

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería de Tecnologías Industriales

Viabilidad en la desalación de agua de mar de la
presurización de flujos mediante gradiente salinos.

Autor: Jesús Enrique Morán Marín

Tutores: Dra. Lourdes García Rodríguez

Dr. Abel Riaza Frutos

Dpto. de Ingeniería Energética
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2017



Trabajo Fin de Grado
Grado en Ingeniería de las Tecnologías Industriales

Viabilidad en la desalación de agua de mar de la presurización de flujos mediante gradiente salinos.

Autor:

Jesús Enrique Morán Marín

Tutores: Dra. Lourdes García Rodríguez, Catedrática de Universidad

Dr. Abel Rianza Frutos (Abengoa Water)

Dpto. de Ingeniería Energética
Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2017

Trabajo Fin de Grado: Viabilidad en la desalación de agua de mar de la presurización de flujos mediante gradiente salinos.

Autor: Jesús Enrique Morán Marín

Tutores: Dra. Lourdes García Rodríguez, Catedrática de Universidad
Dr. Abel Rianza Frutos (Abengoa Water)

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2017

El Secretario del Tribunal

A mi familia, amigos y a Triana.

Agradecimientos

Quiero dedicar estas líneas a todas y cada una de las personas que me rodean en mi día a día, desde mi familia hasta mis amigos y compañeros de cada una de las clases por las que he pasado, así como especialmente a tantos profesores y profesoras que durante años se han sucedido en la tarea de completar mi formación, desde el primero hasta el último, a todos ellos le doy las gracias.

Resumen

El continuo aumento de la población mundial, los efectos del cambio climático y la revolución tecnológica que estamos viviendo, trae consigo las necesidades de reinventar la relación que el ser humano tiene con los recursos naturales que emplea para vivir, y entre estos recursos cabe destacar el consumo de agua desalada y energía. Y es en la intersección de ambos recursos donde nace la tecnología Pressure Retarded Osmosis, con el objetivo de recuperar parte de la ingente cantidad de energía necesaria para desalar agua de mar.

Este estudio se centra en el corazón de esta tecnología, la membrana semipermeable que separa ambos fluidos, la cual regula la cantidad de disolvente que consigue pasar de un fluido sometido a una baja presión hidráulica a otro con mayor presión, consiguiendo presurizar el fluido que atraviesa la membrana de forma espontánea, este movimiento surge a partir del intento del disolvente que atraviesa la membrana de igualar las concentraciones entre ambos fluidos.

En el presente trabajo se realiza en primer lugar un repaso de los conceptos básicos de naturaleza termodinámica que dominan este proceso, posteriormente se realiza un repaso histórico de la evolución de las membranas empleadas en esta tecnología, para después realizar un estudio práctico en tres escenarios geográficos donde podría tener mayor interés esta tecnología debido a la gran presencia de plantas desaladoras instaladas.

Los estudios prácticos se realizan en zonas geográficas con especial presencia de plantas desaladoras, el lugar de estas aplicaciones elegidas son las Islas Canarias, la Costa Mediterránea Española y la Costa del Golfo Pérsico.

Abstract

The constant growth of world population, the effects of climate change and the technological revolution we are living, bring with them a need to reinvent the way the human being relates with the natural resources he uses, and among them two must be mentioned: desalinated water and energy consumption. It is right in the intersection of these resources where Pressure Retarded Osmosis technology is born, with the objective of recuperating part of the huge amount of energy needed to desalinate sea water.

This study focuses on the heart of this technology: the semipermeable membrane that separates both fluids, whose purpose is to regulate the amount of solvent passing from a fluid subjected to low hydraulic pressure to another under higher pressure, obtaining as a consequence the spontaneous pressurization of the fluid flowing through the membrane. This movement comes from the attempt of the solvent flowing through the membrane to equalize the concentration between both fluids.

In the present paper, the basic concepts in terms of thermodynamics involved in this process have been firstly reviewed. Secondly, a historical approach of the evolution of the type membranes used in this technology is taken, to conclude with a practical study developed at three geographical locations where it would be interesting to implement this technology due to the important presence of desalination plants.

Practical studies were performed at locations where there is an important presence of desalination plants. The chosen locations were Canary Islands, Spanish Mediterranean Coast and the Persian Gulf Coast.

ÍNDICE

Agradecimientos	9
Resumen	11
Abstract	13
Índice	15
Índice de Tablas	16
Índice de Figuras	17
Notación	19
1 Contexto actual y objetivo	21
2 Conceptos previos	23
3 Estudio de membrana semipermeable	31
3.1 <i>Características generales de membranas para PRO</i>	31
3.2 <i>Membranas usadas en PRO</i>	35
3.2.1 Membranas de RO y FO	35
3.2.2 Membranas de PRO	37
3.2.3 Recopilación de la información sobre membranas.	50
4 Potencial teórico de la tecnología pro	53
4.1 <i>Presentación de los casos de estudio</i>	53
4.2 <i>Máximo potencial de aprovechamiento</i>	54
5 Estudio práctico de la implementación de la tecnología pro	59
6 Análisis de sensibilidad	65
6.1 <i>Influencia de los parámetros característicos de la membrana</i>	65
6.2 <i>Influencia de los parámetros característicos de los fluidos</i>	67
7 Discusión comparativa de resultados	71
8 Viabilidad económica	73
9 Conclusiones	77
Anexo	79
Referencias	81

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Características de las membranas antes y después de usarse.	40
Tabla 2. Permeabilidad al agua y al flujo inverso de sales en fibra hueca sometida a postratamiento con MPD.	48
Tabla 3. Permeabilidad al agua y al flujo inverso de sales en fibra hueca sometida a postratamiento con cloruro de trimesoyl.	48
Tabla 4. Densidad de los fluidos de trabajo en distintas condiciones.	53
Tabla 5. Evolución del comportamiento de una membrana de PRO en condiciones atlánticas.	60
Tabla 6. Energía implicada en el proceso de PRO por m ³ de concentrado bajo condiciones atlánticas.	61
Tabla 7. Evolución del comportamiento de una membrana de PRO en condiciones mediterráneas.	62
Tabla 8. Evolución del comportamiento de una membrana de PRO en condiciones arábicas.	63
Tabla 9. Resultados de la energía producida en los tres casos de estudio.	63
Tabla 10. Energía producida al enfrentar diversos fluidos en el laboratorio.	64
Tabla 11. Influencia de la presión del fluido concentrado en la densidad de potencia. Condiciones atlánticas.	67
Tabla 12. Influencia de la salinidad en la densidad de potencia. Condiciones atlánticas.	69
Tabla 13. Influencia del caudal de concentrado en la potencia y energía generada. Condiciones atlánticas.	70
Tabla 14. Número de publicaciones en las que aparece la palabra “PRO” en el buscador SCOPUS.	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Salinidad en los océanos.	21
Figura 2. Representación esquemática de los procesos FO, PRO y RO.	23
Figura 3: Esquema de una instalación de PRO.	24
Figura 4. Evolución al enfrentar el concentrado a agua pura.	25
Figura 5: Influencia de concentración y temperatura en la presión osmótica.	26
Figura 6. Evolución al enfrentar concentrado a agua de mar.	27
Figura 7: Flujos en una instalación de PRO.	28
Figura 8: Papel de la membrana semipermeable en el proceso de PRO.	29
Figura 9. Fenómeno de ECP y ICP.	32
Figura 10. Representación en (a) J_w y en (b) W , en función de ΔP , resultado de enfrentar agua de mar con agua depurada.	33
Figura 11. Densidad de flujo constante en (a) $S=0.5$ mm y (b) $S=3$ mm. Parámetro estructural (S) contante en (c) $W=1.5$ W/m ² y (d) $W=4.5$ W/m ² . Calculado para 28 g/L, $t=50$ μ m y 20 °C.	34
Figura 12. Densidad de potencia obtenida en PRO usando membranas de RO.	35
Figura 13. Densidad de potencia obtenida en PRO usando membranas de FO.	36
Figura 14. Estructura de MPD y p-xylylenediamine.	37
Figura 15. Presión de rotura en membranas características.	38
Figura 16. Evolución del flujo de agua, el flujo inverso de sal y la densidad de potencia, en función de la diferencia de presiones hidráulicas para agua desionizada enfrentada a agua salada 1 M.	39
Figura 17. Imágenes SEM de membranas antes y después de test PRO.	40
Figura 18. Estructura Matrimid® 5218 (Vantico Inc.).	41
Figura 19. Variación de la permeabilidad al agua pura [LMh/bar] de estructura Matrimid® y PAN en función del tiempo a una presión de 15 bar.	41
Figura 20. Densidad de concentración para TFC, TFC-200 y TFC-600 resultado de enfrentar concentrado 1 M a agua desionizada.	42
Figura 21. Densidad de potencia de TFC-200 al enfrentar concentrado a 1 M frente a un fluido de diversas concentraciones.	43
Figura 22. Influencia de la concentración de SDS en el flujo de agua y el flujo inverso de sales. Resultado de enfrentar una solución 1 M de NaCl con agua depurada.	44
Figura 23. Estructura de membranas TFC fabricada con diferentes concentraciones de SDS.	45
Figura 24. Densidad de potencia y flujo de agua en función de la diferencia de presión hidráulica para distintas concentraciones de SDS y DMF. Resultado de enfrentar una concentración 1 M de NaCl y agua depurada.	46
Figura 25. Flujo de agua (a) y flujo inverso de sales (b) en función del tiempo.	46

Figura 26. Construcción paso a paso de una estructura de membrana hueca.	47
Figura 27. Métodos de postratamiento en fibra hueca.	48
Figura 28. Flujo de agua, densidad de potencia y flujo inverso de sales al enfrentar concentración 1 M contra agua desionizada, para membranas con valores de 2,30 y 50% de empaquetamiento.	49
Figura 29. Densidad de potencia frente a diferencia de presión hidráulica, resultado de enfrentar un fluido concentrado 1 M, con agua desionizada, excepto * que se enfrente a 10 Mm, ** a 40Mm y *** A 80 mM.	50
Figura 30. Valores de permeabilidad al disolvente calculador a partir de los datos experimentales de densidad de potencia, resultado de enfrentar un fluido concentrado 1 M, con agua desionizada, excepto * que se enfrente a 10 Mm, ** a 40Mm y *** A 80 mM.	51
Figura 31. Valores de permeabilidad al disolvente calculador a partir de los datos experimentales de flujo de disolvente, resultado de enfrentar un fluido concentrado 1 M, con agua desionizada, excepto * que se enfrente a 10 Mm, ** a 40Mm y *** A 80 mM.	51
Figura 32. Evolución histórica de la densidad de potencia, concentrado 1M frente a agua desionizada.	52
Figura 33. Densidad de potencia en condiciones atlánticas, al enfrentar concentrado a agua de mar para distintas membranas.	54
Figura 34. Flujo de disolvente en condiciones atlánticas, al enfrentar concentrado a agua de mar para distintas membranas.	55
Figura 35. Densidad de potencia en condiciones mediterráneas, al enfrentar concentrado a agua de mar para distintas membranas.	56
Figura 36. Flujo de disolvente en condiciones mediterráneas, al enfrentar concentrado a agua de mar para distintas membranas.	56
Figura 37. Densidad de potencia en condiciones típicas del Golfo Pérsico, al enfrentar concentrado a agua de mar para distintas membranas.	57
Figura 38. Flujo de disolvente en condiciones típicas del Golfo Pérsico, al enfrentar concentrado a agua de mar para distintas membranas.	57
Figura 39. Evolución de la presión osmótica a lo largo de la membrana.	60
Figura 40. Influencia del coeficiente de permeabilidad en la densidad de potencia. Condiciones atlánticas.	65
Figura 41. Influencia de la pérdida de carga en la densidad de potencia. Condiciones atlánticas.	66
Figura 42. Influencia de la temperatura en la densidad de potencia. Condiciones atlánticas.	68
Figura 43. Influencia del caudal de concentrado en la densidad de potencia. Condiciones atlánticas.	69
Figura 44. Comparación de la densidad de potencia en los casos de estudio.	71
Figura 45. Comparación del flujo de agua en los casos de estudio.	72
Figura 46. LCOE de la tecnología PRO en función de la concentración.	74
Figura 47. OCC de la tecnología PRO en función de la concentración.	75

Notación

Sw	Agua de mar
PRO	Pressure-retarded osmosis
RO	Reverse Osmosis
FO	Forward Osmosis
Π	Presión osmótica [bar]
P	Presión estática [bar]
R	Constante de los gases [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$]
ϕ	Coefficiente osmótico
ρ	Densidad [kg m^{-3}]
T	Temperatura [K o $^{\circ}\text{C}$]
W	Potencia [kW] o Densidad de potencia por unidad de área [W m^{-2}]
S	Concentración másica [kg/kg]
NDP	Net driving pressure
η	Rendimiento
M_i	Masa molar del componente i
b	Molalidad [n kg^{-1}]
TFC	Compuestos de película delgada
M	Molaridad [M]
A	Permeabilidad de la membrana al agua [$\text{m s}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$]
B	Permeabilidad de la membrana a sales [$\text{m s}^{-1} \text{h}^{-1}$]
JW	Flujo de permeado [$\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$]
JS	Flujo inverso de disolvente [$\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$]
ICP	Polarización concentración interna
ECP	Polarización concentración externa
t	Espesor de membrana [m]
τ	Tortuosidad de membrana
ε	Porosidad de membrana
S	Parámetro estructural de membrana [m]
TC	Turbo challenger
LCOE	Levelized cost of energy [$\text{\$ kW}^{-1} \text{h}^{-1}$]
OCC	Overnight cost of capital [$\text{\$ MW}^{-1}$]

1 CONTEXTO ACTUAL Y OBJETIVO

El aumento exponencial de la población en el último siglo, la mayor demanda de servicios, la mala distribución o la falta de infraestructura, son algunos de los motivos que explican la falta de acceso a determinados recursos naturales de primera necesidad a gran parte de la población mundial, dentro de estos recursos de primera necesidad se puede destacar el agua desalada, ya sea para uso humano, industrial o ligado a la agricultura o ganadería.

En la Tierra, el agua dulce corresponde a algo menos del 2% del agua total y además esta se encuentra gravemente concentrada en pequeñas zonas. El resto de agua se encuentra en los diversos océanos y mares que cubren la superficie terrestre, cabe destacar que los diez países más poblados del mundo cuentan con acceso a algún océano o mar, al igual que los diez países más industrializados, lo cual revela el potencial para estas economías que tendría un aprovechamiento eficiente de este recurso.

Por ello, la desalación de agua de mar siempre ha sido una propuesta de estudio para aquellas regiones con escasez de agua dulce. Esta tecnología cobra especial importancia en pequeñas islas o archipiélagos como las Islas Canarias, donde gran parte de su consumo de agua proviene de desaladoras. Sin embargo, la desalación implica un gran consumo energético por lo que las técnicas de ahorro y eficiencia juegan un papel crucial en este proceso.

La salinidad, parámetro fundamental en este proceso, no es uniforme ni constante en los distintos océanos que bañan cada uno de los continentes, esto tiene un efecto directo sobre el proceso de desalación, pese a ello las variaciones son muy pequeñas y la distribución prácticamente homogénea como se observa en la Figura 1 [1], donde se representa la concentración en gramos de NaCl por kg de agua.

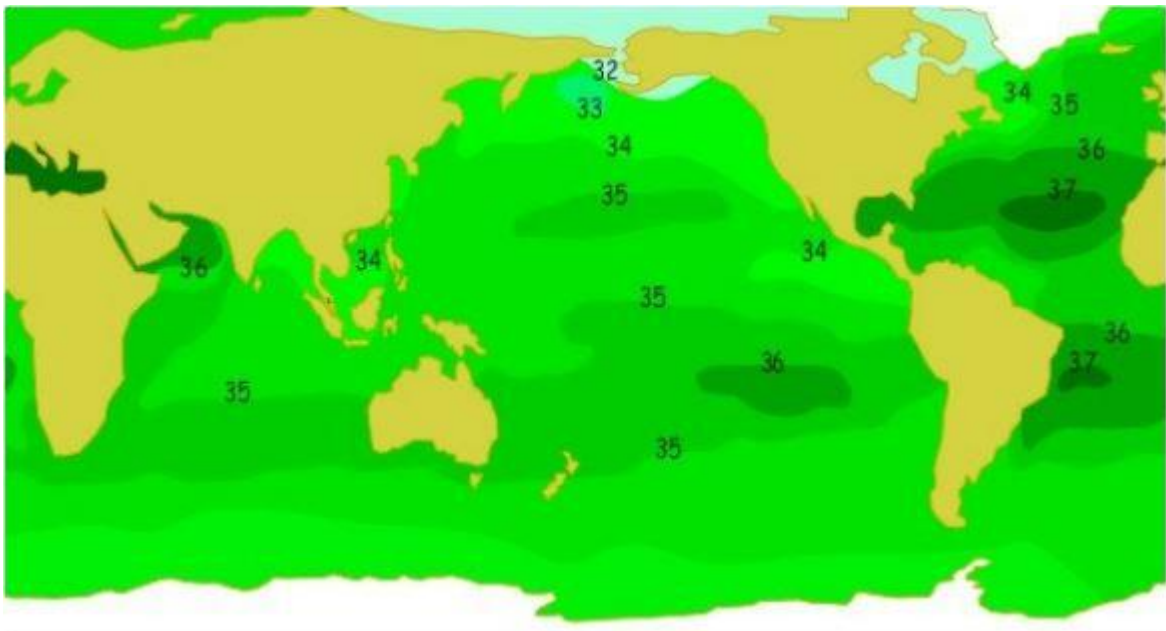


Figura 1. Salinidad en los océanos.

La tecnología conocida como Pressure Retarded Osmosis (PRO), es el proceso más estudiado y asentado para tratar de aprovechar la diferencia de gradientes salinos entre dos fluidos, siendo su principal atractivo la implantación integrada con plantas desaladoras, cuyo objetivo es reducir el consumo energético durante la desalación de agua.

La tecnología PRO se fundamenta en aprovechar el fluido altamente concentrado que resulta tras el proceso de desalación, fluido que a priori podría considerarse como un residuo, para enfrentarlo a agua con una concentración menor y sometido a una menor presión. De esta forma, mientras la diferencia de presiones osmóticas (función de la concentración) sea mayor que la diferencia de presiones hidráulicas, parte del disolvente atravesará espontáneamente la membrana que separa ambos fluidos dirigiéndose hacia el fluido que se encuentra a mayor concentración. Si la presión hidráulica de este fluido al que se dirige es mayor del que proviene, se consigue presurizar el fluido que atraviese la membrana.

Por tanto, utilizando una turbina hidráulica puede obtenerse energía mecánica a partir de la presurización del permeado del proceso PRO. El movimiento de la turbina puede acoplarse a un dispositivo de bombeo a fin de reducir su consumo de electricidad. Ambas opciones podrían suponer un ahorro del consumo durante el proceso de desalación.

Los primeros estudios de PRO se comenzaron a llevar a cabo en la década de los años 70, pero no ha sido hasta estos últimos años, cuando esta tecnología ha experimentado un gran avance y comienza a ganar protagonismo en el mundo de las tecnologías renovables. Pero este avance va fuertemente ligado a la mejora de la membrana semipermeable.

En los últimos años, se han desarrollado una gran variedad de membranas semipermeables con características que la vuelven poco a poco más apta para este proceso, pero las limitaciones que presentan aún hoy estas membranas limitan su implantación más allá del laboratorio o plantas piloto.

Este contexto motiva el objetivo global de esta memoria, el estudio de la viabilidad del aprovechamiento de gradientes salinos mediante PRO en procesos de desalación de agua. Con tal finalidad se realiza en primer lugar un análisis de la energía útil aprovechable en unas condiciones iniciales dadas. A continuación, se analiza el elemento esencial de un sistema PRO, la membrana semipermeable al disolvente y la operación de un subsistema PRO. Finalmente se extraen conclusiones en relación a valorar las opciones realistas que tiene el proceso PRO de aportar una reducción del consumo energético de la desalación de agua de mar basada en el proceso habitual, la ósmosis inversa.

2 CONCEPTOS PREVIOS

El mecanismo físico que origina el flujo de disolvente por una membrana es el proceso conocido como ósmosis, este proceso puede ocurrir de tres formas diferentes, las cuales se pueden apreciar en la Figura 2 [2], donde se enfrenta agua desalada a agua salada.

El proceso natural conocido como ósmosis directa (Forward Osmosis, FO), es aquel en el que el agua cruza espontáneamente la membrana tratando de igualar las concentraciones. Si se aplica una presión en la zona altamente concentrada menor que la diferencia de presiones osmóticas, el proceso también se produce en el mismo sentido, pero se ve penalizado por esta diferencia de presión introducida, a este fenómeno se le llama Pressure Retarded Osmosis (PRO) cuyo estudio es objeto de este trabajo. Por último, si la presión aplicada en el lado concentrado es mayor que la diferencia de presión osmótica, el agua circula en dirección contraria a los casos anteriores, este principio es usado en las plantas desaladoras y se conoce como ósmosis inversa (Reverse Osmosis, RO). De acuerdo con la tecnología actual, la presión de operación necesaria en el proceso de ósmosis inversa es superior a la presión osmótica final del agua salada. En la industria de la desalación actual, la presión osmótica inicial sería 25 bar para agua de mar con 0,035 kg de sal por kg de agua salada, mientras que la concentración final del proceso estaría en torno a 55 bar.

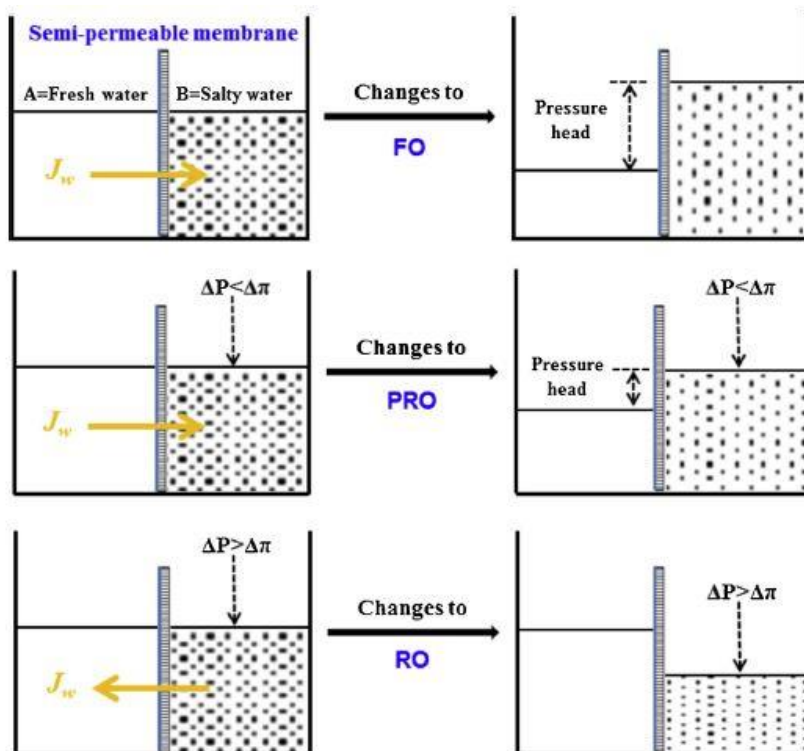


Figura 2. Representación esquemática de los procesos FO, PRO y RO.

Tras el proceso de desalación, el agua de mar (sw) se divide en dos corrientes, por un lado, el producto cuyo resultado ideal sería una concentración nula de soluto y por otro el concentrado. Este proceso tiene un alto coste energético por lo que la mejora del rendimiento y aprovechamiento de los residuos que se generan es esencial, es aquí donde juega un papel principal el fluido altamente concentrado, el cual es la materia prima para la tecnología PRO.

Con el fin de tratar de aprovechar el potencial energético contenido en el fluido altamente concentrado, se procede a la revisión de los conceptos básicos de la termodinámica relativa a la ósmosis, así como de la tecnología Pressure Retarded Osmosis (PRO).

