i]:
        cleanvalues.append(data[0].value / 1.99)

    print_factors(i, cleanvalues)
    cleanvalues = [] # Reset the array to load values from the
next worksheet

    for data in cycle2_values[i]:
        cleanvalues.append(data[0].value / 1.99)

    print_factors(i, cleanvalues)
    cleanvalues = [] # Reset the array to load values from the
next worksheet
```


Πρόγραμμα εντολών για δέκα κύκλους λειτουργίας κελιού χωρητικού απιονισμού.

```
#!/usr/bin/env python
# coding: utf-8

# # Lib Imports
import scipy.integrate as integrate
import numpy
from openpyxl import load_workbook

# # Data Entry
t_charge = 20          # Χρόνος προσφοράς [min]
elec_mass = 19.17     # Μάζα ηλεκτροδίων [g]
current = 1           # Ρεύμα [A]

# molarity for NaCl
molarity = 58.44
faraday = 96485

# Assign spreadsheet filename to `file`
file = 'Desktop\\AB_Thesis_CDI_Data_SAC_Λ_ASAR.xlsx'

# Load spreadsheet
excel_fl = load_workbook(file)

# Note down the coordinates of starting and ending absorption
cycles
cycle1_s = 'L6'
cycle1_e = 'L26'
cycle2_s = 'L32'
cycle2_e = 'L51'
cycle3_s = 'L57'
cycle3_e = 'L76'
cycle4_s = 'L82'
cycle4_e = 'L101'
cycle5_s = 'L107'
cycle5_e = 'L126'
cycle6_s = 'L132'
cycle6_e = 'L151'
cycle7_s = 'L157'
cycle7_e = 'L176'
cycle8_s = 'L182'
cycle8_e = 'L201'
cycle9_s = 'L207'
cycle9_e = 'L226'
cycle10_s = 'L232'
cycle10_e = 'L251'

# Initialize some arrays to fill with the values of concentration
cycle1_values = []
cycle2_values = []
cycle3_values = []
cycle4_values = []
cycle5_values = []
cycle6_values = []
cycle7_values = []
cycle8_values = []
cycle9_values = []
cycle10_values = []
flrate_values = []
current_values = []
```

Αξιολόγηση απόδοσης διάταξης χωρητικού απιονισμού και προοπτικές κλιμάκωσης για βιομηχανική εφαρμογή

```
# Fill the arrays with the excel values
wrksheet_no = 0

for sheet in excel_fl:

    cycle1_values.append(sheet[cycle1_s : cycle1_e])
    cycle2_values.append(sheet[cycle2_s : cycle2_e])
    cycle3_values.append(sheet[cycle3_s : cycle3_e])
    cycle4_values.append(sheet[cycle4_s : cycle4_e])
    cycle5_values.append(sheet[cycle5_s : cycle5_e])
    cycle6_values.append(sheet[cycle6_s : cycle6_e])
    cycle7_values.append(sheet[cycle7_s : cycle7_e])
    cycle8_values.append(sheet[cycle8_s : cycle8_e])
    cycle9_values.append(sheet[cycle9_s : cycle9_e])
    cycle10_values.append(sheet[cycle10_s : cycle10_e])
    flrate_values.append(sheet['D4'].value)

# TODO current_values.append(sheet[])

# Create a new array clean of the extra data (fe column numbers)
cleanvalues = []

sac_values = []
ce_values = []
asar_values = []
sc_values = []

# A function to calculate all final values
def print_factors(wrk_sheet, cleanvalues):

    # Τραπεζοειδές

    difx = 1

    trapezoid = numpy.trapz(cleanvalues, dx = difx)
    print("Trapezoid Worksheet", wrk_sheet, ":\t\t", trapezoid)

    # # NUMERATOR / ΑΠΙΟΜΗΤΗΣ
    ginomeno = flrate_values[wrk_sheet] * trapezoid

    # # Salt Adsorption Capacity (SAC)
    salt_abs = ginomeno / elec_mass
    print("Salt Adsorption Capacity:\t", salt_abs)
    sac_values.append(salt_abs)

    # # Charge Efficiency (Λ)
    charge_effic = (faraday * pow(10,-3) * ginomeno) / (molarity *
1200)
    print("Charge Efficiency:\t\t", charge_effic)
    ce_values.append(charge_effic)

    # # Average salt adsorption rate (ASAR)
    aver_sar = salt_abs / t_charge
    print("Average Salt Adsorption Rate:\t", aver_sar)
    asar_values.append(aver_sar)

    # # Specific charge (Q)
    spec_charge = 1*1200 / elec_mass
    print("Specific Charge:\t\t", spec_charge)
    sc_values.append(spec_charge)
```

Αξιολόγηση απόδοσης διάταξης χωρητικού απιονισμού και προοπτικές κλιμάκωσης για βιομηχανική εφαρμογή