En la Figura 3 [3] se observan los principales componentes y flujos que aparecen en una instalación de PRO construida con el fin específico de producir energía eléctrica. Se trata de una planta piloto que actualmente no se encuentra en operación. Se dispone como recursos de agua de mar y agua desalada. La corriente de agua de mar se presuriza previamente a la entrada en el dispositivo de PRO, en el cual también se introduce la segunda corriente. Como resultado del proceso, a la salida se obtiene un incremento del caudal presurizado gracias al permeado que atraviesa la membrana, durante el proceso la concentración del agua de mar se ve reducida a medida que avanza este flujo.

Puede observarse que parte de la energía del agua salada se recircula a la salida del equipo PRO a fin de lograr reducir el consumo energético auxiliar del proceso, esto ocurre en el intercambiador de presión (Pressure Exchanger), un dispositivo de recuperación de energía conceptualmente similar a los utilizados en las plantas de desalación de agua de mar por ósmosis inversa.

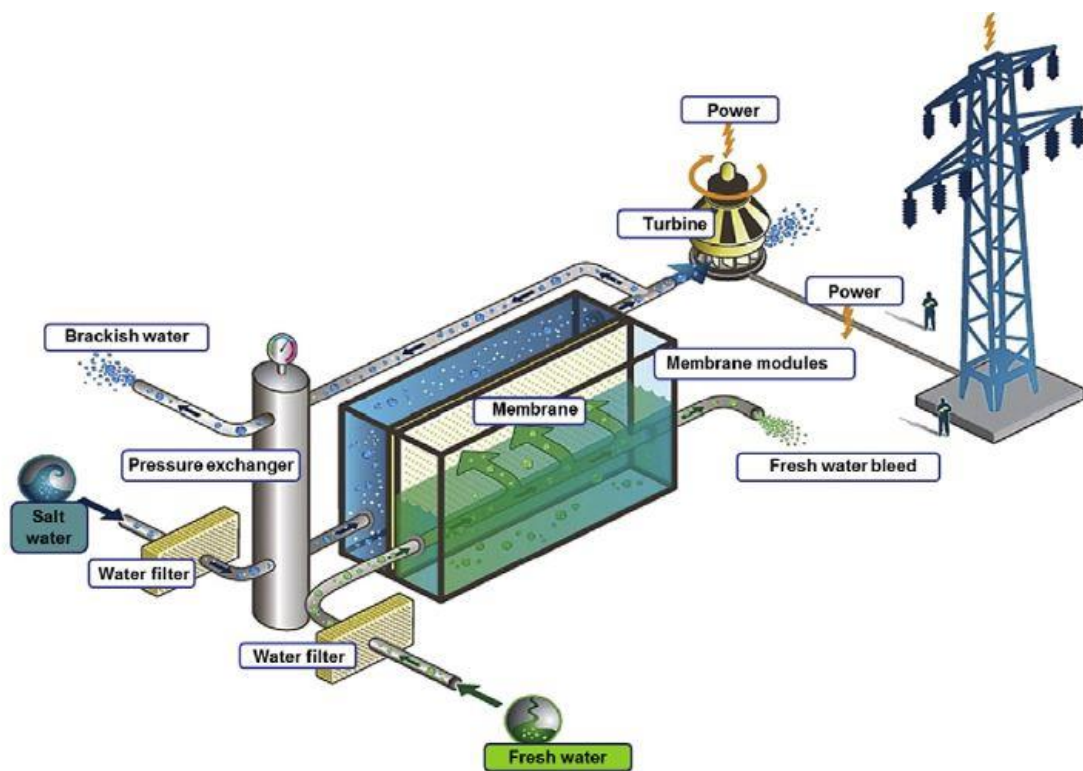


Figura 3: Esquema de una instalación de PRO.

En este apartado de conceptos previos se procede al estudio del módulo de membrana, observándose las diferencias que se producen cuando la salinidad de algún flujo o su temperatura varía, permaneciendo constantes los parámetros aguas abajo y arriba de este módulo.

La fuerza motriz de este proceso es la potencia osmótica. Para definir este parámetro se parte del coeficiente osmótico del disolvente (φ), el cual mide la desviación del comportamiento de un disolvente respecto a su comportamiento ideal, el coeficiente osmótico se define en función del potencial químico del disolvente puro (μ_A^*) y del potencial químico del disolvente en la solución (μ_A).

$$\varphi = (\mu_A^* - \mu_A) / (R \cdot T \cdot M_A \cdot \sum_i b_i) \quad (1)$$

En la Ecuación 1, R es la constante universal de los gases, T la temperatura del fluido, M_A es la masa molar del disolvente y b_i la molalidad del soluto i.

Los potenciales químicos por su parte se obtienen a partir de la derivada parcial respecto a las cantidades de materia de la función de Gibbs, manteniendo constantes sus variables naturales, temperatura y presión.

La presión osmótica (Π), puede expresarse en función del coeficiente osmótico de acuerdo con la Ecuación 2.

$$\Pi = \varphi \cdot \rho_A^* \cdot R \cdot T \cdot b_B \quad (2)$$

Donde ρ_A^* es la densidad del disolvente puro y b_B la molalidad de la disolución.

Se deduce que, en el equilibrio osmótico la diferencia de potencial químico del disolvente en la solución es nula, al igual que la presión osmótica de cualquier disolvente puro [4]. Para el cálculo de estas propiedades se utiliza el software Engineer Equations Solver.

Para este estudio, se parte de una situación inicial con una membrana semipermeable al disolvente A (agua), la cual separa el recipiente número 1 que contiene disuelto un soluto B (típicamente NaCl), del recipiente número 2, el cual contiene al disolvente en estado puro, A*(agua destilada). El hecho de enfrentar ambos recipientes separados por una membrana provocará un flujo de disolvente que intentará igualar las concentraciones, como se observa en la Figura 4. El flujo ocurrirá siempre que la diferente de presiones osmóticas sea mayor que la diferencia de las presiones hidrostática entre ambos recipientes, esta condición se expresa en la Ecuación (3).

$$(P_1 - P_2) - (\Pi_1 - \Pi_2) < 0 \quad (3)$$

El primer miembro de la Ecuación 3 se denomina Net Driving Pressure (NDP) en el contexto de la desalación por ósmosis inversa.

A medida que la concentración va disminuyendo debido al flujo de disolvente, la presión osmótica ve reducido su valor. Por lo que conforme transcurre el tiempo de residencia del fluido junto a la membrana, la diferencia de presión osmótica ve decrecido su valor mientras que la diferencia de presiones hidrostáticas aumenta, consecuencia esto último, de la columna de agua en el lado concentrado que se ve aumentada con el paso del tiempo.

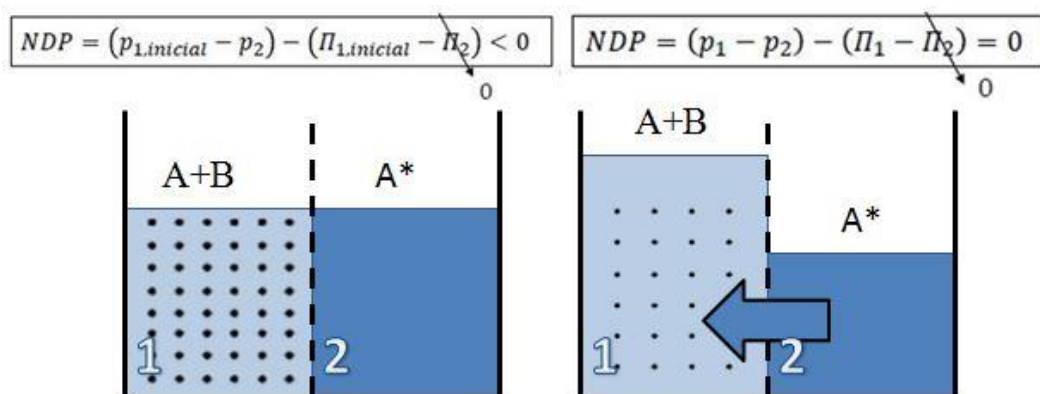


Figura 4. Evolución al enfrentar el concentrado a agua pura.

La presión osmótica puede expresarse en función de la fracción másica en lugar que dependiente de la molalidad, como se observa en la Ecuación 4. El agua de mar puede tratarse como una disolución de un electrolito fuerte 1-1, con masa molar cercana a la del NaCl [5]. El valor de la masa molar de las sales disueltas en agua de mar (M_B) es de 62,808 g/mol [6].

$$\Pi = \varphi \cdot \rho \cdot R \cdot T \cdot 2 \cdot \frac{S}{M_B \cdot (1 - S)} \quad (4)$$

Al tratarse de fluidos líquidos y trabajarse en un rango de presiones acotado, la dependencia de las diferentes propiedades con la presión es prácticamente nula, por lo que se procede al estudio de las dos variables con más interés en este proceso, que son la temperatura y salinidad, ambas dependencias se observan en la Figura 5, donde se realiza un análisis de sensibilidad cuando se varía la concentración y temperatura del fluido concentrado.

Variación de la presión osmótica

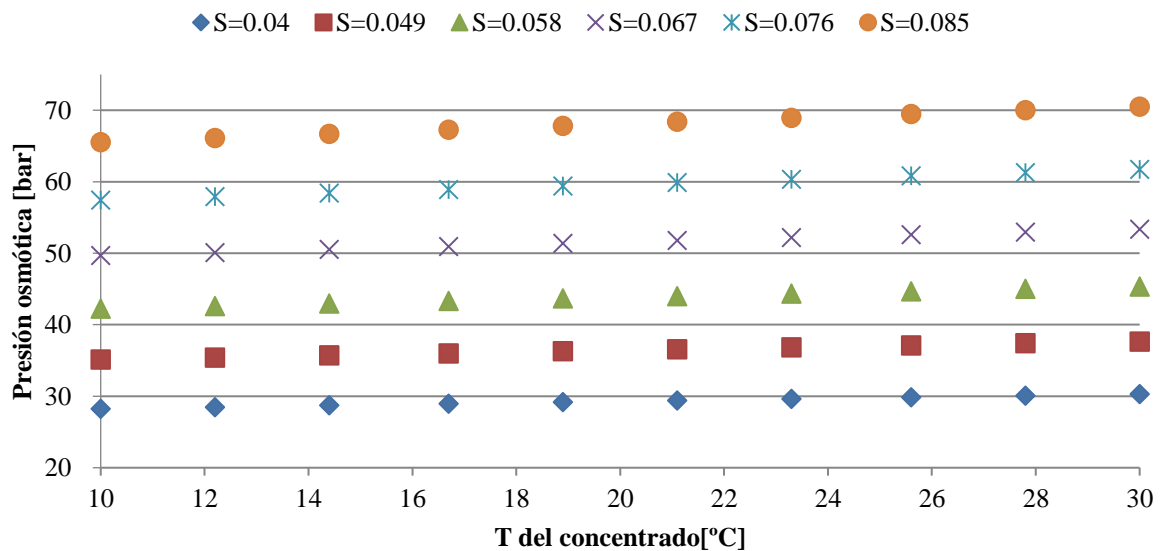


Figura 5: Influencia de concentración y temperatura en la presión osmótica.

Si en lugar de enfrentar el fluido concentrado a agua desalada se enfrenta a agua de mar, la cual tiene una presión osmótica distinta de cero al no tratarse de disolvente puro, la cantidad de agua que circulará de un recipiente a otro será menor y por tanto la posibilidad de recuperar la energía del fluido concentrado disminuirá, ver Figura 6. Como fracción másica de sales en el agua de mar se toma un valor medio de 0.03516504 kg/kg [6], que corresponde a la concentración denominada agua de mar estándar.

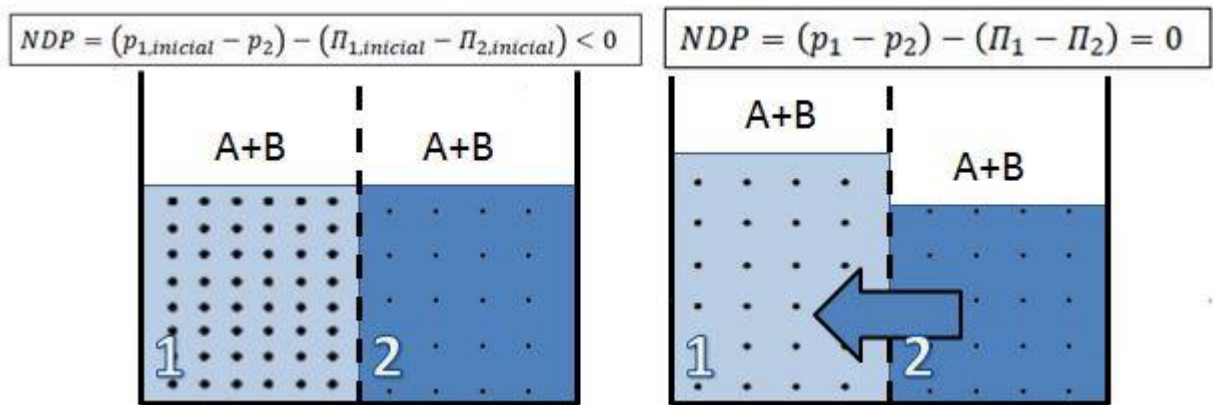


Figura 6. Evolución al enfrentar concentrado a agua de mar.

El cálculo de la energía recuperable cuando se dispone de un cierto caudal de concentrado de una salinidad dada puede razonarse en base a la Figura 7. El caudal de concentrado debe presurizarse hasta una presión P_1 , siendo P_2 la presión a la cual circula la corriente al lado opuesto de la membrana de PRO, esta última debe de ser suficiente para compensar la pérdida de carga en el equipo de membranas.

El concentrado o salmuera de una planta de desalación de agua de mar sale de las membranas de la planta a una presión superior a la osmótica del concentrado, P_0 en la Figura 7, de modo que para alcanzar la presión P_1 necesaria en el subsistema PRO debe reducir su presión. Esto se realiza mediante los sistemas de recuperación energética convencionales existentes en las plantas de desalación. Mediante una válvula se regularía el valor de presión P_1 deseado a la salida de dicho recuperador energético. A la salida del dispositivo PRO, el caudal del concentrado se incrementa mientras que la concentración salina disminuye. Sean los valores del concentrado a la salida del subsistema PRO: \dot{m}_{PRO} , caudal másico; ρ_{PRO} , densidad; P_{PRO} , presión, y presión osmótica, Π_{PRO} . La potencia que puede recuperarse con el objetivo de reducir el consumo de la planta de desalación, \dot{W} , se obtiene del producto de tres factores:

- La energía hidráulica cedida por este caudal en su expansión a la salida del subsistema PRO hasta la presión ambiente P_{amb} .
- El rendimiento del equipo correspondiente, $\eta_{expansión}$, por ejemplo, una turbina Pelton o un intercambiador de presión.
- El rendimiento de la transmisión de esta energía al proceso de desalación, $\eta_{recuperación}$, por ejemplo, un acoplamiento mecánico. También pueden utilizarse un generador de electricidad.

PRO coupled to SWRO desalination

SWRO (Sea Water Reverse Osmosis)

HPP (High Pressure Pump)

PRO (Pressure Retarded Osmosis)

TC (TurboCharger)

BP (Booster Pump)

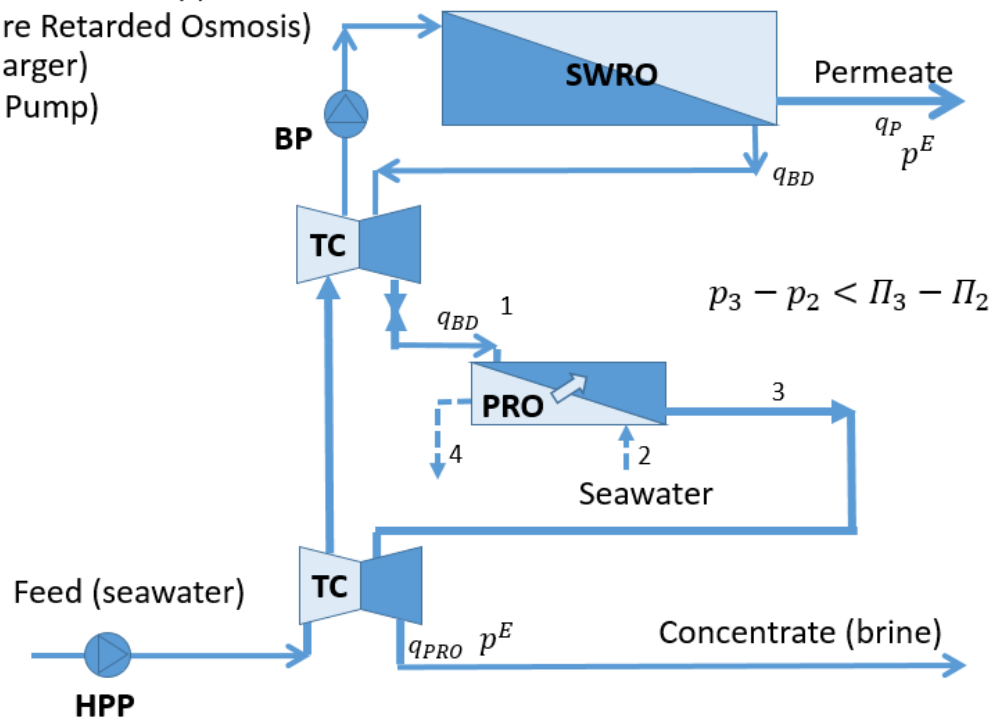


Figura 7: Flujos en una instalación de PRO.

El resultado de lo expuesto anteriormente puede expresarse mediante la Ecuación 5:

$$\dot{W} = \frac{\dot{m}_{PRO}}{\rho_{PRO}} \cdot [(P_3 - P_{amb})] \cdot \eta_{expansión} \cdot \eta_{recuperación} \quad (5)$$

El valor de P_3 es igual al de entrada en membrana menos la pérdida de carga en esta:

$$P_3 = P_1 - \Delta P_{loss} \quad (6)$$

Siendo ΔP_{loss} la pérdida de carga en el equipo de PRO.

Por otra parte, la condición de flujo espontaneo de permeado debe verificarse desde la entrada a la salida del equipo PRO. El valor de P_{PRO} ha de ser tal que se verifique esta condición a la salida:

$$(\Pi_3 - \Pi_2) - (P_3 - P_2) = \Delta P_{terminal} > 0 \quad (7)$$

El hecho de enfrentar el concentrado a un líquido cuya concentración no es nula, típicamente agua de mar, y por tanto con una presión osmótica distinta de cero, incluye una dependencia de la presión osmótica de este fluido con respecto a la temperatura a la que se encuentre.

El flujo de disolvente no está únicamente marcada por la diferencia de presiones o la influencia de la temperatura, la membrana que separa los compartimentos juega un papel crucial en la transferencia de masa, ya que esta se encuentra fuertemente limitada por sus características físico-químicas y su estudio es crucial para comprender este proceso, su papel de intermediario en el proceso se observa en la Figura 8 [3] y será el objeto principal del siguiente punto de estudio.

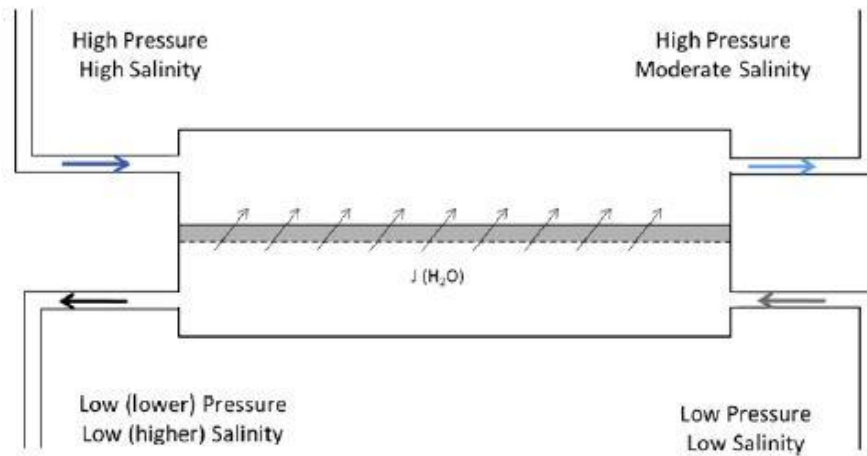


Figura 8: Papel de la membrana semipermeable en el proceso de PRO.

3 ESTUDIO DE MEMBRANA SEMIPERMEABLE

La membrana semipermeable cuya función es separar ambos fluidos que se enfrentan es el corazón del proceso de ósmosis y el factor limitante que regula el flujo de disolvente, por lo que las características de esta definen el comportamiento que tendrá la planta en su conjunto.

A continuación, se procede a definir las características más reseñables que definen a una membrana semipermeable, una recopilación sobre la evolución histórica que estas han experimentado en las últimas décadas y el estado actual del estudio de membranas. Finalmente se realiza una recopilación de toda esta información sobre las propiedades que más interesan en el proceso de PRO para tratar de predecir las condiciones futuras de estas membranas.

3.1 Características generales de membranas para PRO

Una membrana ideal destinada a PRO debe de cumplir las siguientes características:

- Alta permeabilidad al disolvente.
- Baja permeabilidad a las sales.
- Estructura mecánica robusta, que le permita soportar presiones relativamente altas sin sufrir perforaciones.

Las membranas suelen caracterizarse por el parámetro S_m [m], este es un parámetro estructural de la membrana y es función del espesor, que se representa con la letra t [m], τ indica la tortuosidad de la membrana y ε que representa la porosidad de la membrana. Todo ello se representa en la Ecuación 8.

$$S_m = \frac{t \cdot \tau}{\varepsilon} \quad (8)$$

Además, las membranas de PRO suelen caracterizarse por su densidad de potencia (\dot{W}) por unidad de área de membrana [$W \text{ m}^{-2}$]. Matemáticamente, la densidad de potencia se puede expresar como el producto entre la diferencia de presión hidráulica en la membrana y el flujo de permeado de agua (J_w) que atraviesa esta por unidad de área. Este flujo se define como caudal volumétrico de disolvente que atraviesa la membrana dividido por su área.

$$\dot{W} = \Delta P \cdot J_w \quad (9)$$

Si en un primer estudio se desprecia la polarización de concentración que ocurre cerca de la membrana, el flujo de permeado puede calcularse mediante la Ecuación 10. Donde aparece la permeabilidad de la membrana al agua (A [$\text{m s}^{-1} \text{bar}^{-1}$]) y la diferencia entre la presiones osmóticas e hidráulica. Esta diferencia es la fuerza motriz de la transferencia de disolvente a través de la membrana.

$$J_w = A \cdot (\Delta\Pi - \Delta P) \quad (10)$$

La densidad de potencia ideal – despreciando la polarización - puede expresarse en función de la permeabilidad de la membrana combinando las dos ecuaciones anteriores.

$$W = A \cdot (\Delta\Pi - \Delta P) \cdot \Delta P \quad (11)$$

De esta forma, se deduce que la densidad máxima de potencia se obtiene cuando $\Delta P = \Delta\Pi/2$.

$$W_{max} = A \cdot \frac{\Delta\Pi^2}{4} \quad (12)$$

Así, se observa que la potencia máxima de un sistema PRO es proporcional a la permeabilidad de la membrana y al cuadrado de la diferencia de la presión osmótica.

Sin embargo, la diferencia de presión osmótica real es mucho menor que la teórica, esto es debido principalmente a dos tipos de polarización por concentración, provocadas por la asimetría de la estructura de la membrana, estas son:

- Polarización de la concentración externa (ECP).
- Polarización de la concentración interna (ICP).

Ambos fenómenos se observan en la Figura 9 [2] y se detallan a continuación.

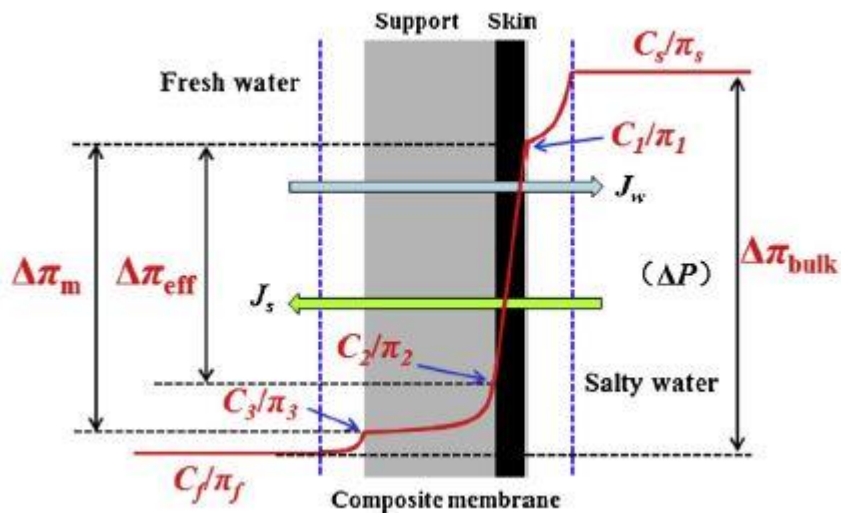


Figura 9. Fenómeno de ECP y ICP.

Las concentraciones que caracterizan a ambos fluido son C_s y C_f , siendo C_s la concentración del fluido altamente concentrado, pese a ello C_1 es la concentración del fluido que se encuentra en contacto con la membrana, debido al proceso de dilución J_w que introduce disolvente y produce una reducción de su concentración. Como consecuencia $C_s > C_1$, hecho que penaliza la diferencia de presiones osmóticas y es conocido como polarización concentrada externa (ECP).

Un proceso similar ocurre en la otra cara de la membrana, por donde circulará el agua de menor concentración que se representa como C_f . la concentración de este fluido que se encuentra en contacto con la membrana será sensiblemente mayor por el hecho de que existe disolvente que cruza la membrana, la concentración junto a la membrana será C_3 , la cual es sensiblemente mayor a C_f . Esto también contribuye a disminuir la diferencia de presión osmótica entre ambas caras, a esto se le llama polarización concentrada interna (ICP).

La combinación del efecto ECP y ICP produce que la diferencia de presiones osmótica pase de $\Delta\Pi_{\text{bulk}}$ a $\Delta\Pi_m$.

Por otro lado, las sales pertenecientes al flujo de agua menos concentrado pueden migrar arrastradas por el permeado de agua hacia el fluido concentrado, concentrándose en la interfase y penalizando nuevamente la concentración del fluido menos concentrado, que pasa a ser C_2 , el cual es nuevamente mayor que C_3 , esto disminuye de nuevo la diferencia de presiones osmóticas, pasando de $\Delta\Pi_m$ a $\Delta\Pi_{\text{eff}}$.

Además, las membranas permiten el paso indeseado de flujo en sentido inverso, provocando un arrastre de sales, representado en la Figura 9 como J_s , este fenómeno aumenta la penalización de ICP.

Todas estas pérdidas, pueden incluirse en la ecuación del cálculo de la densidad de flujo para conseguir un valor más próximo a la realidad, esta se observa en la Ecuación 12. Donde B (m s^{-1}) es el coeficiente de permeabilidad a la sal en la cara activa de la membrana (idealmente 0), K es el coeficiente de transferencia de masa y D_s ($\text{m}^2 \text{s}$) es el coeficiente de difusión de soluto en la membrana [2].

$$W = A \cdot \left[\frac{\Pi_s \cdot \exp\left(\frac{-J_w}{K}\right) - \Pi_f \cdot \exp\left(\frac{-J_w \cdot S_m}{D_s}\right)}{1 + \frac{B}{J_w} \left[\exp\left(\frac{-J_w \cdot S}{D_s}\right) - \exp\left(\frac{-J_w}{K}\right) \right]} - \Delta P \right] \cdot \Delta P \quad (13)$$

La influencia de todas estas pérdidas o penalizaciones al proceso de osmosis se observa en el caso representado en la Figura 10 [7], donde se observa el valor de J_w y de W en función de ΔP , se observa tanto el caso ideal, el real como la influencia de las distintas penalizaciones al proceso antes comentadas.

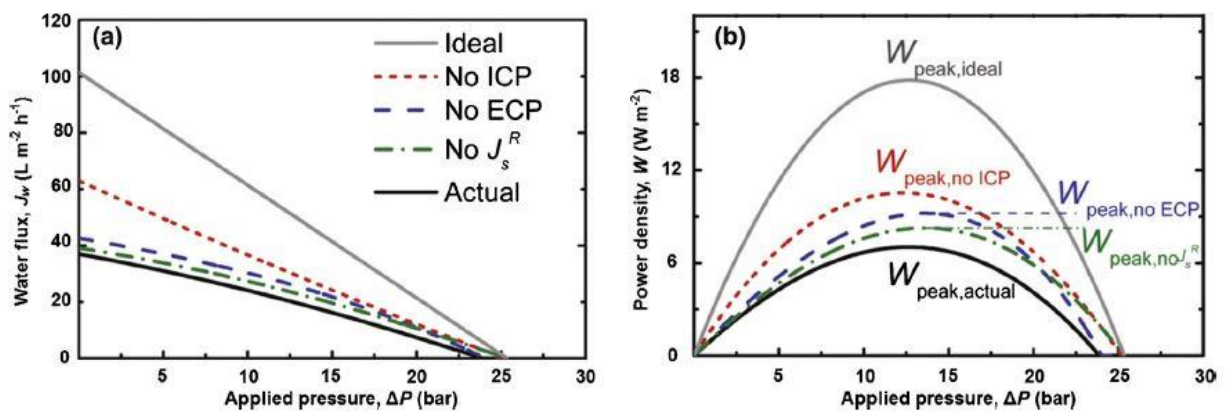


Figura 10. Representación en (a) J_w y en (b) W , en función de ΔP , resultado de enfrenar agua de mar con agua depurada.

En el caso ideal donde todos los factores negativos se desprecian, y se enfrenta agua de mar con agua depurada, el flujo de agua tiene un valor alrededor de $100 \text{ L m}^{-2} \text{h}^{-1}$ y la densidad de potencia 18 W m^{-2} . Sin embargo, los valores actuales distan muchos de este caso ideal, como se comentará posteriormente.

A continuación, en la Figura 11 [8] se representa una relación de la permeabilidad al agua (A) y la permeabilidad a las sales (B), en función del parámetro estructural (S_m) y la densidad de potencia (W), este estudio se realizó para una muestra de 28 g L^{-1} y una determinada membrana de $50 \mu\text{m}$ de espesor a 20°C .

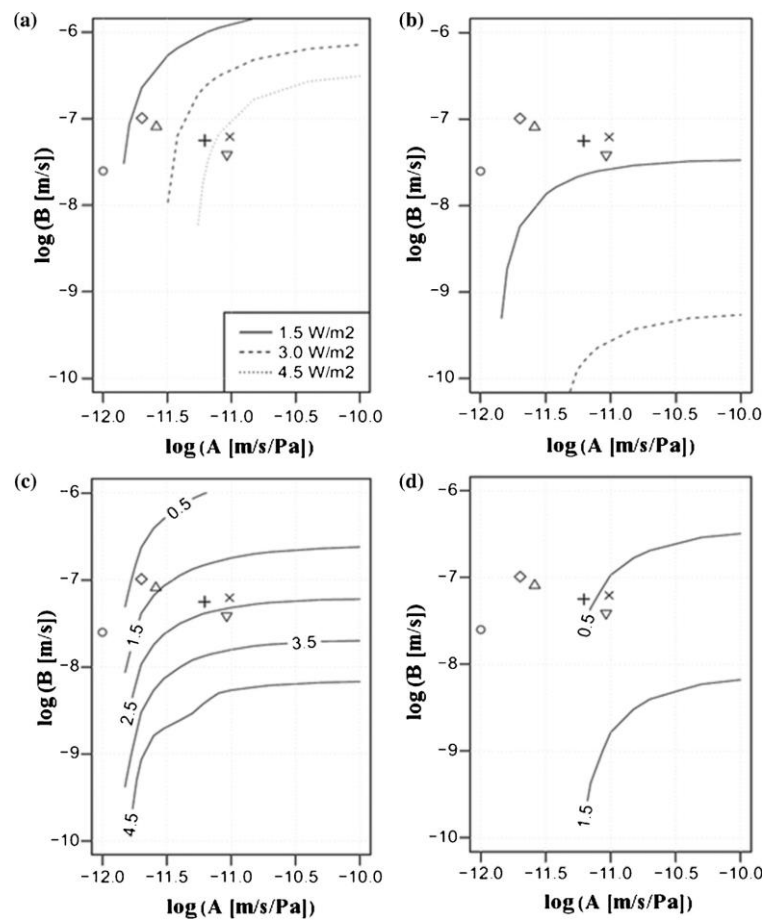


Figura 11. Densidad de flujo constante en (a) $S=0.5 \text{ mm}$ y (b) $S=3 \text{ mm}$. Parámetro estructural (S) contante en (c) $W=1,5 \text{ W/m}^2$ y (d) $W=4,5 \text{ W/m}^2$. Calculado para 28 g/L , $t=50 \mu\text{m}$ y 20°C .

3.2 Membranas usadas en PRO

Como se ha comentado anteriormente, la membrana semipermeable es el elemento crucial de este proceso, ya que controla la cantidad de disolvente que cruza de un fluido a otro. Desde que se comenzó a usar esta tecnología, la investigación y el diseño de nuevas membranas marcan el porvenir de la investigación en PRO.

En un inicio, se comenzó usando las mismas membranas que se venían empleando para los procesos de RO y FO, pero tras observar los pobres resultados de estas, se diseñaron nuevas membranas con características específicas.

3.2.1 Membranas de RO y FO

En el primer momento de comenzarse la investigación en PRO, las membranas que se probaron para el proceso eran las mismas membranas que se venían usándose para RO, estas mostraron gran limitación con una densidad de potencia que distaba bastante de los valores teóricos, estos datos se recogen en la Figura 12 [2], y los datos que en ella se muestran, fueron realizados por W1-W2 [9], W3-W7 [10], W8 [8], W9-W11 [11] y W12 [12].

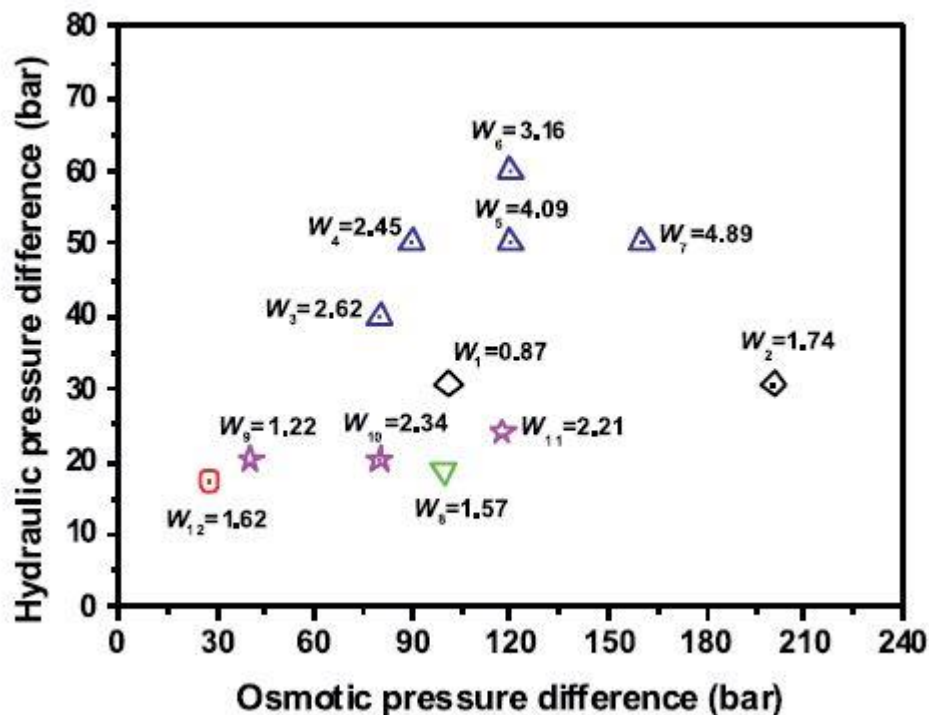


Figura 12. Densidad de potencia obtenida en PRO usando membranas de RO.

De igual forma, se probaron las membranas que se usaban en FO, resumiéndose los datos obtenidos en la Figura 13 [13], [14], [15] y [16].

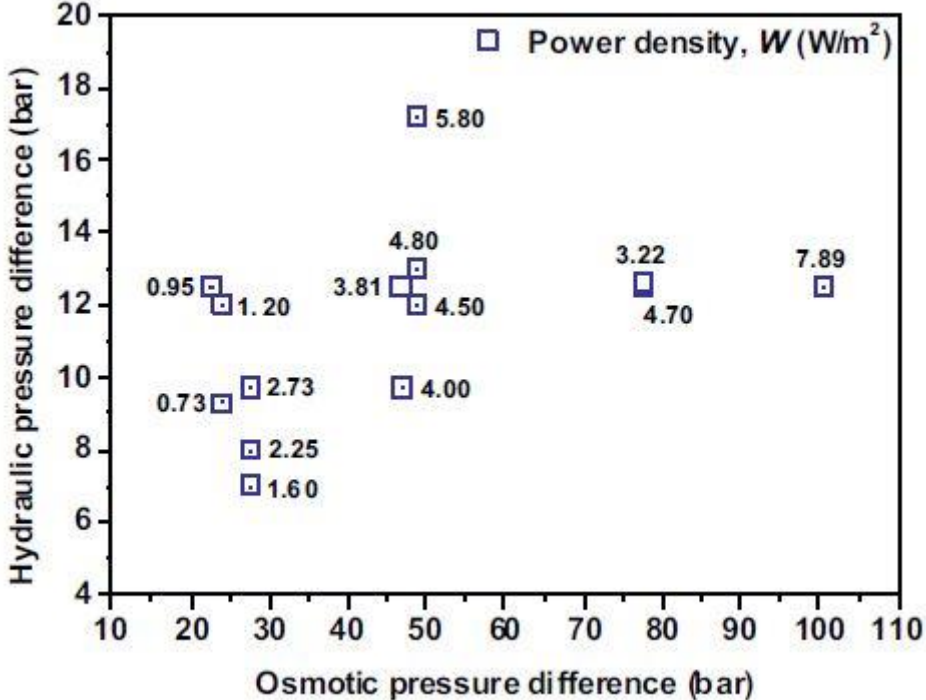


Figura 13. Densidad de potencia obtenida en PRO usando membranas de FO.

3.2.2 Membranas de PRO

En los últimos años, las membranas planas (flat sheet membranes) han ido poco a poco mejorando sus características para hacerlas más atractivas en la aplicación de PRO, tratando sobre todo de minimizar el fenómeno de polarización concentración interna (ICP) y aumentando la permeabilidad al agua (A) modificando las técnicas durante la formación de los polímeros o con diferentes tipos de postratamientos.

En los estudios realizados por Xue Li, Tai-Shung Chung y Tai-Shung Chung [17], queda patente la influencia de manipular el volumen libre en la capa selectiva del polímero, introdujeron un monómero voluminoso como el *p*-xylylenediamine en el polímero *m*-phenylene diamine (MPD), ver Figura 14 [17], entre la polimerización y el postratamiento de éste, con el objetivo de modificar el volumen libre en la estructura de la membrana.

El resultado demostró que un aumento moderado del volumen libre incrementa la permeabilidad del agua y un pequeño descenso de la sal rechazada, esto provoca un aumento del flujo y de la densidad de potencia, aumentando esta última hasta los 6 W m^{-2} cuando la diferencia de presión hidráulica es de 9 bar, valor considerablemente mayor que otros compuestos de película delgada (TFC). Sin embargo, un aumento del volumen específico considerable puede disminuir la selectividad de la membrana y la densidad de potencia debido a los efectos del flujo inverso y ICP.

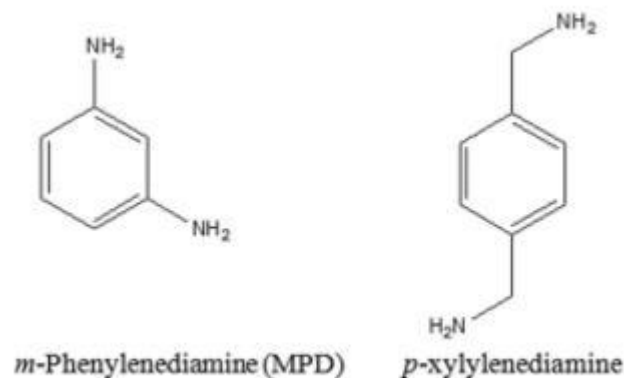


Figura 14. Estructura de MPD y *p*-xylylenediamine.

Tras el uso de estas membranas, se observa que el volumen libre de las capas de TFC disminuye debido a la alta presión a la que se ve sometida.

En este mismo estudio, se observa el comportamiento de diferentes tipos de membranas TFC, estos son:

- TFC, como membrana estándar.
- TFC-B-5, como membrana representativa de TFC fabricada con monómeros mixtos para aumentar su volumen libre.
- TFC-MeOH, como ejemplo de membrana que se sumergen en metanol durante unas 12 horas como método de postratamiento, posteriormente se lavan y se almacenan en agua desionizada hasta el momento del estudio.

En la Figura 15 [17], se representa la presión de rotura (Burst pressure) de estas tres membranas representativas, la cual se define como el punto en el cual el flujo de agua fluye de forma inversa, en la figura se observa como el hecho de añadir el monómero p-xylylenediamine no afecta a la resistencia de la membrana, mientras que el postratamiento en metanol si reduce la presión que es capaz de resistir, lo que implica que la resistencia a la tracción y el módulo de Young disminuyen ligeramente en este caso.

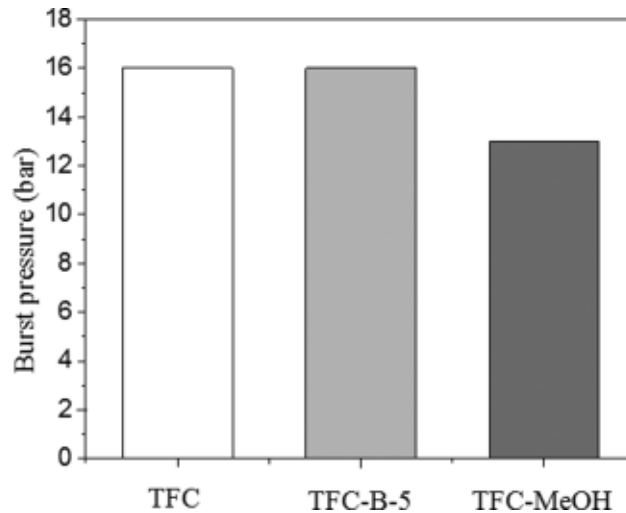


Figura 15. Presión de rotura en membranas características.

Siguiendo con la comparación de estas tres membranas, en la Figura 16 [17] se compara el flujo de agua, la sal rechazada y la densidad de potencia en función de la diferencia de presión hidráulica, para ello se ha usado agua desionizada y agua con una concentración 1 M.

En la Figura 16 se observa como al aumentar la presión hidráulica el flujo de agua decrece para las tres membranas, esto es debido a que la fuerza motriz del proceso ($\Delta\Pi - \Delta P$) disminuye, mientras que el flujo inverso de sal aumenta y la densidad de potencia encuentra un máximo, a partir del cual comienza a disminuir (como se comentó anteriormente, existe una presión hidráulica que maximiza la densidad de potencia y es igual a la mitad de la diferencia de presiones osmóticas).

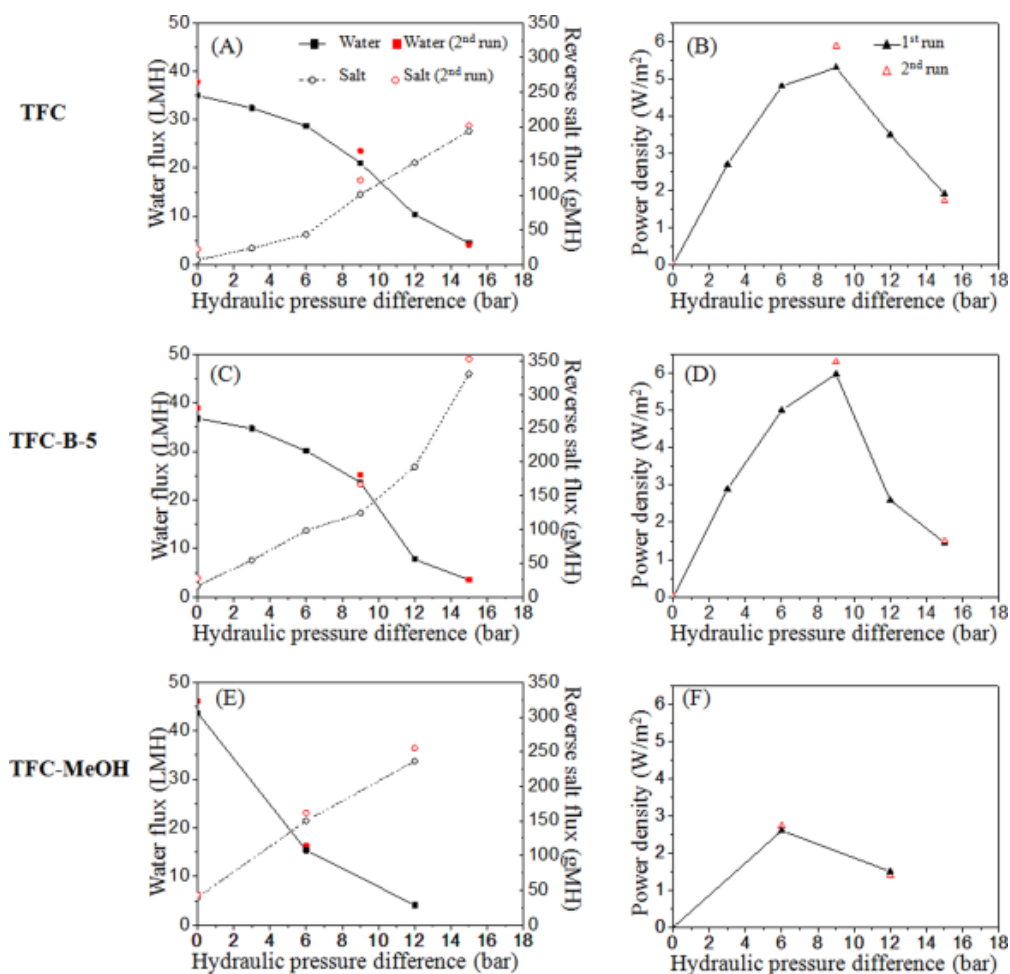


Figura 16. Evolución del flujo de agua, el flujo inverso de sal y la densidad de potencia, en función de la diferencia de presiones hidráulicas para agua desionizada enfrentada a agua salada 1 M.

De la Figura 16, se puede extraer las siguientes conclusiones, la membrana TFC-MeOH muestra el mayor flujo de agua cuando la diferencia de presiones hidráulicas es nula, la membrana TFC-B-5 muestra la máxima densidad de potencia, cercana a 6 W m^{-2} alrededor de los 9 bar de diferencia de presión hidráulica, seguida de la membrana TFC que llega prácticamente a los $5,5 \text{ W m}^{-2}$

La exposición de la membrana a altas presiones puede producir daños en estas, esto puede afectar de manera drástica a variables como la permeabilidad o el rechazo de las sales, en la Tabla 1, se muestran las características antes mostradas junto con las consecuencias que tiene su uso, y por tanto su envejecimiento con el tiempo.

Tabla 1. Características de las membranas antes y después de usarse.