```
print("\n#####*****#####\n")

for i in range(1):

    for data in cycle1_values[i]:
        cleanvalues.append(data[0].value / 1.99)

    print_factors(i, cleanvalues)
    cleanvalues = [] # Reset the array to load values from the
next worksheet

    for data in cycle2_values[i]:
        cleanvalues.append(data[0].value / 1.99)

    print_factors(i, cleanvalues)
    cleanvalues = [] # Reset the array to load values from the
next worksheet

    for data in cycle3_values[i]:
        cleanvalues.append(data[0].value / 1.99)

    print_factors(i, cleanvalues)
    cleanvalues = [] # Reset the array to load values from the
next worksheet

    for data in cycle4_values[i]:
        cleanvalues.append(data[0].value / 1.99)

    print_factors(i, cleanvalues)
    cleanvalues = [] # Reset the array to load values from the
next worksheet

    for data in cycle5_values[i]:
        cleanvalues.append(data[0].value / 1.99)

    print_factors(i, cleanvalues)
    cleanvalues = [] # Reset the array to load values from the
next worksheet

    for data in cycle6_values[i]:
        cleanvalues.append(data[0].value / 1.99)

    print_factors(i, cleanvalues)
    cleanvalues = [] # Reset the array to load values from the
next worksheet

    for data in cycle7_values[i]:
        cleanvalues.append(data[0].value / 1.99)

    print_factors(i, cleanvalues)
    cleanvalues = [] # Reset the array to load values from the
next worksheet

    for data in cycle8_values[i]:
        cleanvalues.append(data[0].value / 1.99)

    print_factors(i, cleanvalues)
    cleanvalues = [] # Reset the array to load values from the
next worksheet

    for data in cycle9_values[i]:
```

Αξιολόγηση απόδοσης διάταξης χωρητικού απιονισμού και προοπτικές κλιμάκωσης για βιομηχανική εφαρμογή

```
cleanvalues.append(data[0].value / 1.99)

print_factors(i, cleanvalues)
cleanvalues = [] # Reset the array to load values from the
next worksheet

for data in cycle10_values[i]:
    cleanvalues.append(data[0].value / 1.99)

print_factors(i, cleanvalues)
cleanvalues = [] # Reset the array to load values from the
next worksheet