Membrane	Water Permeability Coefficient, A ($L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$)	Intrinsic Water Permeability ^a ($L m^{-1} h^{-1} bar^{-1}$)	Salt Permeability Coefficient ^b , B ($L m^{-2} h^{-1}$)	Salt Rejection ^b (%)	
TFC	0.8 ± 0.2	5.2×10^{-8}	0.10 ± 0.03	86 ± 4	
TFC-B-5	1.0 ± 0.4	5.6×10^{-8}	0.18 ± 0.10	81 ± 8	
TFC-MeOH	1.6 ± 0.2	8.2×10^{-8}	0.36 ± 0.09	79 ± 9	
After PRO process	TFC	0.9 ± 0.2	5.2×10^{-8}	0.13 ± 0.01	84 ± 3
	TFC-B-5	1.2 ± 0.4	4.9×10^{-8}	0.26 ± 0.06	80 ± 2
	TFC-MeOH	1.9 ± 0.5	4.6×10^{-8}	0.63 ± 0.17	72 ± 10

a Intrinsic water permeability of the membrane is a product of water permeability and dense layer thickness (measured by PALS).

b 200 ppm NaCl as the feed solution in RO tests under an applied pressure of 1 bar.

El daño sufrido por las membranas puede observarse en la Figura 17 [17], donde se aprecian imágenes de las tres membranas antes y después de someterse a los test de laboratorio.

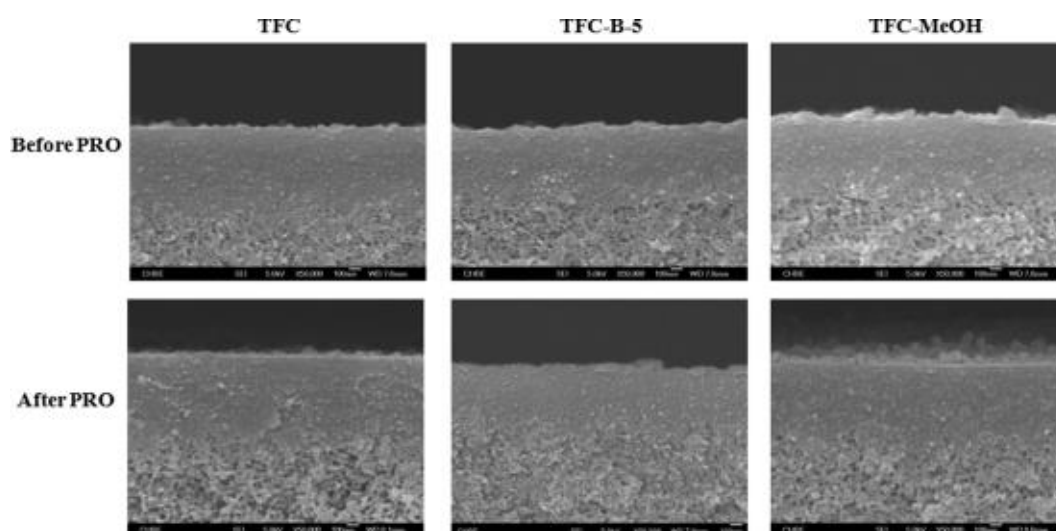


Figura 17. Imágenes SEM de membranas antes y después de test PRO.

Un nuevo estudio, realizado por Gang Han, Sui Zhang, Xue Li b y Tai-Shung Chung [18], parte de un nuevo soporte de membrana Matrimid® 5218 (Vantico Inc.), ver Figura 18, capaz de soportar diferencias de presión de hasta 15 bar. Las membranas llamadas TFC200 y TFC600 fueron en primer lugar sumergidas en soluciones acuosas de 200 y 600 ppm respectivamente de NaCl durante 7 minutos, posteriormente se sometieron a una solución de NaHSO₃ de 1000 ppm durante 5 minutos para ser finalmente sumergidas en metanol y lavadas con agua desionizada. La membrana TFC que no se sometió a ningún tipo de postratamiento fue nombrado como TFC. La influencia de esta nueva estructura se observa en la Figura 19 [18], donde se observa la variación de la permeabilidad al agua (PWP) de esta nueva estructura de membrana en comparación con otra de polyacrylonitrile (PAN) en función del tiempo.

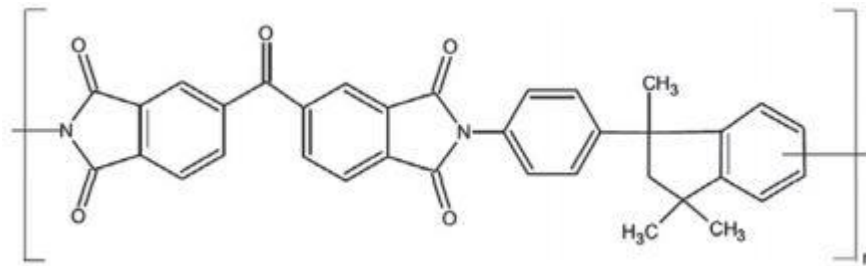


Figura 18. Estructura Matrimid® 5218 (Vantico Inc.).

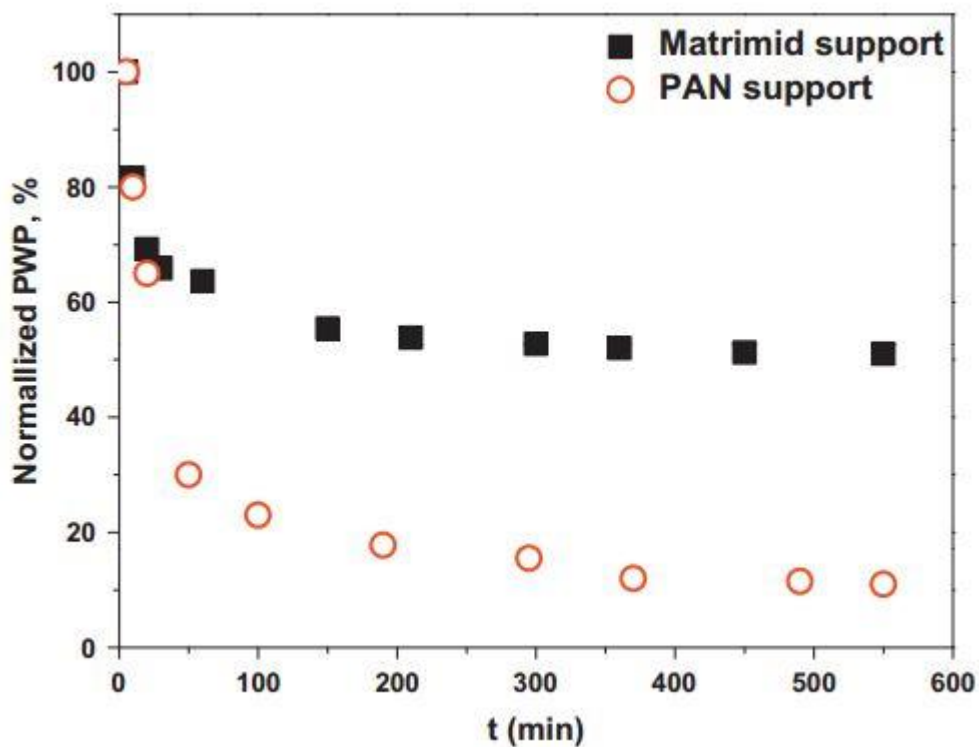


Figura 19. Variación de la permeabilidad al agua pura [LMh/bar] de estructura Matrimid® y PAN en función del tiempo a una presión de 15 bar.

En la Figura 20 [18] se muestra la densidad de potencia para las membranas en estudio cuando se enfrenta un concentrado (1 M) frente a agua desionizada a una temperatura de 25 °C.

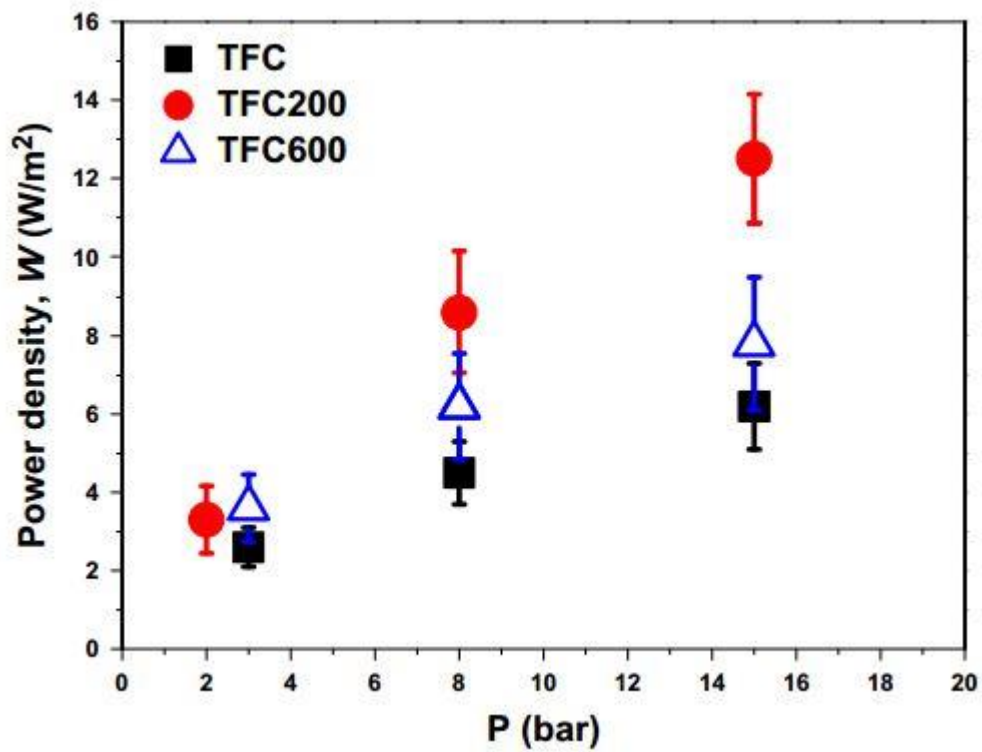


Figura 20. Densidad de concentración para TFC, TFC-200 y TFC-600 resultado de enfrentar concentrado 1 M a agua desionizada.

Resultado de no enfrentar el flujo concentrado a 1 M a agua desionizada sino a agua con pequeña concentración de sales, se puede observar en la Figura 21 [18], en ella se aprecia como al aumentar dicha concentración (y por tanto su presión osmótica) desciende la concentración de potencia, esto se muestra para la membrana TFC-200.

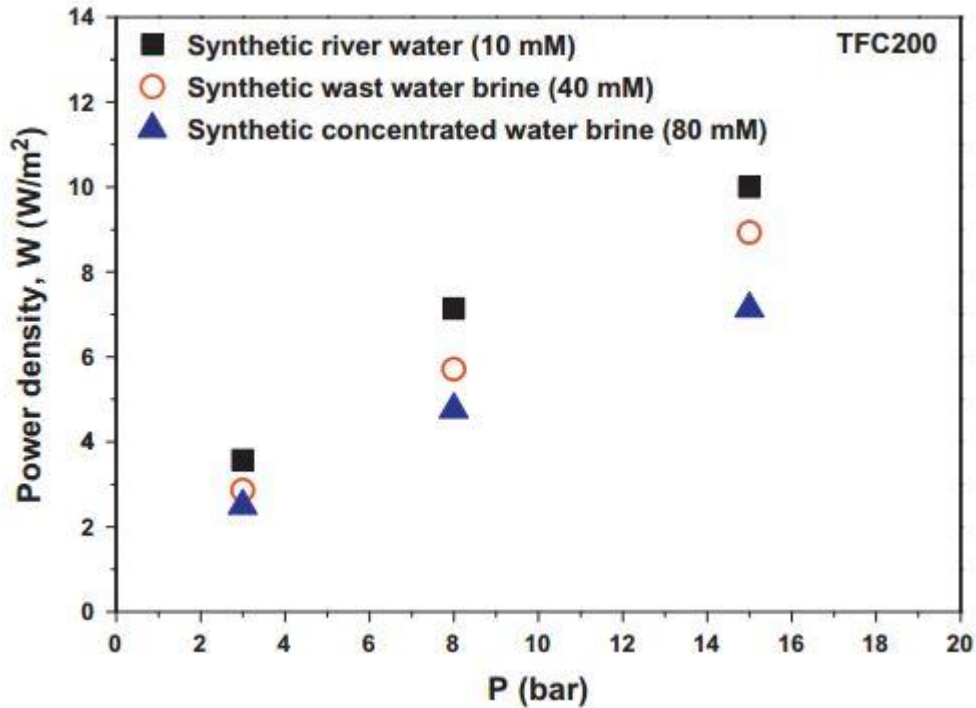


Figura 21. Densidad de potencia de TFC-200 al enfrentar concentrado a 1 M frente a un fluido de diversas concentraciones.

Del estudio, se concluye que las membranas de TFC modificadas con postratamiento, tienen una permeabilidad al agua más alta pero un menor rechazo de sales. Después de un tratamiento leve, la membrana mostró un rango de densidad de potencia de 7 a 12 W/m² cuando se usaban varias corrientes de agua de mar sintéticas. Este buen resultado es fruto de una combinación de:

- Una capa de soporte robusta con un pequeño parámetro estructural.
- Una capa activa altamente permeable (A) con una permeabilidad a la sal relativamente mayor (B).

Al aumentar aún más el grado de post-modificación, el rendimiento PRO disminuyó debido a los efectos adversos de verse incrementado tanto el flujo inverso de sales como el efecto de ICP. Por lo que se concluye que la membrana TFC-200 es la que obtiene mejores propiedades de este estudio.

Yue Cui, Xiang-Yang Liu y Tai-Shung Chung observaron que la influencia de disolventes orgánicos, tales como N,N-dimetilformamida (DMF) es más adecuada para membranas que los alcoholes para membranas de poliamidas. Por ello, estudiaron membranas mecánicamente robustas empleando Matrimid® y utilizaron técnicas de polimerización interfacial (IP). Para mejorar el rendimiento de la membrana TFC, se aplicaron tanto pretratamientos como postratamiento:

- La polimerización interfacial (IP) selectiva se sintetizó en primer lugar, como método de pretratamiento con la adición de Dodecilsulfato sódico (SDS) en la solución acuosa de amina a diversas concentraciones, entre el 0,2% y el 5%.
- La membrana TFC recién fabricada se trató posteriormente mediante N, N-dimetilformamida (DMF) como método de postratamiento, en concentraciones del 10%, 30% y 50%, durante tiempos diferentes que varían entre los 5 minutos y las 24 horas.

Los cambios fisicoquímicos de las membranas TFC y sus efectos sobre el rendimiento PRO fueron sistemáticamente analizados [19] con la ayuda de herramientas analíticas avanzadas.

En la Figura 22 [19], se observa la influencia de la adición de SDS en las características de la membrana, representándose la permeabilidad al agua y el flujo inverso de sales en función de la concentración de ésta. En esta figura se observa como existe un máximo de flujo de agua alrededor del 2% de concentración, a partir de la cual dicho flujo comienza a descender, mientras que el flujo inverso de sales desciende ligeramente al añadir SDS, pero después permanece relativamente constante su valor.

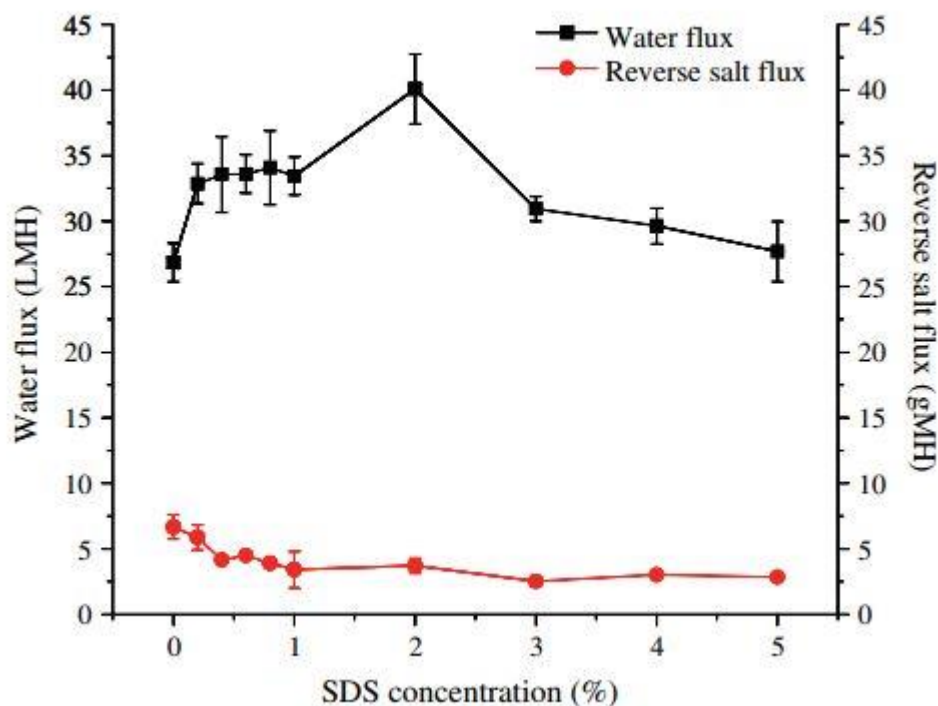


Figura 22. Influencia de la concentración de SDS en el flujo de agua y el flujo inverso de sales. Resultado de enfrentar una solución 1 M de NaCl con agua depurada.

La estructura de la membrana en función de la concentración de SDS se muestra en la Figura 23 [19], en ella se aprecia como cuando su concentración es prácticamente nula los nódulos son de pequeño tamaño y dispersados, cuando la concentración va aumentando también lo hace el tamaño de los nódulos, hasta llegar a un máximo en el 2%, a partir del cual estos comienzan a disminuir su tamaño. Conviene señalar la relación existente al coincidir el porcentaje de SDS para el mayor tamaño de nódulos con el comentado anteriormente de mayor flujo de agua.

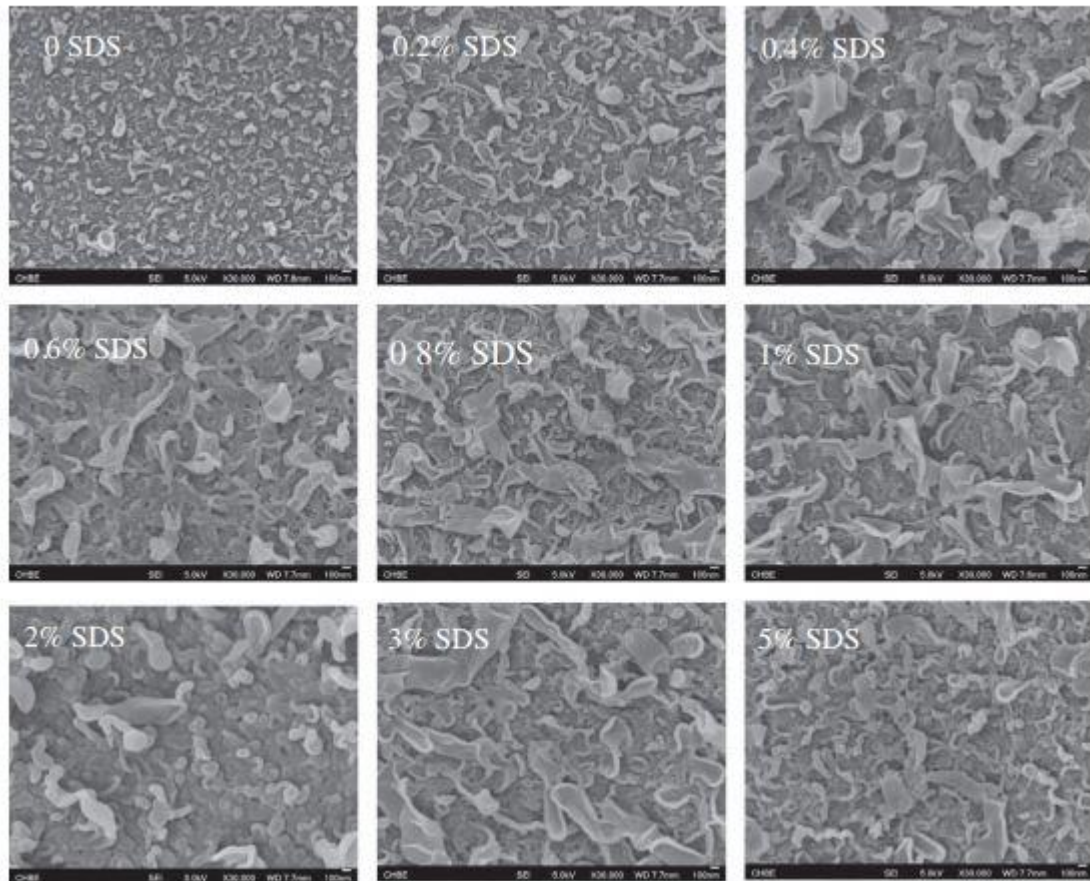


Figura 23. Estructura de membranas TFC fabricada con diferentes concentraciones de SDS.

Una vez demostrado que con una concentración del 2% en el método de pretratamiento se optimizan las propiedades que más interesan para esta aplicación, se va a estudiar ahora la influencia de los métodos de postratamientos, como se comentó anteriormente, se pone en contacto una solución con diferentes concentraciones de N, N-dimetilformamida (DMF) a 10%, 30% y 50%. En la Figura 24 [19] se muestra la densidad de potencia en función de la diferencia de presión hidráulica para distintas posibilidades, así como el flujo de agua.

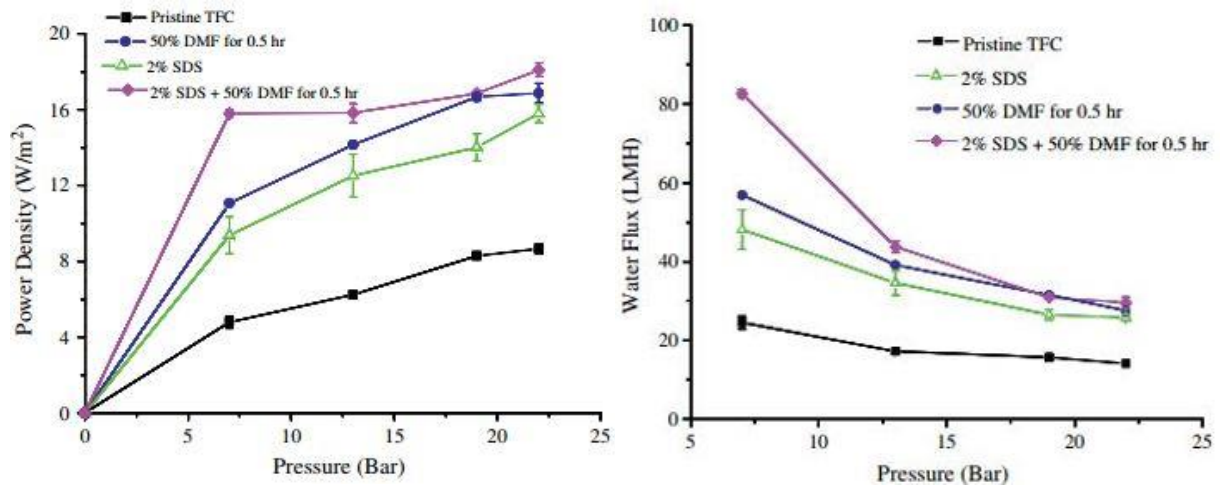


Figura 24. Densidad de potencia y flujo de agua en función de la diferencia de presión hidráulica para distintas concentraciones de SDS y DMF. Resultado de enfrentar una concentración 1 M de NaCl y agua depurada.

La influencia de las diferentes concentraciones a las que se somete el postratamiento en su deterioro por el tiempo se muestra en la Figura 25 [19], donde se representa tanto el flujo de agua como el flujo inverso de sales en función del tiempo.

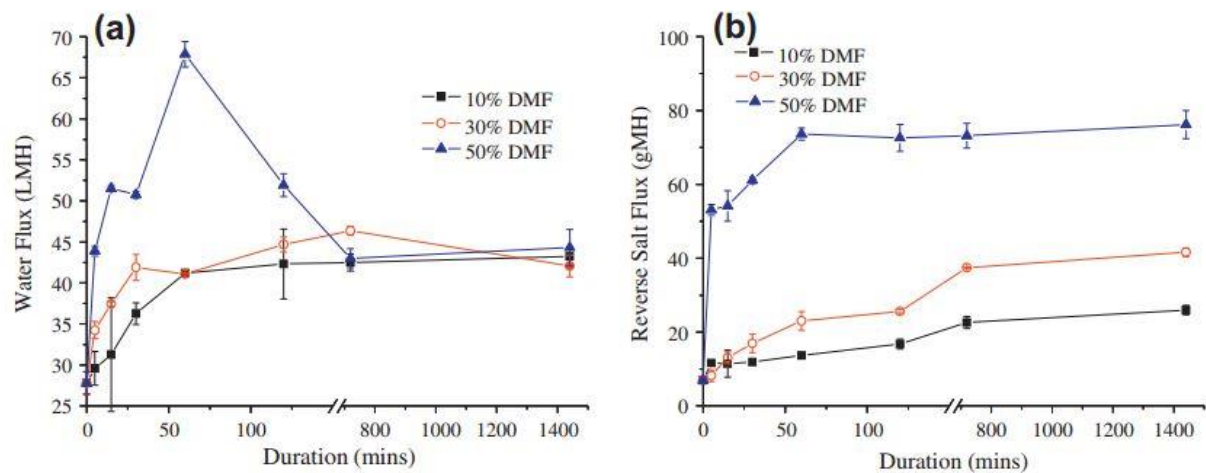


Figura 25. Flujo de agua (a) y flujo inverso de sales (b) en función del tiempo.

En este estudio quedó de manifiesto hasta tres tipos diferentes de tratamientos:

- La adición de SDS en soluciones antes de la reacción de polimerización interfacial, produce membranas TFC capaces de obtener densidad de potencia de hasta $15,79 \text{ W/m}^2$.
- De la inmersión de membranas TFC en soluciones acuosas DMF resulta densidades de potencia de $16,87 \text{ W/m}^2$.
- La combinación del tratamiento de SDS y DMF en membranas TFC aumenta la densidad de potencia hasta $18,09 \text{ W/m}^2$

Todas estas membranas además llegaron a soportar hasta diferencias de presión de 22 bar [19].

Chun Feng Wan, Bofan Li, Tianshi Yang y Tai-Shung Chung en un nuevo estudio publicado a mediados de 2016 [20], investigan la tecnología para fabricar módulo de fibra hueca TFC mediante el montaje en cilindro. La mayor parte de estos conocimientos se han mantenido y se mantienen bajo secreto comercial. Los conceptos básicos de este proceso de observan en la Figura 26 [20].

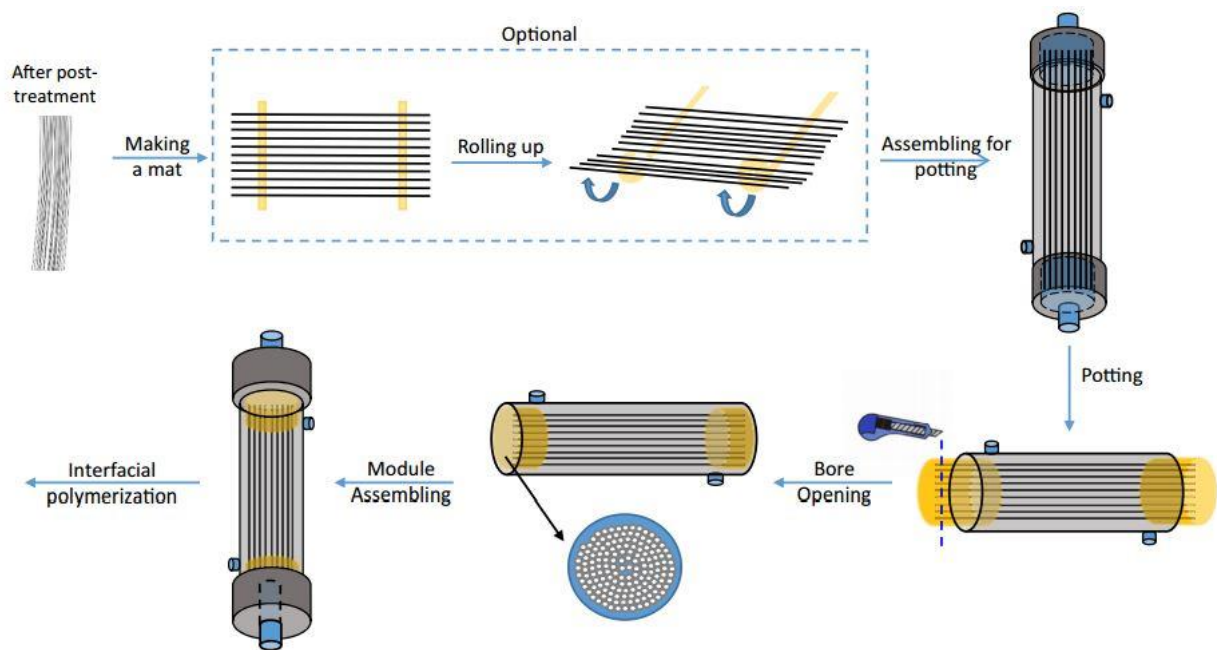


Figura 26. Construcción paso a paso de una estructura de membrana hueca.

Para la polimerización interfacial se llevaron a cabo dos procedimientos, por cada fibra hueca, se hizo circular un caudal de 0.5 mL/min de MPD durante 3, 4 y 7 minutos, como se muestra en la Figura 27. En segundo lugar, se hizo circular el mismo caudal pero esta vez de una solución de cloruro de trimesoyl durante 5, 7 y 9 minutos.

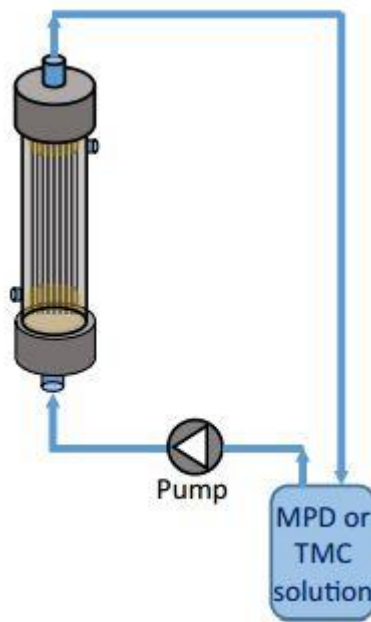


Figura 27. Métodos de postratamiento en fibra hueca.

De estos tipos de fibra se obtienen los valores de permeabilidad al agua y al flujo inverso de sales que se observa en las siguientes tablas, para las membranas que se sometieron a MPD en la Tabla 2, y a las que se les hizo circular cloruro de trimesoyl por su interior en la Tabla 3.

Tabla 2. Permeabilidad al agua y al flujo inverso de sales en fibra hueca sometida a postratamiento con MPD.

MPD time (min)	A (LMH/bar)	B (LMH)
3	2.5	0.9
5	2.3	0.6
7	1.9	0.4

Tabla 3. Permeabilidad al agua y al flujo inverso de sales en fibra hueca sometida a postratamiento con cloruro de trimesoyl.

TMC time (min)	A (LMH/bar)	B (LMH)
5	2.3	0.5
7	2.3	0.5
9	2.2	0.5

El último parámetro que estudiaron fue la influencia de la densidad de empaquetamiento en la densidad de potencia y el flujo de disolvente, resultado de enfrentar una concentración 1 M de NaCl contra agua pura, se observa en la Figura 28, en función de la densidad de empaquetamiento, para valores del 2%, 30% y 50%.

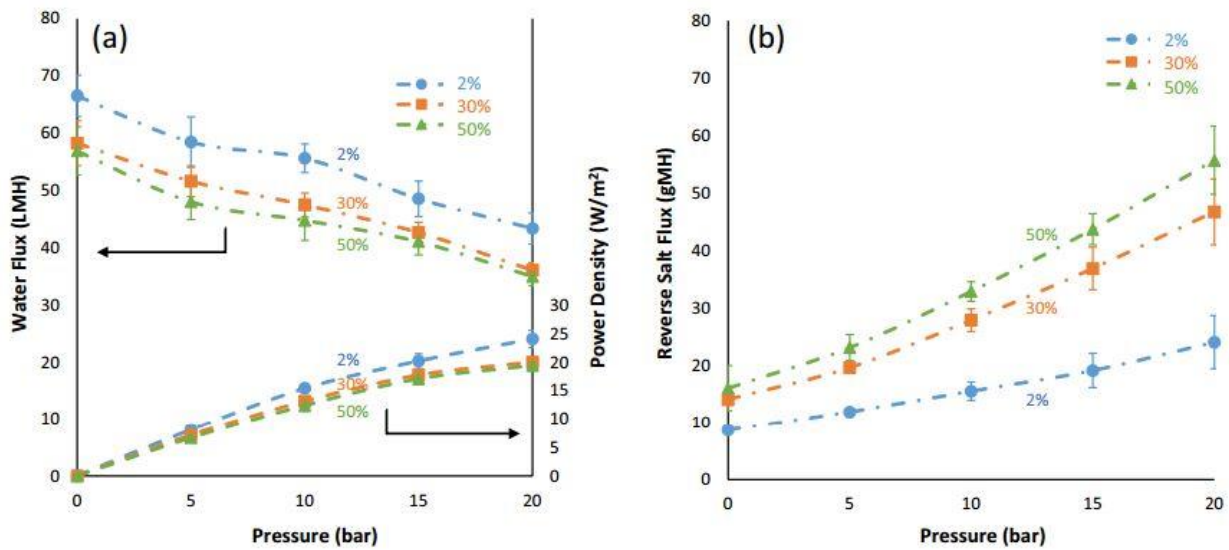


Figura 28. Flujo de agua, densidad de potencia y flujo inverso de sales al enfrentar concentración 1 M contra agua desionizada, para membranas con valores de 2,30 y 50% de empaquetamiento.

3.2.3 Recopilación de la información sobre membranas.

Toda esta información sobre las diversas membranas mencionadas puede unirse y agruparse para así observarse las distintas características comunes a todas ellas. Los datos a partir de los cuales se elaboran las siguientes figuras pueden observarse en el Anexo.

La representación de la densidad de potencia frente a la diferencia de presiones hidráulicas se muestra en la Figura 29. En ella se observa como en todos los casos la tendencia es ascendente hasta llegar a un máximo a partir del cual la densidad de potencia comienza a descender – según Figura 10 -. La posición del máximo se corresponde con la mitad de la diferencia de presiones osmóticas de los flujos que se enfrentan a ambos lados de la membrana.

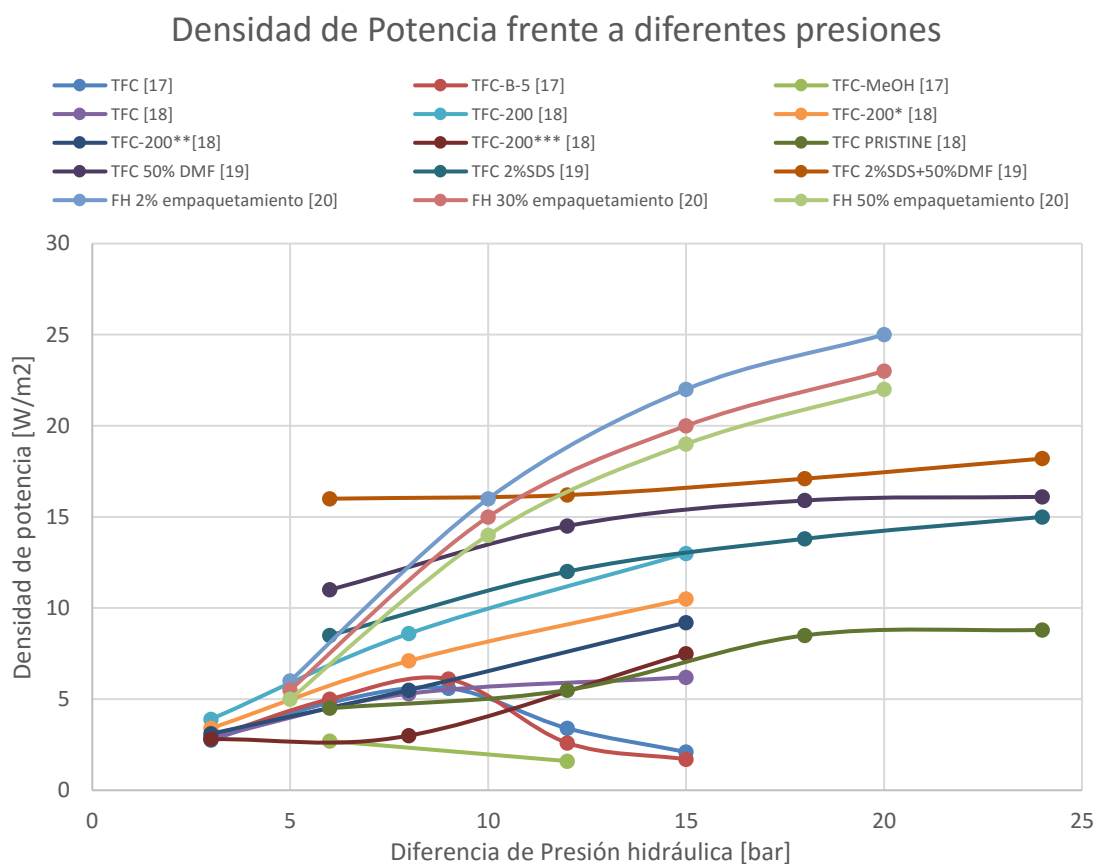


Figura 29. Densidad de potencia frente a diferencia de presión hidráulica, resultado de enfrentar un fluido concentrado 1 M, con agua desionizada, excepto * que se enfrenta a 10 Mm, ** a 40Mm y *** A 80 mM.

Otra información que puede deducirse a partir de los valores experimentales es el de la permeabilidad del agua, este valor no suele aparecer explícitamente en la literatura, por lo que se ha procedido a calcularse de forma indirecta a partir del caudal de agua que atraviesa la membrana o de la densidad de potencia mediante las ecuaciones antes mencionadas.

El valor de la permeabilidad calculado a partir de la densidad de potencia se observa en la Figura 30, mientras que calculado mediante el flujo de disolvente se observa en la Figura 31.

Valores de permeabilidad a partir de densidad de potencia

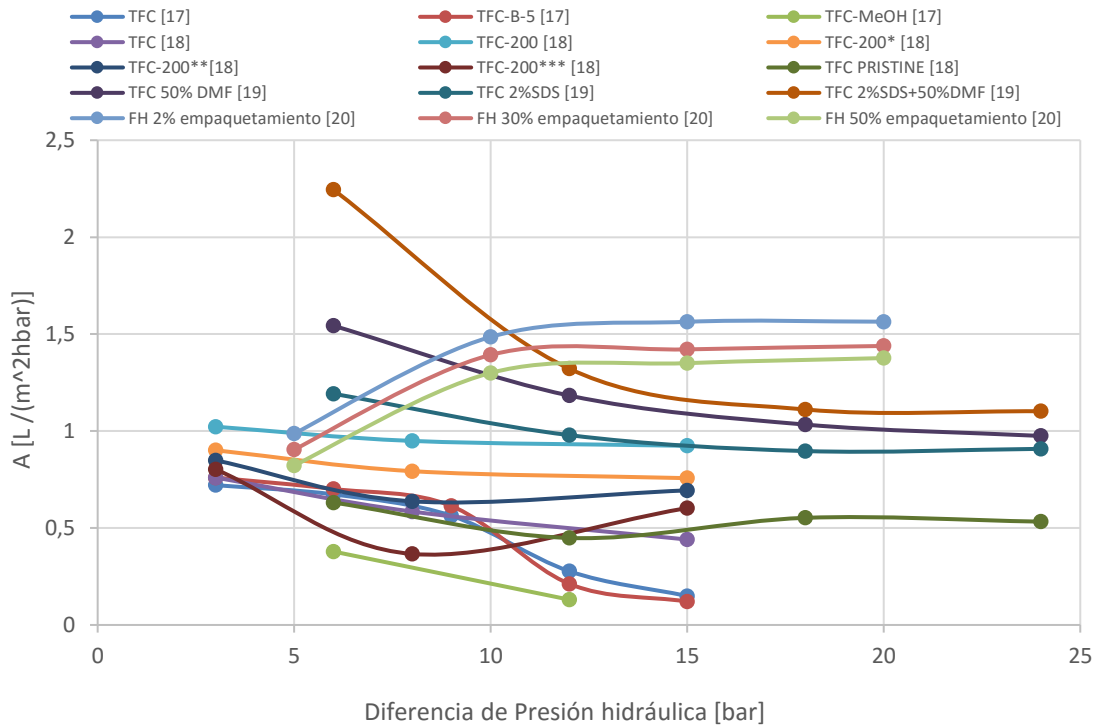


Figura 30. Valores de permeabilidad al disolvente calculador a partir de los datos experimentales de densidad de potencia, resultado de enfrentar un fluido concentrado 1 M, con agua desionizada, excepto * que se enfrente a 10 Mm, ** a 40Mm y *** A 80 mM.

Valores de permeabilidad a partir del flujo de disolvente

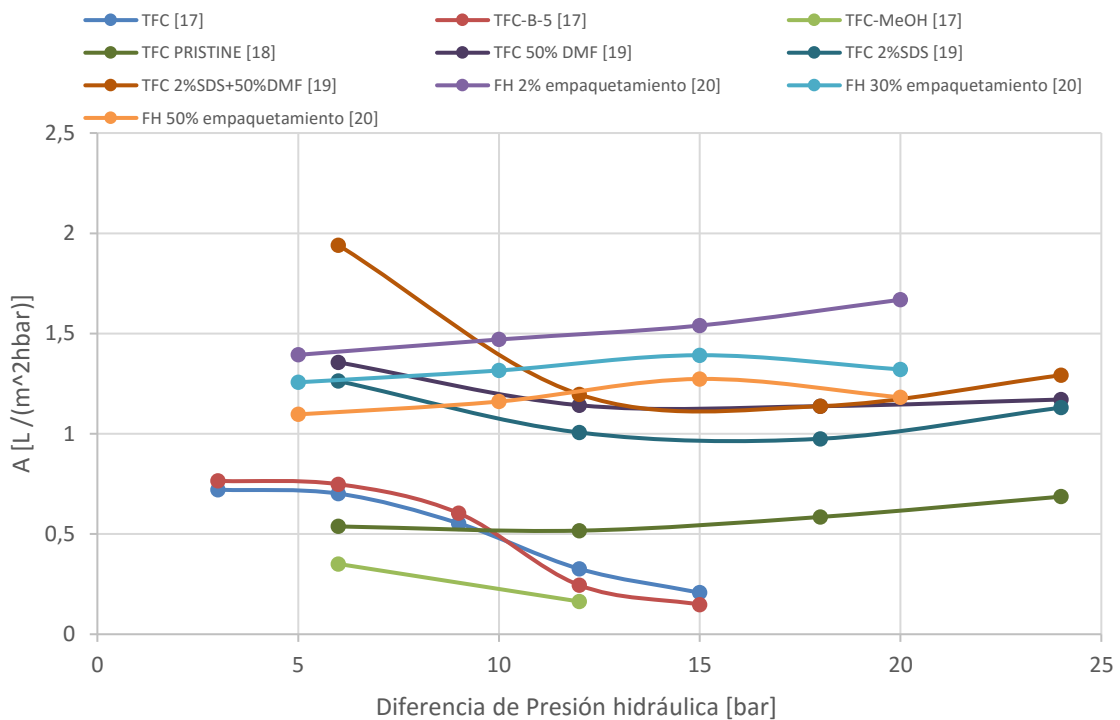


Figura 31. Valores de permeabilidad al disolvente calculador a partir de los datos experimentales de flujo de disolvente, resultado de enfrentar un fluido concentrado 1 M, con agua desionizada, excepto * que se enfrente a 10 Mm, ** a 40Mm y *** A 80 mM.

También se puede realizar un repaso histórico de la evolución que ha experimentado las membranas a lo largo del siglo XX. En la Figura 32 se observa la evolución que han tenido las membranas en ensayo de laboratorio resultado de enfrentar un concentrado 1 M con agua desionizada. El aumento de publicaciones sobre esta tecnología ha crecido exponencialmente lo que hace prever una continuación en la mejora de las propiedades de las membranas semipermeables que permita rentabilizar aún más el flujo altamente concentrado.

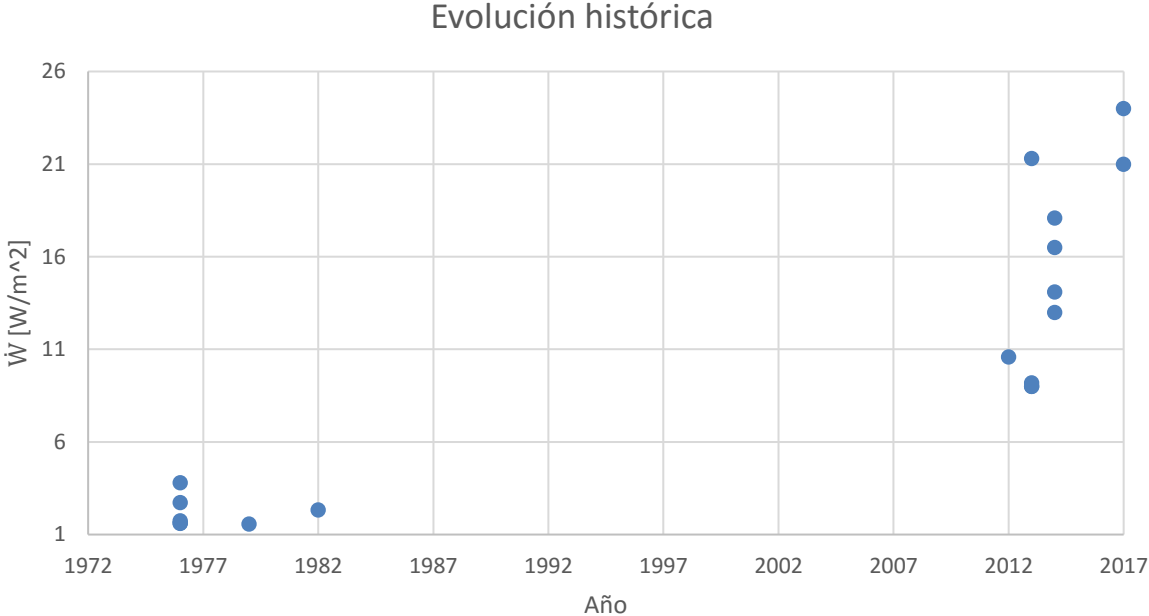


Figura 32. Evolución histórica de la densidad de potencia, concentrado 1M frente a agua desionizada.

4 POTENCIAL TEÓRICO DE LA TECNOLOGÍA PRO

Tras haber recopilado parte de la información disponible en las últimas publicaciones científicas, ahora estos datos se aplicarán en el estudio de tres casos prácticos con aplicaciones reales en distintos lugares del planeta, las zonas elegidas son zonas con escasos recursos hídricos, lo cual hace necesario la implantación de plantas desaladoras y la consecuente producción de un fluido altamente concentrado.

4.1 Presentación de los casos de estudio

De las tres zonas escogidas, dos son propias del Estado Español, una con características mediterráneas para aplicación en esta misma costa y otra de características atlánticas con aplicación en las Islas Canarias, así como un tercer caso de estudio con aplicación en la Península Arábiga, en concreto en Arabia Saudí. Las características de cada uno de los tres casos de estudio se presentan a continuación:

- Caso A. Características atlánticas típicas de las Islas Canarias, agua de mar de 37.500 ppm a una temperatura de 21 °C enfrentado a concentrado con una concentración de 85.000 ppm -Esta alta concentración en este caso de estudio se logra gracias a las condiciones muy particulares de este archipiélago-.
- Caso B. Propiedades típicas de la costa mediterránea, agua de mar de 40.000 ppm a una temperatura de 25 °C enfrentado a concentrado con una concentración de 75.000 ppm.
- Caso C. Propiedades propias del golfo pérsico, con aplicación en Arabia Saudí, agua de mar de 45199 ppm a una temperatura de 34 °C enfrentado a un concentrado cuya concentración es 76.707 ppm [21].