print("AVG Salt Absorption Capacity:\t",
numpy.average(sac_values))
print("AVG Charge Efficiency:\t\t", numpy.average(ce_values))
print("AVG Salt Absorption Rate:\t", numpy.average(asar_values))
print("AVG Specific Charge:\t\t", numpy.average(sc_values))
```

Βιβλιογραφία

1. *Sustainable Development Goals*. FORCE, IWA TASK, 2020.
2. *Seawater desalination : conventional and renewable energy*. Cipollina, A. 2009.
3. *Making every drop count*. T. Buerkle. 2007.
4. (UNICEF), World Health Organization (WHO) and the United Nations Children’s Fund. *Progress on Drinking Water Sanitation and Hygiene: 2017 update and SDG baselines*. 2017.
5. *Comprehensive Assessment of the Freshwater Resources of the World*. s.l. : World Meteorological Organization, 1997.
6. *Water and nonwater-related challenges of achieving global sanitation coverage*. L.M. Fry, J.R. Mihelcic, D.W.Watkins. 2008, Environ. Sci. Technol. , Τόμ. 42, σσ. 4298–4304.
7. *Water and sanitation in developing countries: including health in the equation*. M.A. Montgomery, M. Elimelech. 2007, Environmental Science & Technology, Τόμ. 41, σσ. 17-24.
8. *Five Years after the Earth Summit*. Development, Health and Environment in Sustainable. 1997, σσ. 54-55.
9. *Water, the Universal Solvent*. USGS, 2017.
10. *Water Use in the United States*. National Atlas.gov, 2009.
11. *Science and technology for water purification in the coming decades*. M.A. Shannon, P.W. Bohn, M. Elimelech, J.G. Georgiadis, B.J. Marinas, A.M., Mayes. 2008, Nature, σσ. 301-310.
12. *Key Physical Variables in the Ocean: Temperature, Salinity, and Density*. R., Pawlowicz. 2013, Nature Education Knowledge, σσ.542.
13. https://en.wikipedia.org/wiki/Salinity#/media/File:Water_salinity_diagram.png, (20/11/21).
14. Zhuo Chen a, Guangxue Wub, Yinhu Wua, Qianyuan Wub, Qi Shi a,b, Huu Hao Ngo c,. *Water Eco-Nexus Cycle System (WaterEcoNet) as a key solution for water*. Water Cycle. 2011, σσ. 231.
15. Shannon, M.A., P.W. Bohn, M. Elimelech, J.G. Georgiadis, B.J. Marinas, and A.M. Mayes. *Science and technology for water purification in the coming decades*. 2008, Nature, σσ. 452, 301.
16. R. Semiat. *Energy Issues in Desalination Processes*. Environmental Science & Technology. 2008.
17. *Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization*. S. Porada, R. Zhao, A. van der Wal, V. Presser, P.M. Biesheuvel. Progress in Materials Science , 2013, ELSEVIER, σσ. 250-283.

18. *Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: will it compete?* Anderson MA, Cudero AL, Palma J. 2010, *Electrochim Acta*, σσ. 311-318.
20. *Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete?* Anderson, M.A., A.L. Cudero, and J. Palma. 2010, *Electrochimica Acta*, σσ.502-509.
21. *What Is Distilled Water?* Dhar Michael. 2013. *LiveScience Contributor*.
22. *Entropy Generation of Desalination Powered by Variable Temperature Waste Heat.* Warsinger, David M. 2015, *Entropy*, σσ. 7530-7566.
23. https://en.wikipedia.org/wiki/Multi-stage_flash_distillation, (3/2/21).
24. *Desalination brine disposal methods and treatment technologies - A review.* Panagopoulos, Argyris, Haralambous, Katherine-Joanne, Loizidou, Maria. 2019, *Science of the Total Environment*.2016, *Desalination*, σσ.4302-4319.
25. *Process simulation and techno-economic assessment of a zero liquid discharge/multi-effect desalination/thermal vapor compression (ZLD/MED/TVC) system.* 2019, *International Journal of Energy Research*, σσ.552–557.
26. https://en.wikipedia.org/wiki/Multiple-effect_distillation, (3/2/21).
27. *Energy efficiency of batch and semi-batch (CCRO) reverse osmosis desalination.* Warsinger, David M., Tow, Emily W., Nayar, Kishor G., Maswadeh, Laith A., Lienhard V, John H. 2016, *Water Research*, σσ. 272–282.
28. *State-of-the-art of reverse osmosis desalination.* Fritzmann, C., J. Löwenberg, T. Wintgens, and T. Melin. 2007, *Desalination*, σσ.4135–4137.
29. *Energy consumption and membrane replacement cost for seawater RO desalination plants.* Avlonitis, S.A., K. Kouroumbas, N. Vlachakis. 2003, *Desalination*, σσ.413–417.
30. *Usefulness of reverse osmosis in the treatment of condensates arising from the concentration of distillery vinasses.* Couallier, E.M., Ruiz, B.S., Lameloise MLDecloux. 2006, *Desalination*, σσ. 196, 306–317.
31. *Biological Thermodynamics.* Haynie, Donald T. 2001, *Cambridge University Press.*, σσ. 130–136.
32. *Statkraft to build the world's first prototype osmotic power plant.* Dhar Michael. 2007.
33. *Recent developments in reverse osmosis desalination membranes.* D. Li, H. Wang. 2010, *JMCh*, σσ. 4551–4566.
34. *A review of reverse osmosis membrane materials for desalination—Development to date and future potential.* Kah Peng Lee, Tom C. Arnot, Davide Mattia. 2011, *Journal of Membrane Science.*, σσ. 1-22.

36. *The future of sea water desalination: Energy, technology and the environment.* Menachem E., Williams A.P., 2011, *Science*, σσ. 333, 712–717.
37. *A comprehensive review of energy consumption of seawater reverse osmosis desalination plants.* Jungbin, K., 2019, *Appl. Energy*, σ. 254.
38. *Performance evaluation of BWRO desalination plant — A case study.* Arras, W., N. Ghaffour, A. Hamou. 2009, *Desalination*, σσ. 235, 170.
39. *Various cell architectures of capacitive deionization:Recent advances and future trends.* Wangwang, T., 2019, *Water Res*, σσ. 150, 225–251.
40. *Towards ElectrochemicalWater Desalination Towards ElectrochemicalWater Desalination Membrane Capacitive Deionization and Flow Capacitive Deionization.* Gbenro Folaranmi, Mikhael Bechelany, Philippe Sstat, Marc Cretin and Francois Zaviska. 2020, *MDPI* σσ. 180-185.
41. *Technologies for boron removal.* Xu, Y., Jiang, J.-Q. 2008, *Ind. Eng. Chem. Res.*, σσ. 47, 16–24.
43. *Water desalination via capacitive deionization:what is it and what can we expect from it?* M. E. Suss, S. Porada, X. Sun, P. M. Biesheuvel, J. Yoonf, V. Presser. 2015, *Energy Environ. Sci*, σσ. 3235-3250.
44. *Demineralization by electrodialysis.* Wilson, J.R., 1960, s.l. : Butterworths Scientific Publications.
45. *A hydrodynamic theory of desalination by electrodialysis.* . Sonin, A.A. , R.F. Probststein. 1968, *Desalination*, σσ. 5, 293.
46. *Electrodialysis desalination for water and wastewater: A review.* Sajjad Al-Amshaweea, Mohd Yusri Bin Mohd Yunusa, Abdul Aziz Mohd Azoddeina, David Geraint Hassell, Ihsan Habib Dakhild, Hassimi Abu Hasane. 2020, *Chemical Engineering Journal*, σσ. 3-5.
47. *Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment.* Radjenovic, J. 2008, *Water Res.*, σσ. 42, σσ.3601–3610.
48. *Sustainability assessment of electrodialysis powered by photovoltaic solar energy for freshwater production.* Fernandez-gonzalez, C., Ibañez, R., Irabien, A. 2015, *Renew. Sustain. Energy Rev*, σσ. 47, 604–615.
49. *Justification for community-scale photovoltaic-powered electrodialysis desalination systems for inland rural villages in India.* Wright, N.C. και Winter A.G. 2014, *Desalination*, σσ. 352, 82–91.
50. *ED fed by a PV unit: A reliable, flexible, and sustainable integration.* Círez F. 2013, *Desalin. Water Treat.*, σσ. 51, 673–685.
51. *Cost electrodialytic seawater desalination.* Turek, M. 2013, *Desalination*, σσ. 371–376.

52. *Electrosorption of inorganic salts from aqueous solution using carbon aerogels.* Christopher J Gabelich, Tri D Tran, I H Mel Suffet. 2002, *Environ. Sci. Technol.* , σσ. 3010-3019.
53. *Desalination via a new membrane capacitive deionization process utilizing flow-electrodes.* Sung-il Jeon, Hong-ran Park, Jeong-gu Yeo, SeungCheol Yang, Churl Hee Cho, Moon Hee Han, Dong Kook Kim. 2013, *Energy Environ. Sci.*, σσ. 1471–1475.
54. *Desalination performance of a carbon-based composite electrode.* Jae-Bong Leea, Kwang-Kyu, Parka Seok-Won Yoona Pill-Yang Parka Kyoug-IlParka Chi-WooLee. 2009, *Elsevier*, σσ. 155-161.
55. *Capacitive desalination with flow-through electrodes.* Matthew E. Suss, Theodore F. Baumann, William L. Bourcier, Christopher M. Spadaccini, Klint A. Rose, Juan G. Santiago and Michael Stadermann. 2012, *Energy Environ. Sci.*, σσ. 9511–9519.
56. *Hierarchical activated carbon nanofiber webs with tuned structure fabricated by electrospinning for capacitive deionization.* G. Wang, Q. Dong, Z. Ling, C. Pan, C. Yu and J. Qiu. 2012, *Journal of Mater. Chem.*, σσ. 21819–21823.
57. *Using activated carbon electrode in electrosorptive deionisation of brackish water.* L Zou, G Morris, D Qi. 2008, *Elsevier*, σσ. 6231-6233.
58. *Energy consumption and constant current operation in membrane capacitive deionization.* R. Zhao, P. M. Biesheuvel and A. Van der Wal. 2012, *Energy Environ. Sci.*, σσ. 2134-2136.
59. *Electrochemical demineralization of water with porous electrodes of large surface area.* Blair JW, Murphy GW. *Saline*. 1960, *Saline water conversion*. American Chemical Society.
60. *Studies on electrochemistry of carbon and chemically modified carbon surfaces.* . Arnold BB, Murphy GW. 1961, *J Phys Chem*.
61. *The mechanism of demineralization at carbon electrodes.* Evans S, Hamilton WS. 1966, *J Electrochem Soc*.
62. *Electrochemically controlled ion exchange.* Evans S, Accomazzo MA, Accomazzo JE. 1969, *J Electrochem Soc*.
63. *Mathematical theory of electrochemical demineralization in flowing systems.* Murphy GW, Caudle DD. *Electrochim Acta*. 1967, *Electrochim Acta*.
64. *Activated carbon used as electrodes in electrochemical demineralization of saline water.* Murphy GW, Cooper JL, Hunter JA. 1969, *Washington: U.S. Dept. of the Interior*.
65. *Filed operation of a 20 gallons per day pilot plant unit for electrochemical desalination of brackish water.* Reid GW, Townsend FM, Stevens AM. 1968, *Washington: U.S. Dept. of the Interior*.

66. *The electrosorb process for desalting water.* Johnson AM, Venolia AW, Wilbourne RG, Newman J, Wong CM, Gilliam WS, 1970, Washington: U.S. Dept. of the Interior.
67. *The electrical double layer of high surface porous carbon electrode.* Soffer A, Folman M. 1972, *Electroanal Chem Interfacial Electrochem.*