La densidad de cada uno de los fluidos antes comentado será un valor clave en el posterior estudio, a continuación, se exponen estos valores en función de la temperatura y salinidad de cada caso.

Tabla 4. Densidad de los fluidos de trabajo en distintas condiciones.

Tipo de fluido	C. Atlánticas	C. Mediterráneas	C. Arábigas
Concentrado	$\rho = 1063 \text{ kg/m}^3$	$\rho = 1054 \text{ kg/m}^3$	$\rho = 1052 \text{ kg/m}^3$
Agua de mar	$\rho = 1027 \text{ kg/m}^3$	$\rho = 1027 \text{ kg/m}^3$	$\rho = 1028 \text{ kg/m}^3$

4.2 Máximo potencial de aprovechamiento

Una vez definido las diferentes características y limitaciones de las membranas de las que se dispone actualmente y tras haber presentado los casos de estudio, se procede a calcular el máximo potencial teórico de la tecnología PRO en estas zonas de estudio con las membranas que se dispone actualmente.

- Caso A.

Para las condiciones atlánticas ya comentadas, la presión osmótica del lado concentrado vale 68,36 bar, mientras que la presión de agua de mar vale 27,46 bar, para valores de permeabilidad a la membrana (A) comprendido entre 1 y 2 $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$, se obtienen las Figura 33 y Figura 34, donde se representa la densidad de potencia y el flujo de disolvente respectivamente a través de la membrana para diferentes valores de presión hidráulica entre ambos fluidos.

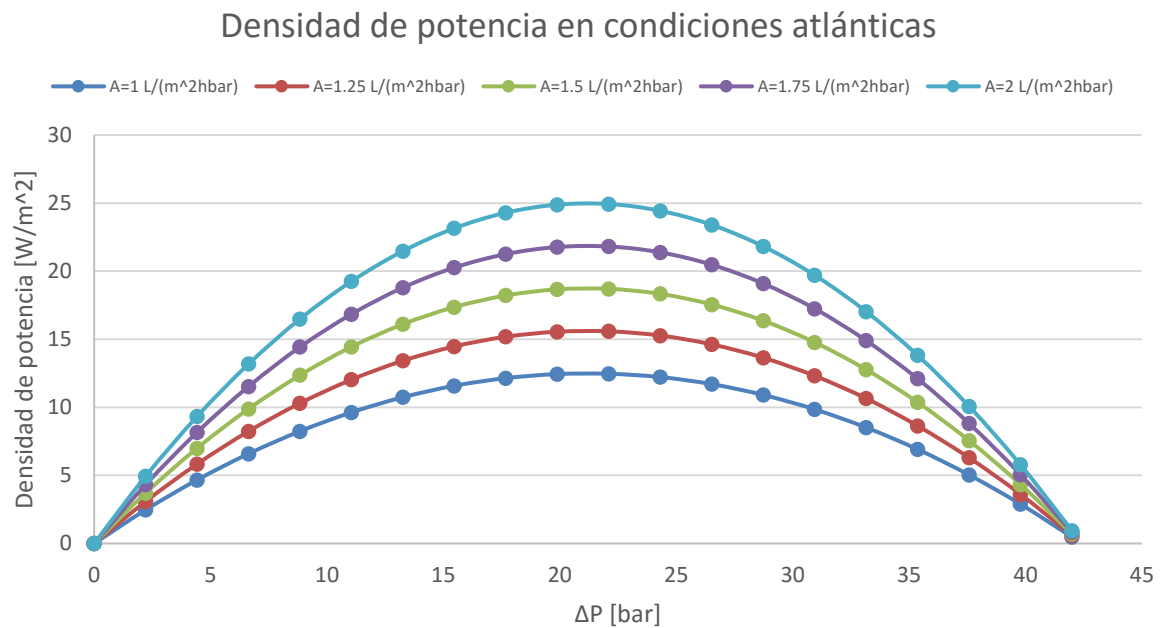


Figura 33. Densidad de potencia en condiciones atlánticas, al enfrentar concentrado a agua de mar para distintas membranas.

Como se justificó en el punto anterior, existe una diferencia de presiones hidráulicas que maximiza la densidad de potencia.

Flujo de disolvente en condiciones atlánticas

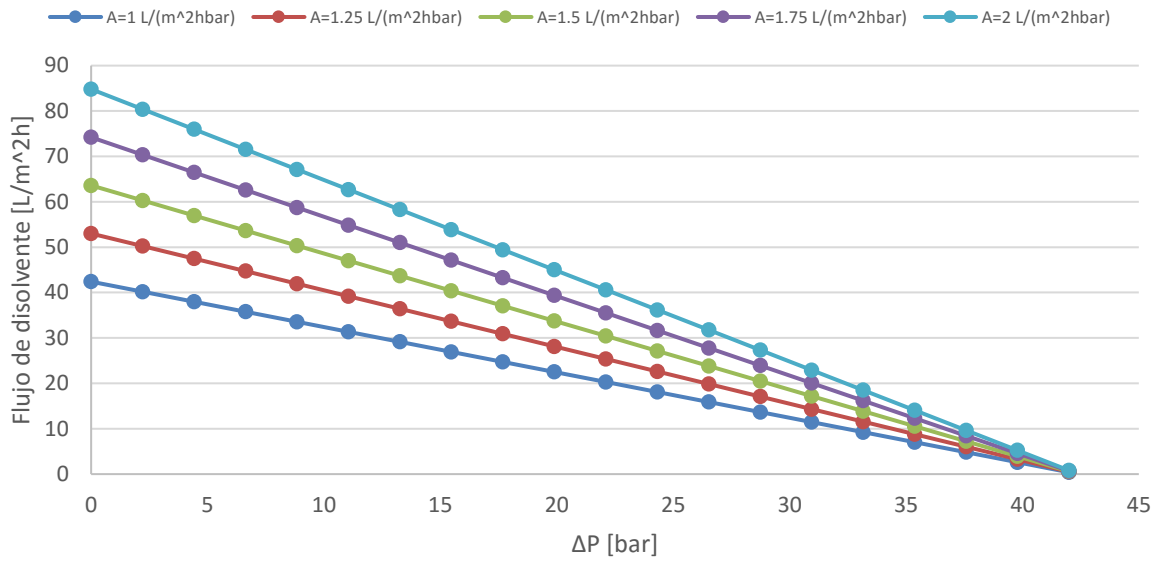


Figura 34. Flujo de disolvente en condiciones atlánticas, al enfrentar concentrado a agua de mar para distintas membranas.

En cuando al flujo de disolvente, este se ve disminuido a medida que aumenta la diferencia de la presión hidráulica ya que esta se opone esta al flujo de disolvente.

Estos valores teóricos se ven fuertemente limitados por la resistencia mecánica de las membranas, ya que las diferencias de presión considerada para maximizar la potencia no siempre es soportada por las membranas, también hay que tener en cuenta la pérdida de carga que ocurre en ambos fluido así como las variaciones de concentración a lo largo del proceso, estas últimas tenderán a igualarse, lo que dará lugar a una disminución de la diferencias de presión osmótica, hecho que repercutirá negativamente en el proceso.

- Caso B. Aplicación mediterránea.

En este caso, las concentraciones y temperaturas son típicas de la costa española en este mar, la presión osmótica del lado concentrado vale 59,77 bar y del agua de mar 29,8 bar. Repitiendo el mismo análisis anterior se obtienen las Figura 35 y Figura 36.

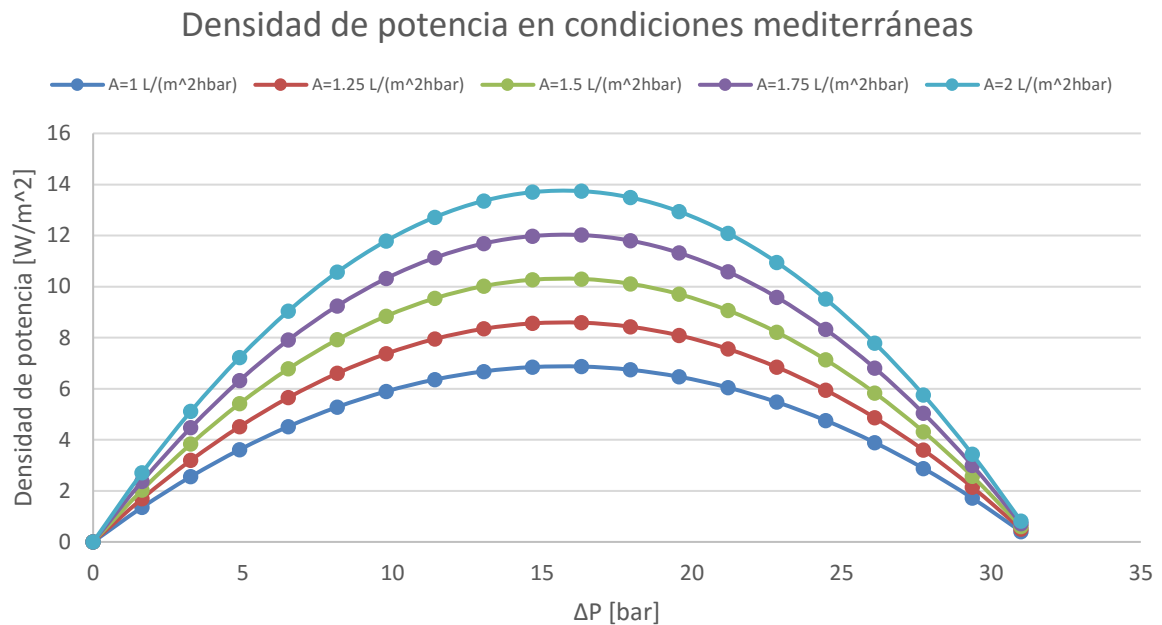


Figura 35. Densidad de potencia en condiciones mediterráneas, al enfrentar concentrado a agua de mar para distintas membranas.

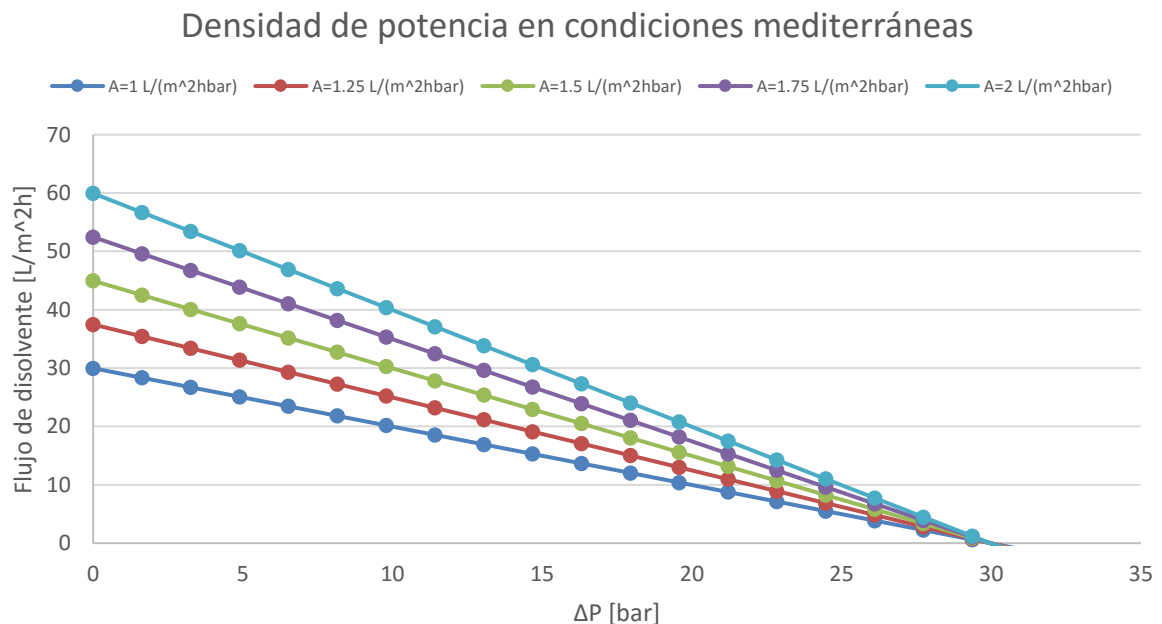


Figura 36. Flujo de disolvente en condiciones mediterráneas, al enfrentar concentrado a agua de mar para distintas membranas.

- Caso C. Golfo Pérsico.

Por último, en el tercer caso de estudio, cuyas características son propias del Golfo Pérsico, el caso de estudio corresponde a la costa de Arabia Saudí y los valores de presión osmótica en el lado concentrado y agua de mar respectivamente valen 63,21 y 34,95 bar. Las gráficas de densidad de potencia y flujo de disolvente que se obtienen son las Figura 37 y Figura 38:

Densidad de potencia en condiciones arábicas

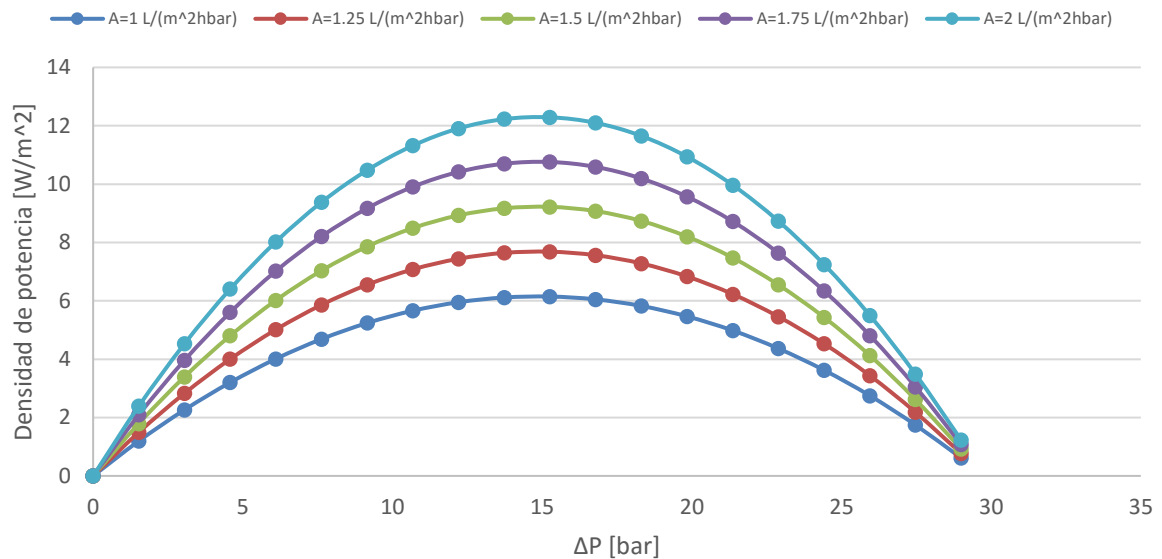


Figura 37. Densidad de potencia en condiciones típicas del Golfo Pérsico, al enfrentar concentrado a agua de mar para distintas membranas.

Flujo de disolvente en condiciones arábicas

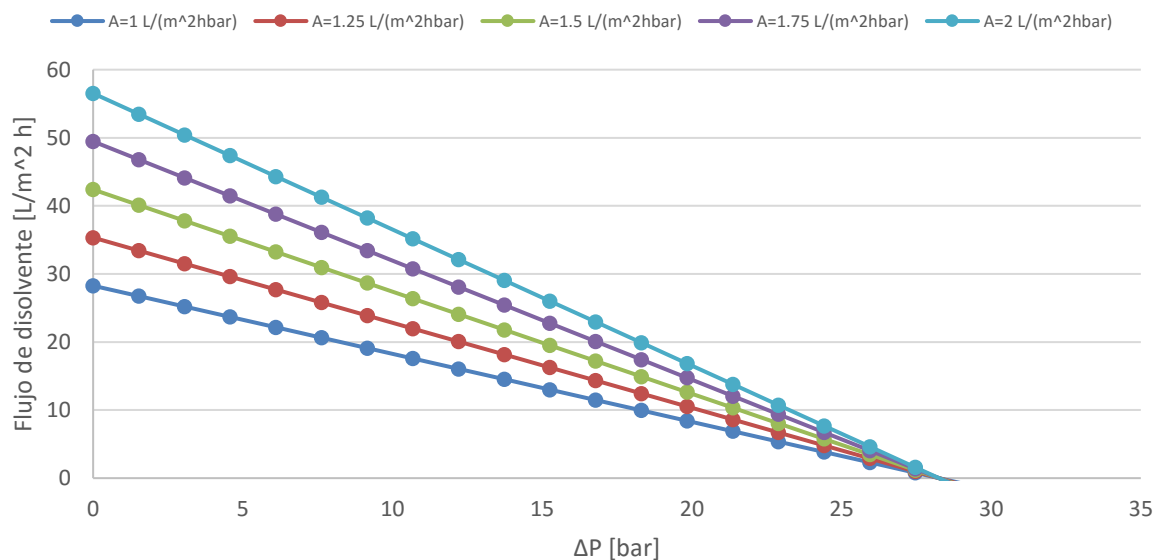


Figura 38. Flujo de disolvente en condiciones típicas del Golfo Pérsico, al enfrentar concentrado a agua de mar para distintas membranas.

5 ESTUDIO PRÁCTICO DE LA IMPLEMENTACIÓN DE LA TECNOLOGÍA PRO

A continuación, se va a realizar un estudio práctico sobre los casos de estudio explicados anteriormente. Se parte de la situación objeto en este estudio, una instalación de PRO implantada en una planta desaladora. Se dispone del fluido concentrado y de agua de mar, este último en principio un recurso ilimitado por lo que no se escatima en su uso, motivo por el cual, la gran diferencia de caudales existente nos permite suponer constante la concentración del agua de mar a lo largo del proceso, mientras que la concentración del flujo concentrado si se verá visiblemente afectada (como consecuencia del flujo de disolvente), lo que provocará un descenso de la concentración salina del fluido concentrado.

Para este estudio se supone que se parte de membranas tubulares huecas, las más extendidas en la industria de la desalación, se supone un valor de coeficiente de permeabilidad (A) acorde a este tipo de tecnología, estos se deducen a partir de la Figura 30 y Figura 31, el valor de coeficiente de permeabilidad elegido para este estudio es de $1,5 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$, valor típico de las membranas actuales como se demostró anteriormente.

La geometría de la membrana se ha definido con un radio interior de 25,4 mm (1 in) y una longitud de 2 m por el que circula un caudal de 20 kg/h de concentrado, se supone una pérdida de carga de 1 bar para ambos fluidos a lo largo del proceso y que ambos evolucionaran de forma contracorriente. Para estas condiciones, el área disponible es de $0,3192 \text{ m}^2$. La presión hidráulica de diseño del flujo presurizado se considerará aquella que maximice la densidad de potencia, con un máximo de presión igual a 20 bar, limite a partir del cual la membrana resultaría perforada.

Para estudiar la evolución de la concentración y, por tanto, de la presión osmótica se procede a discretizar la membrana para calcular en cada una de sus partes el flujo de agua que se consigue presurizar, es decir, la cantidad de disolvente que pasa del agua de mar al concentrado. A la salida de dicha discretización, se recalcula la concentración, hallándose su nueva presión osmótica y el nuevo caudal de flujo que atraviesa la membrana. Esto se recoge en la Tabla 5 para las condiciones atlánticas.

En condiciones atlánticas como se justificó anteriormente, la presión hidráulica que maximiza la densidad de potencia es ligeramente superior a 20 bar, pero se tomará como diseño la presión de 20 bar por limitaciones mecánicas.

Tabla 5. Evolución del comportamiento de una membrana de PRO en condiciones atlánticas.

Porcentaje de membrana recorrido	S entrada	J [L/m ² h]	P osmótica [bar]	\dot{W} [W/m ²]	S salida
0	0,08500	31,36	68,36	15,68	0,08095
10	0,08095	25,54	64,48	12,77	0,07792
20	0,07792	21,28	61,64	10,64	0,07557
30	0,07557	18,01	59,47	9,007	0,07369
40	0,07369	15,43	57,75	7,717	0,07215
50	0,07215	13,34	56,35	6,67	0,07087
60	0,07087	11,61	55,2	5,805	0,06979
70	0,06979	10,16	54,23	5,08	0,06887
80	0,06887	8,931	53,41	4,466	0,06809
90	0,06809	7,894	52,72	3,947	0,06741
100	0,06741	6,993	52,12	3,496	0,06681

Como era de esperar, en la Tabla 5 se comprueba que a medida que el fluido concentrado avanza por la membrana su concentración va disminuyendo, lo que produce una menor presión osmótica del lado concentrado como se observa en la Figura 39. Esto disminuye la diferencia de presiones osmóticas entre ambos fluidos, motor del movimiento del disolvente, lo cual afecta negativamente al flujo que atraviesa la membrana, motivo que justifica una disminución drástica de la densidad de potencia a medida que se avanza por la membrana.

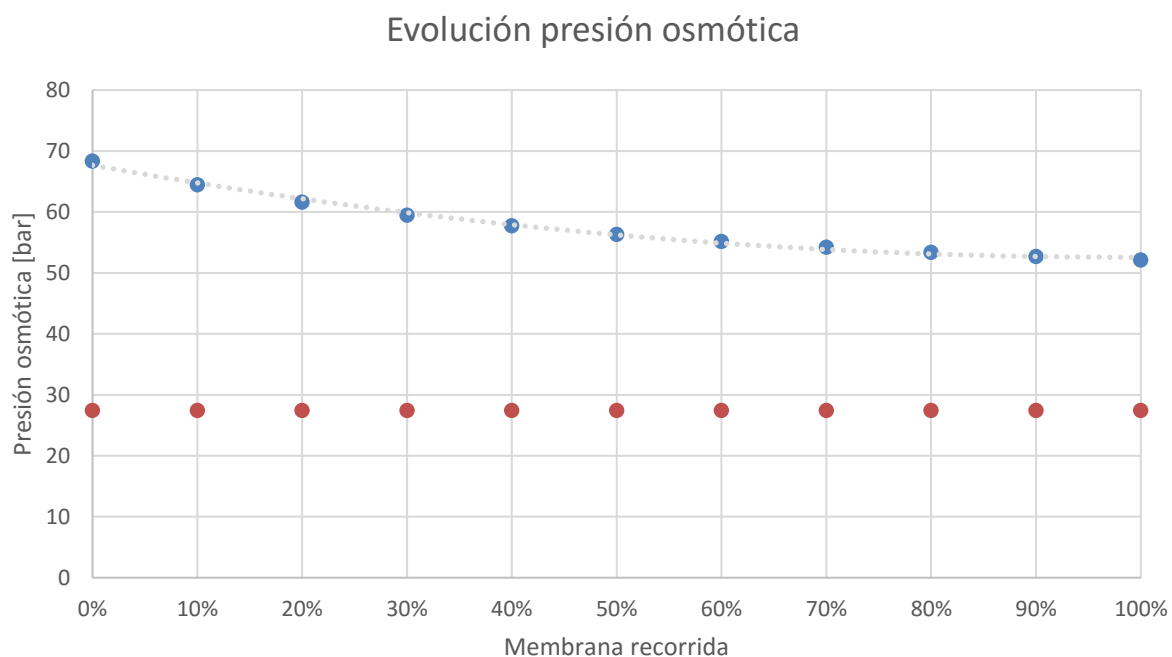


Figura 39. Evolución de la presión osmótica a lo largo de la membrana.

La potencia total que se obtiene mediante la presurización del disolvente de acuerdo con las hipótesis realizadas es de 2.61 W. Obtenido como el caudal volumétrico por unidad de área de permeado por la diferencia de presiones hidráulicas, de esta forma se calcula la densidad de potencia propia de cada discretización, finalmente multiplicando esta por el área de cada una de las discretizaciones resulta el valor de 2.61 W. A continuación, se calcula la energía necesaria para poder realizar el proceso y poder así estudiar sobre la viabilidad de esta tecnología.