68. *Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment – past, present and future (a review).* Y., Oren. 2008, *Desalination*, , σσ. 10–29.
69. *Electrochemical parametric pumping.* Oren Y, Soffer A. 1978, *Electrochem Soc.*
70. *Capacitive deionization of NaCl and NaNO₃ solutions with carbon aerogel electrodes.* Farmer JC, Fix DV, Mack GV, Pekala RW, Poco JF. 1996, *Electrochem Soc*, σσ. 154.
71. *Performance of activated carbon coated graphite bipolar electrodes on capacitive deionization method for salinity reduction.* D. Atoufi, Hossein Hasheminejad, Hasti Lampert, David J. 2020, *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, σσ. 99.
72. *Faradaic reactions in capacitive deionization (CDI)-problems and possibilities: a review.* C. Zhang, D. He, J. Ma, W. Tang, T.D. Waite. 2017, *Water Res.*, σσ. 314-330.
73. *Single-walled carbon nanotubes and polyaniline composites for capacitive deionization.* Yan C, Zou L, Short R. 2012, *Desalination*, σσ. 125-129.
74. *High performance ordered mesoporous carbon/carbon nanotube composite electrodes for capacitive deionization.* Peng Z, Zhang D, Shi L, Yan T. 2012, *Mater Chem* 2012;22:6603–12, Τόμ. 22, σσ. 6603-6612.
75. *Carbon electrodes for capacitive deionization.* Huang, Z.H., Yang, Z., Kang, F., Inagaki, M. 2017, *Mater. Chem. A.*, σσ. 470-496.
76. *Review on carbon-based composite materials for capacitive deionization.* Liu, Y., Nie, C., Liu, X., Xu, X., Sun, Z., Pan, L. 2015, *RSV Adv*, σσ. 15205-15225.
77. *Capacitive deionization characteristics of nanostructured carbon aerogel electrodes synthesized via ambient drying.* Jung, H.H., Hwang, S.W., Hyun, S.H., Lee, K.H., Kim, G.T. 2007, *Desalination*, σσ. 377-385.
78. *Kinetic and isotherm studies on the electrosorption of NaCl from aqueous solutions by activated carbon electrodes.* Chen Z., Song C., Sun X., Guo H., Zhu G. 2011, *Desalination* , σσ. 239-243.
79. *Hollow carbon nano fibers as an effective electrode for brackish water desalination using the capacitive deionization process.* El-Deen A.G., Barakat N.A.M., Khalil K.A., Kim H.Y. 2014, *New J. Chem.*, σσ. 198-205.
80. *Complementary surface charge for enhanced capacitive deionization.* . Gao X., Porada S., Omosebi A., Liu K.L., Biesheuvel P.M., Landon J. 2016, *Water Res.*, σσ. 272-282.

81. Ordered mesoporous carbons synthesized by a modified solegel process for electrosorptive removal of sodium chloride. Li L., Zou L., Song H., Morris G. 2009, *Carbon*, σσ. 775-781.
82. Enhanced capacitive deionization of lead ions using air-plasma treated carbon nanotube electrode. . Yang L., Shi Z., Yang W. 2014, *Surf. Coating. Technol.*, σσ. 122-127.
83. Separation and recovery of heavy metal ions and salt ions from wastewater by 3D graphene-based asymmetric electrodes via capacitive deionization. . Liu P., Yan T., Zhang J., Shi L., Zhang D. 2017, *Mater. Chem. A.*, σσ. 14748-14757.
84. A comprehensive review on recently developed carbon based nanocomposites for capacitive deionization: from theory to practice. Oladunni J., Zain J.H., Hai A., Banat F., Bharath G., Alhseinat E. 2018, *Separ. Purif. Technol.*, σσ. 291-320.
85. A comprehensive review on recently developed carbon based nanocomposites for capacitive deionization: from theory to practice. Oladunni J., Zain J.H., Hai A., Banat F., Bharath G., Alhseinat E. 2018, *Separ. Purif. Technol.*, σσ. 291-320.
86. TiO₂ solegel spray method for carbon electrode electrode to enhance desalination efficiency of capacitive deionization. Kim C., Lee J., Kim S., Yoon J. 2014, *Desalination*, σσ. 70-74.
87. Pseudocapacitive coating for effective capacitive deionization. Li M., Park H.G. 2018, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, σσ. 2442-2450.
88. Brackish water desalination by capacitive deionization using zinc oxide micro/nanostructures grafted on activated carbon cloth electrodes. Myint M.T.Z., Al-Harathi S.H., Dutta J. 2014, *Desalination*, σσ. 236-242.
89. Three-dimensional graphene/metal oxide nanoparticle hybrids for high performance capacitive deionization of saline water. Yin H., Zhao S., Wan J., Tang H., Chang L., He L., Zhao H., Gao Y., Tang Z. 2013, *Adv. Mater.*, σσ. 6270-6276.
90. Graphene/SnO₂ nanocomposite as an effective electrode material for saline water desalination using capacitive deionization. . El-Deen A.G., Barakat N.A.M., Khalil K.A., Motlak M., Kim H.Y. 2014, *Ceram. Int.*, σσ. 14627-14634.
91. Enhanced desalination performance of capacitive deionization using zirconium oxide nanoparticles-doped graphene oxide as a novel and effective electrode. Yasin A.S., Mohamed H.O., Mohamed I.M.A., Mousa H.M., Barakat N.A.M. 2016, *Separ. Purif. Technol.*, σσ. 34-43.
92. Hydrothermally synthesized graphene and Fe₃O₄ nanocomposites for high performance capacitive deionization. Li H., Leong Z.Y., Shi W., Zhang J., Chen T., Yang H.Y. 2016, *RSC Adv.*, σσ. 11967-11972.
93. Resin-enhanced rolling activated carbon electrode for efficient capacitive deionization. Li N., An J., Wang X., Wang H., Lu L., Ren Z.J. 2017, *Desalination*, σσ. 20-28.