La elevada presión del fluido concentrado viene dada ya aguas arriba del proceso de desalación, al igual que la recuperación de esta energía en un intercambiador de presión (TC) ó turbina Pelton, por lo que ambos flujos de energía no se tendrán en cuenta en el estudio sobre la viabilidad de la tecnología PRO. De forma que los flujos de energía que afectan al estudio son:

- La potencia obtenida gracias a la presurización del disolvente que atraviesa la membrana equivale a multiplicar \dot{W}_{PRO} por el rendimiento del equipo de expansión, cuyo valor se va a considerar del 95%.
- El aumento de la presión del agua de mar, \dot{W}_{BOMBA} , que debe compensar la pérdida de carga en la membrana, como se observa en la Ecuación 14, el rendimiento de la bomba se supone un 87%.

$$\dot{W}_{BOMBA} = \frac{\dot{m} \cdot \Delta P_{LOSS}}{\rho \cdot \eta_{BOMBA}} \quad (14)$$

Ambos flujos pueden dividirse por el caudal volumétrico de concentrado para obtener así la energía que se consigue por metro cúbico de este fluido.

El flujo de concentrado es de 20 kg/h y la pérdida de carga vale 1 bar, como se comentó anteriormente

El consumo de la bomba que compensa la pérdida de carga del agua de mar es de 0,001865 kW, si el caudal másico de este es el triple que el del concentrado.

Así, dividiendo por el caudal de concentrado se obtiene la energía por m³ de este, estos resultados se observan en la Tabla 6.

Tabla 6. Energía implicada en el proceso de PRO por m³ de concentrado bajo condiciones atlánticas.

E_{PRO}	0,1318 kWh/m ³
$E_{bomba, \text{ agua de mar}}$	0,09914 kWh/m ³

Realizando un balance entre la energía generada y la consumida el resultado es 0,03267 kW h m⁻³.

Lo que demuestra que, para las anteriores condiciones atlánticas especificadas, esta tecnología resulta energéticamente rentable, posteriormente se comentará sobre si también lo resulta económicamente.

Este mismo estudio se realiza para las condiciones mediterráneas obteniéndose la Tabla 7, la presión hidráulica a la que se ve sometida en esta ocasión el flujo presurizado es de 16 bar, para tratar de maximizar la densidad de potencia en estas condiciones, en la Tabla 7 se observa la evolución en condiciones mediterráneas bajo las mismas hipótesis anteriores.

Tabla 7. Evolución del comportamiento de una membrana de PRO en condiciones mediterráneas.

Porcentaje de membrana recorrido	S entrada	J [L/m ² h]	P osmótica [bar]	\dot{W} [W/m ²]	S salida
0	0,07500	20,96	59,77	8,151	0,07257
10	0,07257	17,59	57,53	6,839	0,07065
20	0,07065	14,95	55,77	5,815	0,06910
30	0,06910	12,85	54,37	4,995	0,06782
40	0,06782	11,12	53,21	4,323	0,06675
50	0,06675	9,681	52,26	3,765	0,06584
60	0,06584	8,466	51,45	3,292	0,06507
70	0,06507	7,442	50,76	2,894	0,06441
80	0,06441	6,567	50,18	2,554	0,06383
90	0,06383	5,801	49,67	2,256	0,06333
100	0,06333	5,142	49,23	2	0,06290

La potencia total que se obtiene en estas condiciones, obtenida de nuevo como el producto de la densidad de potencia en cada discretización por el área de membrana de cada una de las discretizaciones resulta ser de 1,43 W.

Realizando de nuevo un balance de energía del proceso el resultado de este es de $-00268 \text{ kW h m}^{-3}$.

Repitiendo el mismo estudio para el tercer y último caso, propio de la península arábiga, los resultados obtenidos se observan en la Tabla 8. En este caso la presión del fluido concentrado será igual a 15,5 bar.

Tabla 8. Evolución del comportamiento de una membrana de PRO en condiciones arábigas.

Porcentaje de membrana recorrido	S entrada	J [L/m ² h]	P osmótica [bar]	\dot{W} [W/m ²]	S salida
0	0,07671	19,14	63,21	7,179	0,07443
10	0,07443	15,85	61,02	5,944	0,07265
20	0,07265	13,3	59,32	4,989	0,07122
30	0,07122	11,27	57,97	4,228	0,07005
40	0,07005	9,626	56,87	3,61	0,06908
50	0,06908	8,267	55,96	3,1	0,06827
60	0,06827	7,137	55,21	2,676	0,06758
70	0,06758	6,179	54,57	2,317	0,06700
80	0,06700	5,375	54,04	2,016	0,06650
90	0,06650	4,685	53,58	1,757	0,06607
100	0,06607	4,092	53,18	1,535	0,06570

La potencia recuperable en estas condiciones es de 1,21 W. Mientras que la energía obtenida por caudal de concentrado resulta ser -0,0354 kW h m⁻³.

Toda la anterior información se recoge en la Tabla 9 donde se exponen los flujos de energía en los tres casos de estudio.

Tabla 9. Resultados de la energía producida en los tres casos de estudio.

Condiciones	Atlánticas	Mediterránea	Arábiga
E_{PRO}	0,1318 kWh/m ³	0,07234 kWh/m ³	0,05734 kWh/m ³
$E_{bomba, agua de mar}$	0,09914 kWh/m ³	0,09914 kWh/m ³	0,09318 kWh/m ³
$E_{Generada}$	0,03267 kWh/m ³	-0,0268 kWh/m ³	-0,0354 kWh/m ³

Bajo las condiciones expuestas, únicamente en las condiciones de las Islas Canarias el proceso es energéticamente rentable.

De aquí en adelante el estudio sobre las características de las membranas se va a centrar en el caso del Mar Atlántico, que como se comentó anteriormente, resulta de enfrentar dos fluidos con concentraciones de 8,5 y 3,75 %.

El valor obtenido al que se la ha llamado E_{PRO} y que indica la cantidad de energía que se consigue obtener gracias a la presurización del fluido va a compararse con el obtenido en condiciones similares en ensayos de laboratorio [22].

En dicho trabajo, se realizó un estudio similar al realizado en los puntos anteriores para obtener la cantidad de energía que se obtiene mediante la tecnología PRO en función de las diferentes concentraciones de los fluidos que se enfrentan, los resultados del estudio se observan en la Tabla 10 [22].

Tabla 10. Energía producida al enfrentar diversos fluidos en el laboratorio.

Concentración de los fluidos	E_{PRO} [kWh/m ³]
0 / 3.5 %	0,7359
3,5 / 7 %	0,1519
7 / 10,5 %	0,1018
10,5 / 14 %	0,0841

Las condiciones atlánticas con las que se viene trabajando en este estudio son 8,5 y 3,75 %, con las que se ha obtenido una energía de 0.1318 kW h m⁻³, resultado muy similar al obtenido en la segunda fila de la Tabla 11, cabe señalar que la diferencia existe es debido a que se han realizado ambos trabajos con condiciones de operación diferentes.

6 ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD

Una vez realizado un estudio práctico de los tres casos propuestos en condiciones estáticas, se va a proceder al estudio de la variación de cada uno de los diferentes parámetros que influyen en el proceso, para observar así la influencia de cada uno de estas variables implicadas en la capacidad de aprovechar el fluido concentrado, para ello se va a dividir el estudio en dos familias de parámetros, en primer lugar, los parámetros que son función de la membrana, y en segundo lugar, los parámetros característicos de ambos fluidos.

El caso de estudio al que se le aplicará este análisis es el de condiciones atlánticas, ya que como ha quedado demostrado es el que tiene un mayor potencial de aprovechamiento. El parámetro que se utilizará para comparar diversas situaciones será la densidad de potencia, \dot{W} [W m^{-2}].

6.1 Influencia de los parámetros característicos de la membrana

El principal parámetro que define la membrana es el coeficiente de permeabilidad, en el punto 3 se observó como la evolución histórica de las membranas se centra en aumentar este valor, en el punto anterior el valor que se supuso para los cálculos fue de $1,5 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$. Ahora se va a calcular el efecto que tendría el empleo de membranas con un valor de permeabilidad más elevado, los cuales no son de extrañar que se consigan en los próximos años debido al desarrollo que estas han experimentado en las últimas décadas.

Los cálculos se realizan para un coeficiente de permeabilidad de 2 y de $3 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$, el primero de estos valores se obtiene ya de forma experimental en laboratorio bajo ciertas condiciones, el valor de $3 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ es un valor optimista del que no se tiene referencia pero que de seguir la actual tendencia en membranas podría lograrse, la comparación de la influencia de estos valores en la densidad de potencia se observa en la Figura 40.

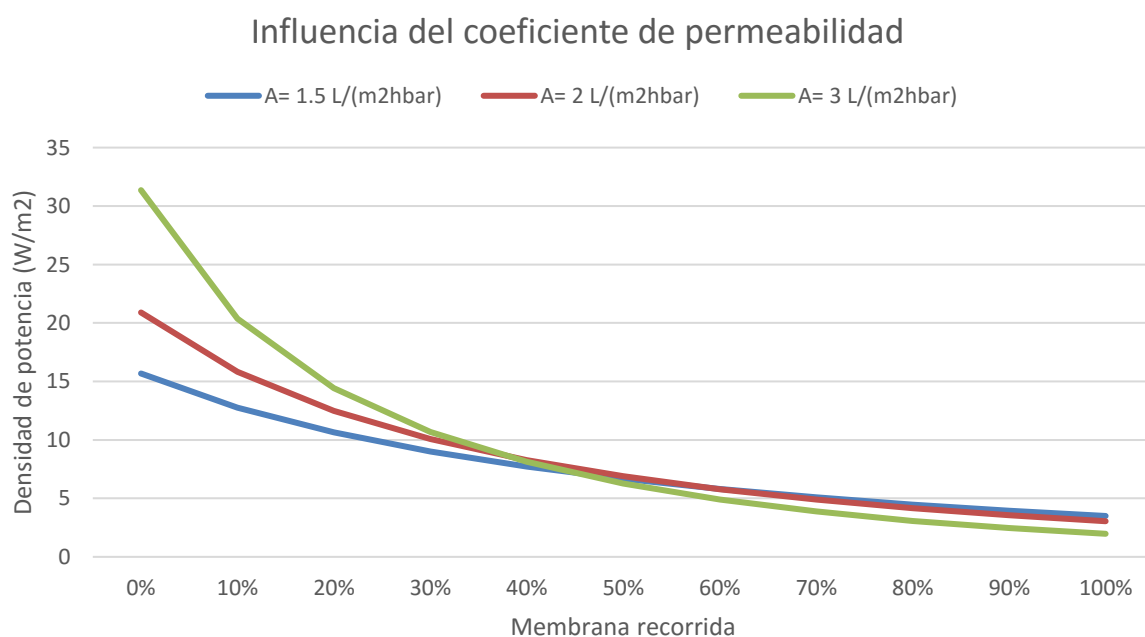


Figura 40. Influencia del coeficiente de permeabilidad en la densidad de potencia. Condiciones atlánticas.

La influencia de la pérdida de carga en la membrana no solo repercute en la pérdida de energía que sufre el fluido. También repercute en la presión del agua de mar, ya que la presión a la que se somete este fluido debe de ser tal que supere la pérdida de carga, por lo que a mayor pérdida mayor presión hidráulica del agua de mar, la cual se opone al flujo de disolvente, la influencia de la pérdida de carga se observa en la Figura 41.

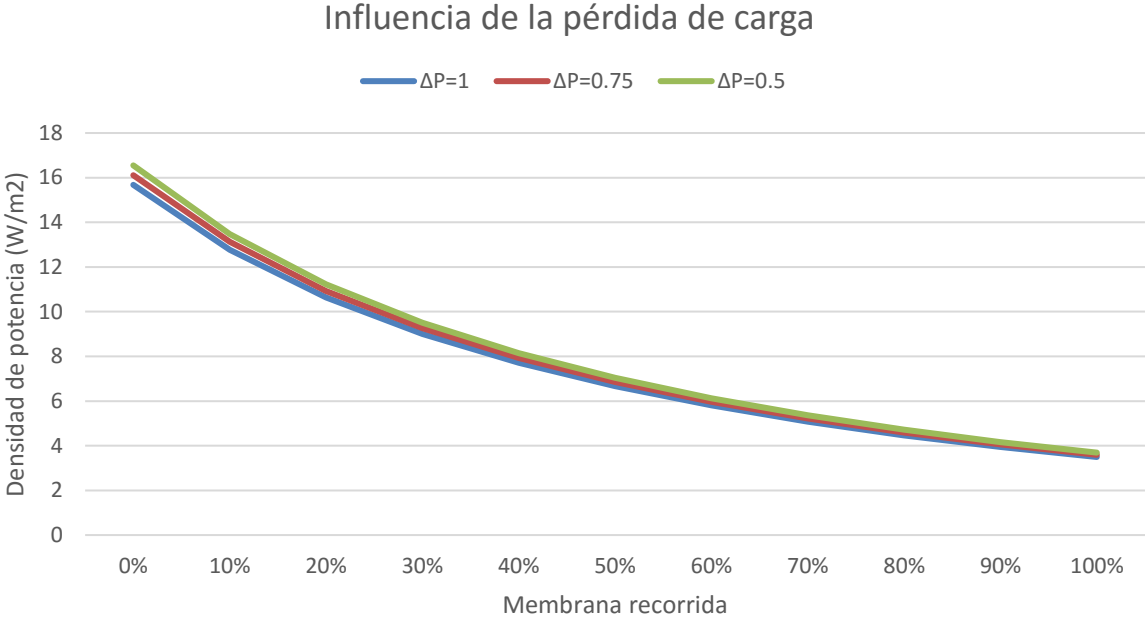


Figura 41. Influencia de la pérdida de carga en la densidad de potencia. Condiciones atlánticas.

6.2 Influencia de los parámetros característicos de los fluidos

Los fluidos que se enfrentan están caracterizados por su presión, temperatura, concentración y caudal.

La presión a la que se ve sometido el fluido concentrado se supuso que tenía un límite mecánico de 20 bar, sin embargo, para las condiciones iniciales ($S=0,085$) la presión hidráulica que maximiza la densidad de potencia es 21.45 bar. Como es de esperar, a medida que el flujo avanza y la salinidad disminuye la presión óptima es menor al disminuir la diferencia de presiones osmóticas. Por lo que la presión hidráulica que maximiza el caudal que atraviesa la membrana en las condiciones de entrada es mayor que la presión que maximiza el caudal en todo el proceso. Las variaciones del comportamiento a lo largo de la membrana se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Influencia de la presión del fluido concentrado en la densidad de potencia. Condiciones atlánticas.

	P =17 bar	P =18,5 bar	P =20 bar	P =21,5 bar	P =23 bar
Porcentaje de membrana recorrido	\dot{W} [W/m ²]				
0	14,94	15,4	15,68	15,77	15,67
10	12,19	12,56	12,77	12,83	12,74
20	10,21	10,49	10,64	10,67	10,56
30	8,688	8,903	9,007	9,006	8,885
40	7,495	7,655	7,717	7,681	7,554
50	6,528	6,643	6,67	6,611	6,474
60	5,724	5,805	5,805	5,732	5,584
70	5,054	5,1	5,08	4,996	4,84
80	4,486	4,509	4,466	4,372	4,218
90	3,998	4	3,947	3,845	3,685
100	3,571	3,559	3,496	3,391	3,232
Media	7,5349	7,6931	7,7525	7,7185	7,5856

Otro parámetro que afecta a la cantidad de agua presurizada es la temperatura de ambos fluidos, la variación de esta se aprecia en la Figura 42 para valores de temperatura de 19,21 y 23°C, temperaturas entre las que se encuentra el agua de mar que rodea el archipiélago a lo largo de todo el año.

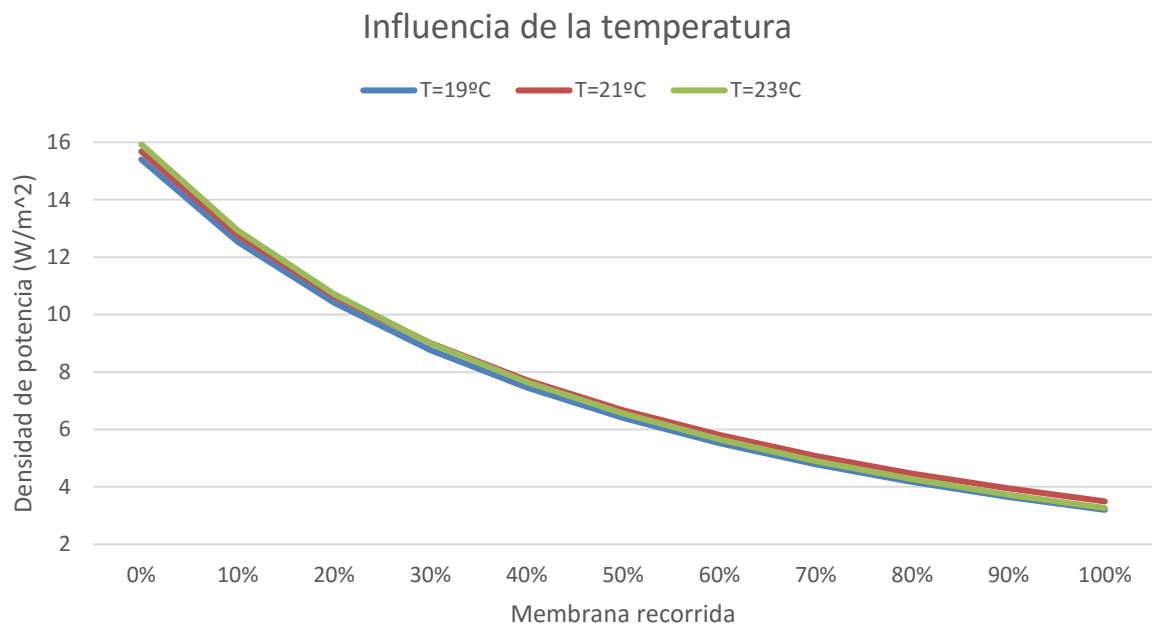


Figura 42. Influencia de la temperatura en la densidad de potencia. Condiciones atlánticas.

Otra variable que influye en esta tecnología es la concentración de ambos fluidos, se van a comparar 3 casos con leves diferencias.

- Caso i. Concentración agua de mar 35.000 ppm y del concentrado 82.500 ppm
- Caso ii. Concentración agua de mar 37.500 ppm y del concentrado 85.000 ppm
- Caso iii. Concentración agua de mar 40.000 ppm y del concentrado 87.500 ppm

Los resultados se observan en la Tabla 12.

Tabla 12. Influencia de la salinidad en la densidad de potencia. Condiciones atlánticas.

Porcentaje de membrana recorrido	\dot{W} [W/m ²] caso i	\dot{W} [W/m ²] caso ii	\dot{W} [W/m ²] caso iii
0	15,32	15,68	16,05
10	12,59	12,77	12,95
20	10,58	10,64	10,7
30	9,013	9,007	8,998
40	7,77	7,717	7,659
50	6,754	6,67	6,579
60	5,905	5,805	5,692
70	5,2	5,08	4,96
80	4,592	4,466	4,339
90	4,078	3,947	3,809
100	3,632	3,496	3,353
Media	7,7667	7,7525	7,7354

Finalmente, se va a estudiar la influencia del caudal de flujo concentrado. Cuanto mayor es este, menor es el efecto que tiene sobre su concentración la continua entrada de disolvente, de esta forma en la parte final de la membrana la densidad de potencia continua con un cierto valor relativamente alto. En contraposición, requiere un mayor consumo de materia prima. Véase Figura 43.

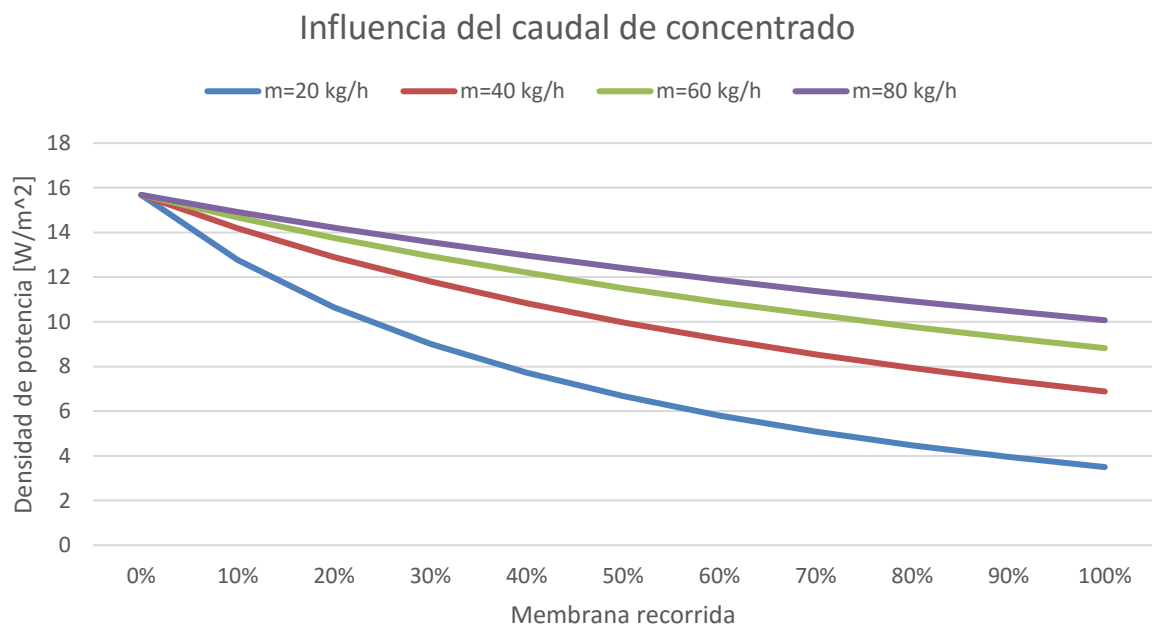


Figura 43. Influencia del caudal de concentrado en la densidad de potencia. Condiciones atlánticas.

Esta última variable es la que obtiene una mayor influencia en la densidad de potencia como era de esperar, esta solución parece a priori que mejora el problema de la baja densidad de potencia que ofrece esta tecnología, el problema es el aumento de la energía destinada a bombear el agua de mar, la cual aumenta a medida que lo hace el flujo de concentrado, la influencia de este hecho en la cantidad de energía producida se observa en Tabla 13.

Tabla 13. Influencia del caudal de concentrado en la potencia y energía generada. Condiciones atlánticas.

\dot{m} [kg/h]	\dot{W} [kW]	E_{Generada} [kWh/m ³]
20	0,00061	0,03267
40	-0,00023	-0,00621
60	-0,00166	-0,02939
80	-0,00326	-0,04336

El aumento del caudal de concentrado implica un aumento de la densidad de potencia, pero a su vez un aumento del consumo de la bomba que mueve el agua de mar. En la Tabla 13 se observa como el aumento del consumo es mayor que el obtenido por la presurización de fluido, por lo que deja de tener sentido aumentar en grandes valores el caudal de concentrado.

7 DISCUSIÓN COMPARATIVA DE RESULTADOS

Tras el estudio de la potencialidad que tiene la tecnología PRO en tres zonas geográficas diferentes, véase Mar Mediterráneo, Atlántico y Árabe, las conclusiones obtenidas son claras, la aplicación en las Islas Canarias bajo condiciones atlánticas muy específicas de salinidad y temperatura da lugar a la aplicación más óptima para tratar de recuperar energía a partir del residuo resultante de la desalación, por medio de la tecnología PRO.

Como resultado, puede compararse el potencial de esta tecnología en las diferentes zonas estudiadas, siguiendo con el estudio realizado en el punto 6 y bajo las condiciones iniciales antes expuestas, se muestra a continuación la densidad de potencia frente al recorrido que lleva el caudal de concentrado para cada una de las condiciones a la presión hidráulica que maximiza la densidad de potencia, esto se observa en la Figura 44, lo mismo se realiza comparando la cantidad de fluido que se consigue presurizar como se aprecia en la Figura 45.