94. *Application of a multiwalled nanotube-chitosan composite as an electrode in the electrosorption process for water purification.* 146, 113e120. Ma C.Y., Huang S.C., Chou P.H., Den W., Hou C.H. 2016, *Chemosphere*, σσ. 113-120.
95. *N, P, S co-doped hollow carbon polyhedra derived from MOF-based core-shell nanocomposites for capacitive deionization.* Zhang J., Fang J., Han J., Yan T., Shi L., Zhang, D. 2018, *Mater. Chem. A.*, σσ. 15245-15252.
96. *Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization.* Porada S., Zhao R., van der Wal A., Presser V., Biesheuvel P.M. 2013, *Prog. Mater. Sci.*, σσ. 1388-1442.
97. *Poly(arylene ether sulfone) copolymers as binders for capacitive deionization activated carbon electrodes.* Asquith, B.M., Meier-Haack, J., Ladewig, B.P. 2015, *Chem. Eng. Res. Des.*, σσ. 81-91.
98. *Aqueous-processed, high-capacity electrodes for membrane capacitive deionization.* Jain A., Kim J., Owoseni O.M., Weathers C., Cana D., Zuo K., Walker W.S., Li Q. 2018, *Environ. Sci. Technol.*, σσ. 5859-5867.
99. *Capacitive deionization using a carbon electrode prepared with water-soluble poly(vinyl alcohol) binder.* Park B.H., Kim Y.J., Park J.S., Choi J. 2011, *Ind. Eng. Chem.*, σσ. 717-722.
100. *Organic-inorganic hybrid binder enhances capacitive deionization performance of activated carbon.* Xie, J., Xue, Y., He, M., Luo, W., Wang, H., Wang, R., Yan, Y.-M., 2017. 2017, *Carbon*, σσ. 574-582.
101. *Enhanced desalination efficiency in modified membrane capacitive deionization by introducing ionexchange polymers in carbon nanotubes electrodes.* Liu Y., Pan L., Xu X., Lu T., Sun Z., Chua D.H.C. 2014, *Electrochim. Acta*, σσ. 619-624.
102. *Application of poly(vinyl alcohol) and polysulfone polysulfonebased ionic exchange polymers to membrane capacitive deionization for the removal of mono- and divalent salts.* Kim J.S., Jeon Y.S., Rhim J.W. 2016, *Separ. Purif. Technol.*, σσ. 45-52.
103. *Ion-selective carbon nanotube electrodes in capacitive deionisation.* Yang J., Zou L., Choudhury N.R. 2013, *Electrochim. Acta*, σσ. 11-19.
104. *Asymmetric capacitive deionization utilizing nitric acid treated activated carbon fiber as the cathode.* Wu T., Wang G., Dong Q., Qian B., Meng Y., Qiu, J. 2015, *Electrochim. Acta*, σσ. 426-433.
105. *Wenle Xing, Jie Liang, Wangwang Tang, Di Hec, Ming Yana, Xiangxi Wang. Versatile applications of capacitive deionization (CDI)-based technologies.* 2020, *Desalination*, σσ. 356-359.
106. *Short-circuited closed-cycle operation of flow-electrode CDI for brackish water softening.* C. He, J. Ma, C. Zhang, J. Song, T.D.J.E.S. Waite., 2018, *Environ. Sci. Technol.*, σσ. 9350-9360.

107. *Enhanced adsorption of ionizable antibiotics on activated carbon fiber under electrochemical assistance in continuous flow modes.* S. Wang, X. Li, H. Zhao, X. Quan, S. Chen, H. Yu., 2018, *Water Res.* σσ. 162-169.
108. *Desalination and disinfection of inland brackish ground water in a capacitive deionization cell using nanoporous activated carbon cloth electrodes.* K. Laxman, M.T.Z. Myint, M.A. Abri, P. Sathe, S. Dobretsov, J.J.D. Dutta. 2015, *Desalination* 362, σσ. 126–132.
109. *Selective lithium rerecovery from aqueous solution using a modified membrane capacitive deionization system.* D.H. Lee, T. Ryu, J. Shin, J.C. Ryu, K.S. Chung, Y.H. Kim. 2017, *Hydrometallurgy*, σσ. 283–288.
110. *Energy consumption and recovery in capacitive deionization using nanoporous activated carbon electrodes.* Han L., Karthikeyan K.G., Gregory K.B. 2015, *Electrochem. Soc.*, σσ. 282-288.
111. *Energy consumption in capacitive deionization - constant current versus constant voltage operation.* Dykstra J.E., Porada S., van der Wal A., Biesheuvel P.M. 2018, *Water Res.*, σσ. 367-375.
112. *Theory of membrane capacitive deionization including the effect of the electrode pore space.* Biesheuvel P.M., Zhao R., Porada S., van der Wal A. 2011, *Colloid Interface Sci.*, σσ. 239-248.
113. *New operational modes to increase energy efficiency in capacitive deionization systems.* Garcia-Quismondo E., Santos C., Soria J., Palma J., Anderson M.A. 2016, *Environ. Sci. Technol.*, σσ. 6053-6060.
114. *Capacitive deionization using alternating polarization: effect of surface charge on salt removal.* Gao X., Omosebi A., Holubowitch N., Landon J., Liu K. 2017, *Electrochim. Acta* , σσ. 249-255.
115. *A control system for operating and investigating reactors: the demonstration of parasitic reactions in the water desalination by capacitive de-ionization.* Bouhadana Y., Ben-Tzion M., Soffer A., Aurbach D. 2011, *Desalination*, σσ. 253-261.
116. *Faradaic reactions in capacitive deionization (CDI) - problems and possibilities: a review.* Zhang C., He D., Ma J., Tang W., Waite T.D. 2018, *Water Res.*, σσ. 314-330.
117. *On-line mass spectrometry study of carbon corrosion in polymer electrolyte membrane fuel cells.* Oh, H.S., Oh, J.G., Haam, S., Arunabha, K., Roh, B., Hwang, I., Kim, H., 2008, *Electrochem. Commun.*, σσ. 1048-1051.