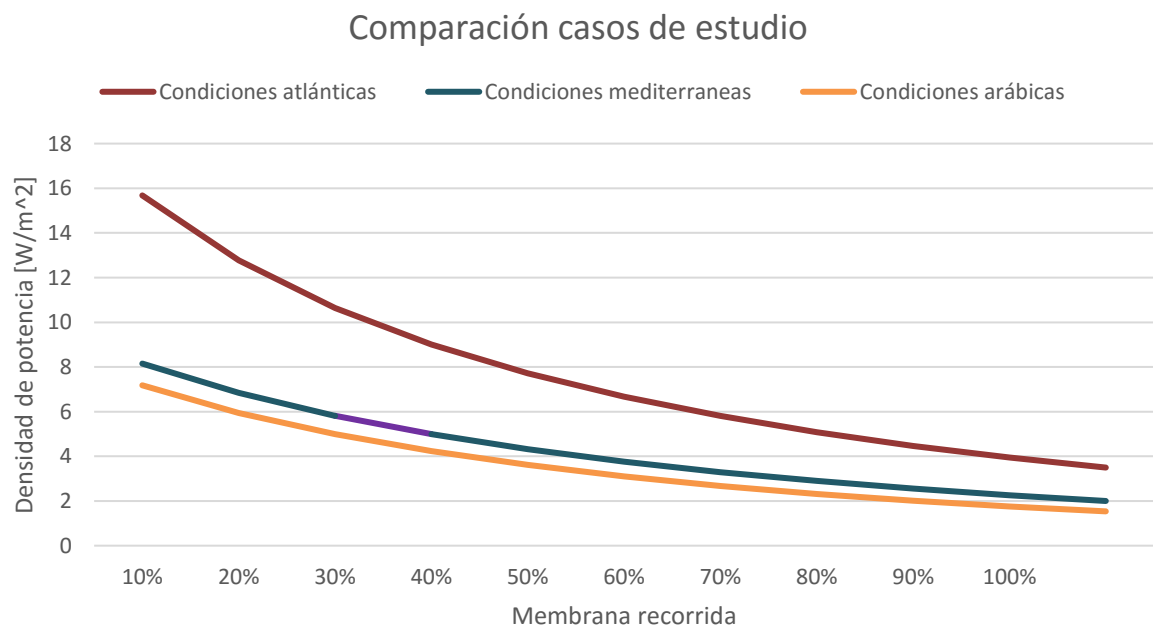


Figura 44. Comparación de la densidad de potencia en los casos de estudio.

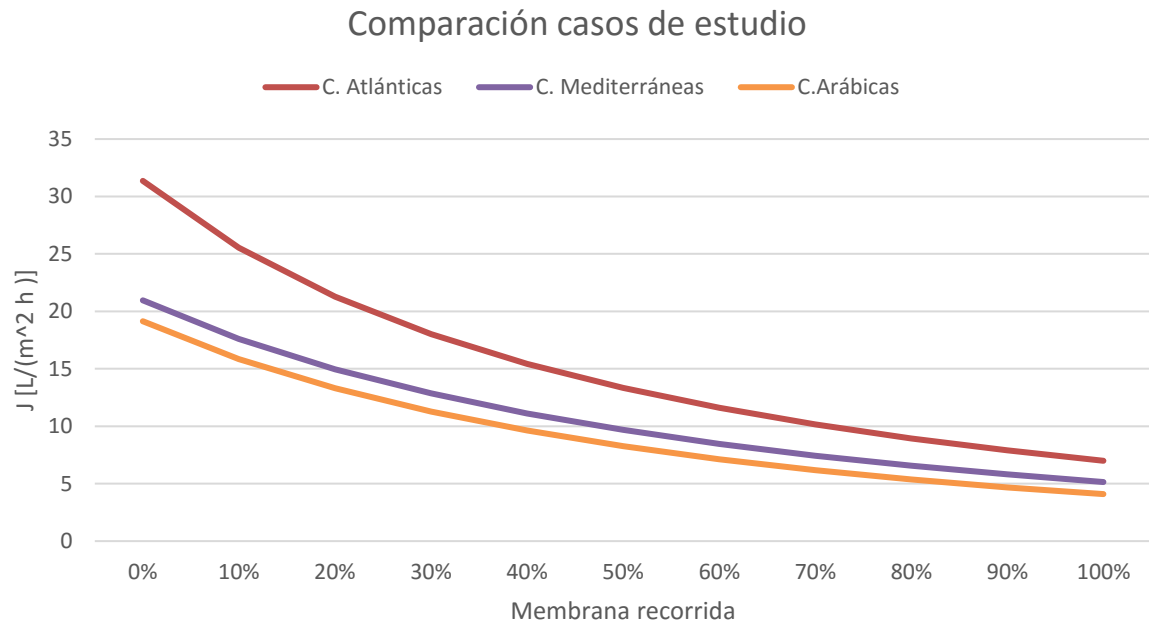


Figura 45. Comparación del flujo de agua en los casos de estudio.

Del punto 6 se puede extraer la conclusión de que las variaciones de temperatura y/o salinidad no afectan de manera drástica al funcionamiento, ya que ambos fluidos se ven expuestos a subidas o bajadas de la presión osmótica manteniendo de forma más o menos constante su diferencia.

También se deduce que aprovechar al máximo la energía disponible en el fluido concentrado (expresada esta por la diferencia de las presión osmótica) no resulta rentable, ya que la capacidad de presurizar disolvente disminuye a medida que también lo hace la diferencia de concentraciones entre ambos fluidos, esto se observa de forma clara en la Figura 44 donde se aprecia la evolución de la presión osmótica del fluido concentrado, y como esta se vuelve prácticamente constante en la parte final del proceso, hecho que produce valores muy bajos de densidad de potencia en la parte final de la membrana, reduciendo drásticamente la potencialidad de esta tecnología.

8 VIABILIDAD ECONÓMICA

La falta de experiencias industriales y plantas piloto que traten de aprovechar el fluido concentrado hace difícil realizar cualquier tipo de análisis sobre la viabilidad que la implantación de la tecnología PRO tendría en un contexto industrial. Sin embargo, los costes pueden intuirse debido a que todos los equipos e instalaciones necesarios son comunes con los de una planta desaladora. Para ello se va a estudiar los costes de los equipos en común con una planta desaladora cuya capacidad es de $40.000 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$ [21].

A continuación, se detallan cada uno de los equipos e instalaciones que sería necesario ampliar en una planta desaladora para aprovechar el concentrado, así como el porcentaje del coste total de capital que esta infraestructura supone en la planta desaladora [21].

- Infraestructura de toma de agua de mar, este gasto supone un 4,8% del coste de capital de la planta desaladora. De acuerdo con las hipótesis realizadas en nuestro estudio, la cantidad de agua de mar que vamos a emplear triplica a la del concentrado, por lo que partiendo de los valores medios de las plantas desaladoras en las que el caudal de concentrado que se expulsa es en torno el 50% del caudal de agua de mar que entra, la ampliación necesaria supone incrementar un 150% la capacidad de toma de agua de la planta en su conjunto.
- Equipos de membrana, pese a utilizarse membranas con distintas propiedades, los equipos donde se introducen son totalmente análogos y el coste de las membranas debe de ser parecido, este coste supone el 32% de la inversión.
- Sistema de pretratamiento, el coste de estas instalaciones supone el 8%.
- Sistemas eléctricos y de control, que supone un 2,2%.
- Sistemas auxiliares, en torno al 2%.

El resto de instalaciones necesarias son comunes con las instaladas en una planta desaladora por lo que no suponen una necesidad extra de inversión.

En cuanto a los costes de operación y mantenimiento, se procede a nombrar aquellos que se ven aumentados al realizar una ampliación de la planta, representando ahora el porcentaje de cada supone sobre el total, se observan:

- Productos químicos, suponen el 6%.
- Reemplazo de membranas, equivalen al 10,6%.
- Control y supervisión, 1,5%.
- Costes indirectos, 9,8%.

Los datos absolutos del estudio a los que hace referencia los porcentajes anteriores son 48.000.000 \$ de coste de capital y $0,4 \text{ \$ m}^{-3}$ de coste de operación y mantenimiento.

Por otra parte, los ingresos que genera la implantación de esta tecnología se traducen en un ahorro de la energía consumida por la planta en cuestión, con una capacidad de $40.000 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$, puede estimarse un caudal de concentrado del mismo valor -lo que significa que el 50% del caudal que entra en la planta desaladora es rechazada-, de acuerdo con los resultados obtenidos en el caso ampliamente estudiado anteriormente de condiciones atlánticas en las Islas Canarias, donde la energía recuperable es de $0.03267 \text{ kW h m}^{-3}$, esto supone un ahorro de energía cuando la planta se encuentra funcionando a pleno rendimiento de 54.45 kW .

El ahorro de energía que supone el aprovechamiento del concentrado resulta un valor ínfimo en comparación con la energía consumida por la planta, y sobre todo con la cantidad de energía necesaria para la implementación y puesta en marcha de toda la instalación necesaria para ello.

En enero de 2017 se publicó un artículo sobre la viabilidad económica de la tecnología PRO titulado “On the present and future economic viability of stand-alone pressure-retarded osmosis” [22], donde se cifraba el precio de membrana entre $15\text{-}40 \text{ \$ m}^{-2}$.

En dicho estudio se analizó tanto el LCOE [$\text{\$ kW}^{-1} \text{ h}^{-1}$] definido como el coste de generar energía eléctrica, como el OCC [$\text{\$ MW}^{-1}$] que hace referencia al coste de inversión por capacidad de generar potencia. Ambos en función de la concentración del fluido concentrado, en este estudio el fluido al que se enfrentó es agua desionizada, cuyo comportamiento y costes dista bastante del caso que se ha estudiado ampliamente en el presente trabajo (en el cual se usa agua de mar). Sin embargo, esta exposición nos muestra como aún en estas condiciones favorables la posibilidad de rentabilizar económicamente la inversión es prácticamente imposible. Los resultados se muestran en las Figura 46 y Figura 47, en las cuales se comparan con los costes que tiene la energía eólica en el mercado actual.

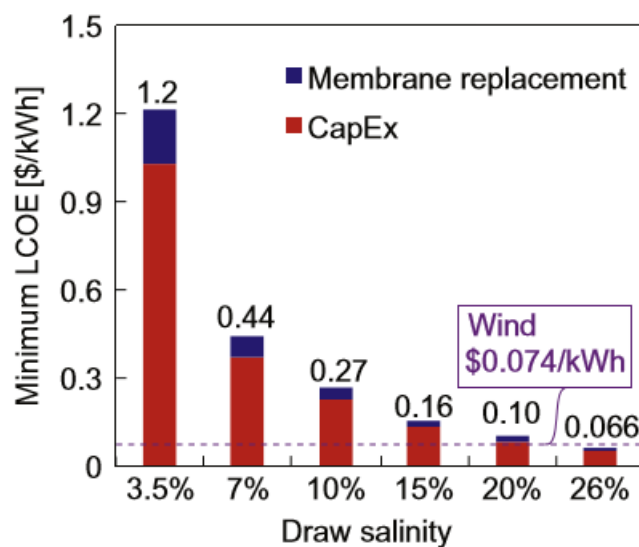


Figura 46. LCOE de la tecnología PRO en función de la concentración.

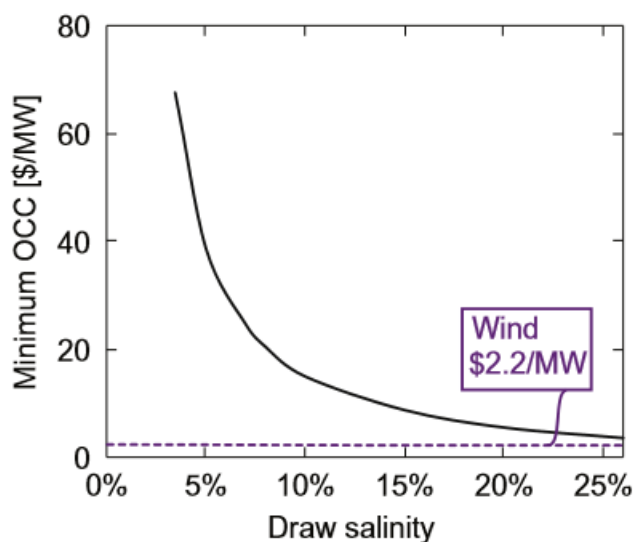


Figura 47. OCC de la tecnología PRO en función de la concentración.

Los únicos valores de concentración para los que es rentable esta tecnología son valores que raramente se alcanzan con las técnicas de desalación actual o de forma natural, aunque existen pequeñas excepciones como el Mar Muerto donde su concentración alcanza valores del 28%. Pese a la posible viabilidad que podría tener en este escenario la tecnología PRO, las altísimas presiones osmóticas que se alcanzan con estas concentraciones tan elevadas alejan la posibilidad de trabajar en estas condiciones.

Pese al pesimismo del anterior estudio comentado, el continuo empeño de algunas empresas y universidades en invertir en esta tecnología hace predecir que ven cierta posibilidad a largo plazo en esta técnica de ahorro energético, prueba de ello es la Tabla 14, donde se representa el aumento de la presencia de esta tecnología en la comunidad científica.

Tabla 14. Número de publicaciones en las que aparece la palabra "PRO" en el buscador SCOPUS.

Año	Nº
2016	116
2015	77
2014	67
2013	55
2012	28
2011	16
2010	16
2009	5

9 CONCLUSIONES

En el presente documento se ha realizado un estudio del pasado y el presente de la tecnología Pressure Retarded Osmosis (PRO), centrandolo en las membranas y su capacidad para regular el flujo de disolvente entre dos fluidos con diferentes concentraciones.

El hecho de que las técnicas para desalar agua estén ya muy maduras y desde hace años no se consiga optimizar el proceso, provoca una cierta necesidad de experimentar cualquier forma posible de reducir el consumo energético que requiere la desalación y tratar así de minimizar su coste de operación, y que mejor forma que aprovechando los residuos que esta misma genera. Tal es el caso del proceso PRO analizado en esta memoria, donde se analiza el aprovechamiento de la energía debida a gradientes salinos entre el agua de mar y la salmuera saliente de una planta de desalación convencional.

Las principales conclusiones extraídas pueden resumirse en los siguientes puntos:

1. La literatura muestra que actualmente la tecnología PRO no es una tecnología madura, prueba de ello son las diversas membranas existentes y los diferentes procesos de pretratamientos y postratamientos existentes para variar las propiedades de las membranas.
2. Los valores actuales de densidad de potencia que se obtienen para condiciones atlánticas se encuentran alrededor de 15 W m^{-2} , siendo el máximo teórico 18.7 W m^{-2} para membranas con un coeficiente de permeabilidad de $1.5 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$. La diferencia no excesiva entre el valor teórico y práctico demuestra que la única posibilidad para esta tecnología de sobrevivir a la revolución energética que se avecina en las próximas décadas es mejor el coeficiente de permeabilidad.
3. Los valores actuales de permeabilidad de la membrana ofrecen una baja densidad de potencia lo que releva esta tecnología a un segundo lugar en la purga de las diferentes energías renovables por abrirse hueco en el mercado, tanto de la generación de energía eléctrica como en el de la eficiencia energética.
4. Los futuros trabajos y líneas de investigación deben de ir en favor de aumentar el coeficiente de permeabilidad en condiciones realistas de operación, debe de dejar de enfrentarse el fluido concentrado a agua desionizada debido a su escaso valor práctico por el alto coste de este último y comenzar a generalizarse en los ensayos de laboratorio el uso de agua de mar en su lugar.
5. Otro valor que deben de aumentar considerablemente para generalizar el uso de esta tecnología es la presión de rotura, este valor es crítico para garantizar la confianza en esta tecnología y evitar las continuas perforaciones a las que se ve sometida la membrana a raíz del gradiente de presión al que se ve sometido.
6. Fuera del laboratorio la implantación de esta tecnología no parece en absoluto realista, al menos en el medio-corto plazo, el análisis económico antes realizado muestra la enorme necesidad de inversión que esta tecnología requiere y el poco aprovechamiento energético que se obtiene.
7. En los casos prácticos analizados, el aprovechamiento del gradiente salino salmuera/agua de mar sólo resulta de interés en cuanto a eficiencia energética en las condiciones atlánticas. Los análisis realizados en las restantes localizaciones no permiten mejoras de la eficiencia global de una planta de desalación.

8. En opinión del autor, esta tecnología tiene fuertes limitaciones teóricas que impiden un gran aprovechamiento de la energía, lo que sumado al gran coste de inversión necesario y la necesidad de reemplazo de las membranas por su deterioro lastra el porvenir de dicha tecnología. En su favor cuenta con el impresionante aumento que está teniendo lugar en todo el mundo las plantas desaladoras, esto es debido a la continua desertización de nuevas zonas geográficas y el continuo crecimiento de la población.

Anexo

Nombre de membrana	Referencia	P aplicada [bar]	J_w [L/(m ² h)]	\dot{W} [W/m ²]	A [L/(m ² hbar)] calculado con \dot{W}	A [L/(m ² hbar)] calculado con J_w
TFC	17	3	33	2,75	0,72	0,72
	17	6	30	4,8	0,67	0,70
	17	9	22	5,6	0,56	0,55
	17	12	12	3,4	0,28	0,33
	17	15	7	2,1	0,15	0,21
TFC-B-5	17	3	35	2,9	0,76	0,76
	17	6	32	5	0,70	0,75
	17	9	24	6,1	0,61	0,60
	17	12	9	2,6	0,21	0,24
	17	15	5	1,7	0,12	0,15
TFC-MeOH	17	6	15	2,7	0,38	0,35
	17	12	6	1,6	0,13	0,16
TFC	18	3	-	2,9	0,76	-
	18	8	-	5,3	0,58	-
	18	15	-	6,2	0,44	-
TFC200	18	3	-	3,9	1,02	-
	18	8	-	8,6	0,95	-
	18	15	-	13	0,92	-
TFC200*	18	3	-	3,4	0,90	-
	18	8	-	7,1	0,79	-
	18	15	-	10,5	0,76	-
TFC200**	18	3	-	3,1	0,85	-
	18	8	-	5,5	0,64	-
	18	15	-	9,2	0,69	-

TFC200***	18	3	-	2,8	0,80	-
	18	8	-	3	0,37	-
	18	15	-	7,5	0,60	-
TFC PRISTINE	19	6	23	4,5	0,63	0,54
	19	12	19	5,5	0,45	0,52
	19	18	18	8,5	0,55	0,58
	19	24	17	8,8	0,53	0,69
TFC 50 % DMF	19	6	58	11	1,54	1,36
	19	12	42	14,5	1,18	1,14
	19	18	35	15,9	1,03	1,14
	19	24	29	16,1	0,97	1,17
TFC 2%SDS	19	6	54	8,5	1,19	1,26
	19	12	37	12	0,98	1,01
	19	18	30	13,8	0,90	0,97
	19	24	28	15	0,91	1,13
TFC 2%SDS + 50%DMF	19	6	83	16	2,24	1,94
	19	12	44	16,2	1,32	1,20
	19	18	35	17,1	1,11	1,14
	19	24	32	18,2	1,10	1,29
FH-2% den. Empaquetamiento	20	5	61	6	0,99	1,39
	20	10	57	16	1,49	1,47
	20	15	52	22	1,56	1,54
	20	20	48	25	1,56	1,67
FH-30%den. Empaquetamiento	20	5	55	5,5	0,90	1,26
	20	10	51	15	1,39	1,32
	20	15	47	20	1,42	1,39
	20	20	38	23	1,44	1,32
FH-50%den. Empaquetamiento	20	5	48	5	0,82	1,10
	20	10	45	14	1,30	1,16
	20	15	43	19	1,35	1,27
	20	20	34	22	1,38	1,18

REFERENCIAS

- [1] A. Uriarte, Historia del clima de la Tierra, Gobierno vasco, 2003.
- [2] G. Han, S. Zhang, X. Li y N. Tai-Shung, «Progress in pressure retarded osmosis (PRO) membranes for osmotic power generation,» *Science Direct*, nº 51, pp. 1-27, 2015.
- [3] S. Sarp, Z. Li y J. Saththasivam, «Pressure Retarded Osmosis (PRO): Past experiences, current,» *Science Direct*, vol. 389, pp. 2-14, 2016.
- [4] C. Gómez, Termodinámica, 2º Curso de Grados en Ingeniería, Sevilla: Universidad de Sevilla, 2013.
- [5] L. Garcia, Escritor, *Fundamentos termodinámicos de la desalación. Ecuaciones de estado del agua de mar y sus concentrados y diluciones.* [Performance]. Curso 2016/2017.
- [6] F. Millero, R. Feistel, D. Wright y T. McDougall, «The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Salinity Scale,» *Oceanographic Research Papers*, vol. I, pp. 50-72, 2008.
- [7] N. Yip y M. Elimelech, «Performance Limiting Effects in Power Generation from Salinity,» *EnvironSci Technol*, vol. 45, nº 10273, p. 82, 2011.
- [8] E. Sivertsen, T. Holtb, W. Thelina y G. Brekke, «Modelling mass transport in hollow fibre membranes used for pressure retarded osmosis,» *JMembr Sci*, nº 69-79, pp. 417-418, 2012.
- [9] L. Sidney, «Production of energy from concentrated brines by pressure-retarded osmosis : I. Preliminary technical and economic correlations,» *Journal of Membrane Science*, pp. 49-63, 1976.
- [10] S. Loeb, F. Van y D. Shahaf, «Production of energy from concentrated brines by pressure-retarded osmosis : II. Experimental results and projected energy costs,» *Journal of Membrane Science*, vol. II, pp. 249-69, 1976.
- [11] D. Gurmukh, «Further results on the performance of present-day osmotic membranes in various osmotic regions,» *Journal of Membrane Science*, vol. 10, nº 1, pp. 3-19, 1982.
- [12] H. Jellinek y H. Masuda, «Osmo-power. Theory and performance of an osmo-power pilot plant,» *Ocean Engineering*, vol. 8, nº 2, pp. 103-128, 1981.
- [13] K. Gerstandt, K. Peinemann, S. Skilhagen, T. Thorsen y T. Holt, «Membrane processes in energy supply for an osmotic power plant,» *Desalination*, vol. 224, pp. 64-70, 2008.
- [14] S. Skilhagen, J. Dugstad y R. Aaberg, «Osmotic power-production based on the osmoic pressure difference between waters with varying salt gradient,» *Desalination*, vol. 220, pp. 476-82, 2008.

- [15] S. Zhao, L. Zou, C. Tang y D. Mulcahy, «Recent developments in forward osmosis: opportunities and challenges,» *J. membranes Science*, vol. 396, pp. 1-21, 2012.
- [16] Q. She, X. Jin y C. Tang, «Osmotic power production from salinity gradient resource by pressure retarded osmosis: effects of operating conditions and reserve solute diffusion.,» *J. membrane science*, vol. 401, pp. 262-73, 2012.
- [17] X. Li, N. Tai-Shung y T. Chung, «Effects of free volume in thin-film composite membranes on osmotic power generation,» *AIChE Journal*, vol. 56, nº 12, pp. 4749-4761, 2013.
- [18] G. Han, S. Zhang, X. L. b y N. Tai-Shung, «High performance thin film composite pressure retarded osmosis (PRO),» *Journal of Membrane Science*, vol. 440, pp. 108-121, 2013.
- [19] Y. Cui, L. Xiang y T. Chung, «Enhanced osmotic energy generation from salinity gradients,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 242, pp. 195-203, 2014.
- [20] C. Wan, B. Li, T. Yang y N. Tai-Shung, «Design and fabrication of inner-selective thin-film composite (TFC),» *Separation and Purification Technology*, vol. 172, pp. 32-42, 2017.
- [21] M. Wilf, *The Guidebook to Membrane Desalination Technology. Reverse Osmosis, Nanofiltration and Hybrid Systems Process, Design, Applications and Economics.*, vol. 1, Balaban Desalination Publications, 2007.
- [22] H. Won, L. Banchik y J. Swaminathan, «On the present and future economic viability of stand-alone pressure-retarded osmosis,» *Desalination*, vol. 408, pp. 133-144, 2017.
- [23] G. Mehta, «Further results on the performance of present-day osmotic membranes in various osmotic regions.,» *J Membr Sci*, vol. 30, pp. 3-19, 1982.
- [24] M. Sharqawya, J. Lienhard y M. Zubair, «Thermophysical properties of seawater: a review of existing,» *Desalination and Water Treatment*, pp. 354-380, 2010.