118. *Long term stability of capacitive de-ionization processes for water desalination: the challenge of positive electrodes corrosion.* Cohen I., Avraham E., Bouhadana Y., Soffer A., Aurbach D. 2013, *Electrochim. Acta* , σσ. 91-100.

119. *High performance stability of titania decorated carbon for desalination with capacitive deionization in oxygenated water.* Srimuk P., Ries L., Zeiger M., Fleischmann S., Jäckel N., Tolosa A., Krüner B., Aslan M., Presser V. 2016, *RSC Adv.*, σσ. 106081-106089.
120. *Enhanced salt removal in an inverted capacitive deionization cell using amine modified microporous carbon cathodes.* Gao X., Omosebi A., Landon J., Liu K. 2015, *Environ. Sci. Technol.*, σσ. 10920-10926.
121. *Capacitive deionization using alternating polarization: effect of surface charge on salt removal.* Gao X., Omosebi A., Holubowitch N., Landon J., Liu K. 2017, *Electrochim. Acta*, σσ. 249-255.
122. *Asymmetric capacitive deionization utilizing low surface area carbon electrodes coated with nanoporous thin-films of Al₂O₃ and SiO₂.* Lado, J.J., Wouters, J.J., Tejedor-Tejedor, M.I., Anderson, M.A., Garcia-Calvo, E. 2013, *Electrochem. Soc.*, σσ. 71-73.
123. *Fluoride and nitrate removal from brackish groundwaters by batch-mode capacitive deionization.* Tang W., Kovalsky P., He D., Waite T.D. 2015, *Water Res.*, σσ. 342-349.
124. *Faradaic reactions in water desalination by batch-mode capacitive deionization.* He D., Wong C.E., Tang W., Kovalsky P., Waite T.D. 2016, *Environ. Sci. Technol.*, σσ. 222-226.
125. *Hydrogen peroxide generation in flow-mode capacitive deionization.* Kim T., Yu J., Kim C., Yoon J. 2016, *Electroanal. Chem.*, Τόμ. 776, σσ. 101-104.
126. *Asymmetric electrode configuration for enhanced membrane capacitive deionization.* Omosebi, A., Gao, X., Landon, J., Liu, K., 2014. 2104, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, σσ. 12640-12649.
127. *Electro-enhanced removal of copper ions from aqueous solutions by capacitive deionization.* Huang S.Y., Fan C.S., Hou C.H. 2014, *Hazard Mater.*, σσ. 8-15.
128. *Quantifying the flow efficiency in constant-current capacitive deionization.* Hawks S.A., Knipe J.M., Campbell P.G., Loeb C.K., Hubert M.A., Santiago J.G., Stadermann M. 2018, *Water Res.*, σσ. 327-336.
129. *Several orders of magnitude increase in the hydraulic permeability of flow-through capacitive deionization electrodes via laser perforations.* Guyes E.N., Simanovski A., Suss M.E. 2017, *RSC Adv.* 7, σσ. 21308-21313.
130. *Enhanced charge efficiency in capacitive deionization achieved by surface-treated electrodes and by means of a third electrode.* Cohen, I., Avraham, E., Noked, M., Soffer, A., Aurbach, D., 2011. Cohen I., Avraham E., Noked M., Soffer A., Aurbach D. 2011, *Phys. Chem. C*, σσ. 19856-19863.
131. *The effect of the flow-regime, reversal of polarization, and oxygen on the long term stability in capacitive de-ionization processes.* Cohen I., Avraham E., Bouhadana Y., Soffer A., Aurbach D. 2015, *Electrochim. Acta*, σσ. 106-114.

132. *Surface charge enhanced carbon electrodes for stable and efficient capacitive deionization using inverted adsorption-desorption behavior.* Gao X., Omosebi A., Landon J., Liu K. 2015, *Energy Environ. Sci.*, σσ. 897-909.
133. *Adsorption and capacitive regeneration of nitrate using inverted capacitive deionization with surfactant functionalized carbon electrodes.* Oyarzun D.I., Hemmatifar A., Palko J.W., Stadermann M., Santiago J.G. 2018, *Separ. Purif. Technol.*, Τόμ. 194, σσ. 410-415.
134. *Surface-treated carbon electrodes with modified potential of zero charge for capacitive deionization.* Wu T., Wang G., Zhan F., Dong Q., Ren Q., Wang J., Qiu J. 2016, *Water Res.*, σσ. 30-37.
135. *Voltage-based stabilization of microporous carbon electrodes for inverted capacitive deionization.* Gao X., Omosebi A., Landon J., Liu K. 2018, *J. Phys. Chem. C*, σσ. 1158-1168.
136. *électrolyte, Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un.* Gouy G. 1910, *Phys*, σσ. 457–468.
137. *A Contribution to the Theory of Electrocapillarity.* DL., Chapman. 1913, *Philos Mag*, σσ. 475–481.
138. *Theorie der Elektrolytischen Doppelschicht.* Zur, Stern O. 1924, *Z Elektrochem Angew Phys Chem.*, σσ. 508–516.
139. *Charge efficiency: a functional tool to probe the doublelayer structure inside of porous electrodes and application in the modeling of capacitive deionization.* Zhao R, Biesheuvel PM, Miedema H, Bruning H, van der Wal A. 2010, *Phys Chem Lett*, σσ. 205–210.
140. *Diffuse-charge dynamics in electrochemical systems.* Bazant MZ, Thornton K, Ajdari A. 2004, *Phys Rev E: Statist Nonlinear Soft*, σσ. 021506.
141. *Nonlinear dynamics of capacitive charging and desalination by porous electrodes.* Biesheuvel PM, Bazant MZ. 2010, *Phys Rev E: Statist Nonlinear Soft Matter Phys*, σσ. 31502–31512.
142. *Theory of membrane capacitive deionization including the effect of the electrode pore space.* Biesheuvel PM, Zhao R, Porada S, van der Wal A. 2011, *Colloid Interface Sci*, σσ. 239–248.
143. *Charge efficiency: a functional tool to probe the doublelayer structure inside of porous electrodes and application in the modeling of capacitive deionization.* Zhao R, Biesheuvel PM, Miedema H, Bruning H, van der Wal A. 2010, *Phys Chem Lett*, σσ. 205–210.
144. *Water desalting by means of electrochemical parametric pumping. I. The equilibrium properties of a batch unit cell.* Oren Y, Soffer A. 1983, *Appl Electrochem*, σσ. 473–487.
145. *A universal model for nanoporous carbon supercapacitors applicable to diverse poreregimes, carbon materials, and electrolytes.* Huang J, Sumpter BG, Meunier V. 2008, *Chem Eur*, σσ. 6614–6626.

146. *Energy consumption and constant current operation in membrane capacitive deionization.* Zhao R, Biesheuvel PM, Van der Wal A. 2012, *Energy Environ Sci*, σσ. 9520–9527.
147. *Effect of electrode thickness variation on operation of capacitive deionization.* Porada S, Bryjak M, van der Wal A, Biesheuvel PM. 2012, *Electrochim Acta*, σσ. 148–156.
148. *Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon.* Arafat HA, Franz M, Pinto NG. 1999, *Langmuir*, σσ. 5997–6003.
149. *A parametric study of multiscale transport phenomena and performance.* Yasamin Salamat, Carlos H. Hidrovo. 2018, *Desalination*, σσ. 24–36.
150. *Capacitive desalination with flow-through electrodes.* M.E. Suss, T.F. Baumann, W.L. Bourcier, C.M. Spadaccini, K.A. Rose, J.G. Santiago, M. Stadermann. 2012, *Energy Environ. Sci.*, σσ. 9511–9519.
151. *Macro analysis of the electro-adsorption process in low concentration NaCl solutions for water desalination applications.* C.A.R. Perez, O.N. Demirer, R.L. Clifton, R.M. Naylor, C.H. Hidrovo. 2013, *J. Electrochem. Soc.*, σσ. 13–21.
152. *A study of the capacitive deionisation performance under various operational conditions.* M. Mossad, L. Zou. 2012, *J. Hazard. Mater.*, σσ. 491–497.
153. *Ammonia removal from fertilizer plant effluents by a coupled electrostatic shielding based electrodialysis/electrodeionization process.* K. Dermentzis, A. Davidis, C. Chatzichristou, A. Dermentzi. 2012, *J 14*, σσ. 468–476.
154. *Macro Analysis of the Electro-Adsorption Process in Low Concentration NaCl Solutions for Water Desalination Applications.* Perez, C. A. R., Demirer, O. N., Clifton, R. L., Naylor, R. M., and Hidrovo, C. H. 2013, *J. Electrochem. Soc.*, σσ. E13–E21.
155. *Resistance identification and rational process design in capacitive deionization.* J.E. Dykstra, R. Zhao, P.M. Biesheuvel, A. van der Wal. 2016, *Water Res.*, σσ. 358–370.
156. *Appraisal and assessment of world water resources.* I.A Shiklomanov. 2000, *Water Int.*, σσ. 287–291.
157. *Entropy Generation of Desalination Powered by Variable Temperature Waste Heat.* Warsinger, David M. 2015, *Entropy*, σσ. 7530–7566.
158. *Parameter-based performance evaluation and optimization of a capacitive deionization desalination process.* Saleem, Muhammad Wajid. 2018, *ELSEVIER*, σσ.5467-5471.
159. *Enhanced charge efficiency and reduced energy use in capacitive deionization by increasing the discharge voltage.* Kim T., Dykstra J.E., Porada S., van der Wal A., Yoon J., Biesheuvel P.M. 2015, *Colloid Interface Sci.*, σσ. 317–326.

160. Enhanced desalination performance of membrane capacitive deionization cells by packing the flow chamber with granular activated carbon. Bian Y., Yang X., Liang P., Jiang Y., Zhang C., Huang, X. 2015, Water Res., σσ. 371-376.

161. Modelling of capacitive de-ionization with activated carbon electrodes. Syed Adnan Ali, Moustafa Elshafei, Ashraf Seleyem. 2019, 16th International Multi-Conference on Systems, Signals & Devices (SSD'19).

162. Principles and Theoretical Models of CDI: Experimental Approaches. Interface science and technology. SilviaAhualli, Guillermo R.Iglesias, Ángel V.Delgado. 2018, σσ. 170.

Βιογραφικό

Αποστολίδης Βασίλειος

Καραολή και Δημητρίου 51, Πειραιάς, 18532 | vasileios.apo@gmail.com | 6987687237

ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

2011 Αποφοίτηση από 5ο Γενικό Λύκειο Καλαμαριάς Θεσσαλονίκης

2015 Αποφοίτηση από Σχολή Ναυτικών Δοκίμων τμήμα Μηχανικών

2018 Αποφοίτηση από Σχολείο Υποβρύχιων Μηχανικών Πολεμικού Ναυτικού

2019 Έναρξη φοίτησης σε μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών ΔΠΜΣ του ΕΜΠ «Επιστήμη και τεχνολογία υλικών»

ΕΡΓΑΣΙΑΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

2015-2016 Βοηθός Βου μηχανικού Φρεγάτα ΨΑΡΑ

2016-2017 Αξιωματικός Επιστασίας Ηλεκτρισμού και Ηλεκτρονικών/Αυτοματισμών Φρεγάτα ΨΑΡΑ

2017 Αξιωματικός Επιστασίας Βοηθητικών Μηχανημάτων, Επιστασίας Ηλεκτρισμού και Ηλεκτρονικών/Αυτοματισμών Φρεγάτα ΨΑΡΑ

2018-2019 Βοηθός Αου μηχανικού Υποβρύχιο ΠΟΝΤΟΣ

2019-2020 Βοηθός Αου μηχανικού Υποβρύχιο ΝΗΡΕΥΣ

2020-2021 Αος μηχανικός Υποβρυχίου ΝΗΡΕΥΣ

2021 έως σήμερα Αος μηχανικός Υποβρυχίου ΠΟΝΤΟΣ

ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΣΕΙΣ

- Πιστοποίηση Αξιωματικού Καταδύσεως
- Proficiency
- ECDL
- Fire Fighting School Hellenic Navy Level 2
- Σχολείο Ηλεκτρομηχανών Φρεγατών τύπου ΜΕΚΟ MTU 396
- Σχολείο εκρηκτικών αερίων
- Σχολείο Α' Βοηθειών