

Trabajo Fin de Grado
Grado en Ingeniería de las Tecnologías
Industriales

Análisis Termodinámico de soluciones
extractoras 1-1 para aplicaciones de desalación
de agua de mar basadas en ósmosis directa

Autor: Álvaro Martín Gómez

Tutor: Dra. Lourdes García Rodríguez

Dr. Abel Riaza Frutos (Abengoa Research)



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



Sevilla, 2016



Trabajo Fin de Grado
Grado en Ingeniería de las Tecnologías Industriales

Análisis Termodinámico de soluciones extractoras 1-1 para aplicaciones de desalación de agua de mar basadas en ósmosis directa

Autor:

Álvaro Martín Gómez

Tutor:

Dra. Lourdes García Rodríguez

Dr. Abel Riaza Frutos (Abengoa Research)

Dep. de Ingeniería Energética

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2016

Trabajo Fin de Grado: Análisis Termodinámico de soluciones extractoras 1-1 para aplicaciones de
desalación de agua de mar basadas en ósmosis directa

Autor: Álvaro Martín Gómez
Tutores: Dra. Lourdes García Rodríguez
Dr. Abel Rianza Frutos (Abengoa Research)

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

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2016

El Secretario del Tribunal

No todos los héroes llevan capa.

Agradecimientos

Agradezco a Lourdes García Rodríguez todo el esfuerzo y, sobre todo, la paciencia que ha tenido para poder hacer posible este trabajo. Sin sus conocimientos y la forma en que los ha compartido conmigo, nunca habría sido capaz de abordar este proyecto.

A mi padre, por ser todo con lo que yo siempre he soñado en convertirme. Eres la sombra alargada que todo hijo de ingeniero querría tener.

A mi madre, por haber sido una “mala madre” durante toda mi vida. Sin ti no hubiera sido posible aguantar todos estos duros años. Si no soy buen ingeniero, al menos seré un hombre bien educado.

A mis hermanos, por su pasión y su apoyo en los momentos más complicados.

Álvaro Martín Gómez

Sevilla, 2016

Resumen

La falta de agua potable es un problema acuciante en el mundo y se espera que aumente en los años venideros. Una de las formas de obtener agua dulce es mediante la desalinización, que a través de una serie de procesos y tratamientos consigue agua potable a partir de agua salina.

Aunque existen varios sistemas de desalación, a lo largo de este trabajo se va a explorar la viabilidad y las opciones de desarrollo que ofrece la ósmosis directa, un proceso que trata de consumir mucha menos energía que el resto. Además, se compararán cuatro tipos de solutos que puedan actuar como soluciones extractoras en los procesos de ósmosis directa para determinar cuál de ellos es más ventajoso y en qué condiciones.

Finalmente, se ofrecen una serie de conclusiones y recomendaciones acerca de esta tecnología y sus posibilidades en el mercado de la desalinización.

Abstract

Lack of clean water is a pressing problem in the world and is expected to increase in the coming years. One way of obtaining fresh water by desalting is that through a series of processes and treatments get water from saline water.

Although there are several desalination systems, throughout this work it is to explore the feasibility and development options offered direct osmosis, a process that is consuming much less energy than the rest. In addition, four types of solutes that can act as extractants in the process of forward osmosis to determine which of them is more advantageous to be compared and under what conditions.

Finally it offers a number of conclusions and recommendations about this technology and its potential in the market for desalination.

Índice

Agradecimientos	vii
Resumen	x
Abstract	xii
Índice	xiii
Índice de Tablas	xv
Índice de Figuras	xvii
Notación	xx
1 Presentación	1
1.1 Estado actual de la tecnología	2
2 Conceptos básicos de la desalación de agua mediante ósmosis directa (OD)	5
2.1 Explicación conceptual del proceso	6
2.2. Estudio y desarrollo de una planta de desalación mediante FO por la Universidad de Yale	7
2.3. Propuesta de solutos que se analizan en este trabajo	8
3 Conceptos Termodinámicos	15
3.1. Equilibrio osmótico	15
3.2. Presión osmótica	17
3.3. Ecuaciones de estado para el tratamiento de disoluciones	18
3.3.1. Coeficiente osmótico del disolvente	18
3.3.2. Coeficiente de actividad del soluto	19
3.3.3. Ecuación de Gibbs-Duhem en función del coeficiente osmótico del disolvente y del coeficiente de actividad del soluto	20
3.3.4. Coeficiente osmótico del disolvente en función del coeficiente de actividad del soluto	21
3.3.5. Coeficiente de actividad del soluto en función del coeficiente osmótico del disolvente	21
3.4. Programación de ecuaciones (Anexo)	22
4 Resultados	27
4.1. Variación del ratio de conversión del equipo 2	27
4.1.1. KCl	28

4.1.2. KNO ₃	30
4.1.3. NH ₄ Cl	32
4.1.4. NH ₄ NO ₃	34
4.2. <i>Variación de la diferencia de presión osmótica a la entrada</i>	36
4.2.1. KCl	37
4.2.2. KNO ₃	39
4.2.3. NH ₄ Cl	41
4.2.4. NH ₄ NO ₃	43
4.3. <i>Variación de la energía mínima de separación con la variación simultánea del rango de conversión del equipo 2 y de la diferencia de presión osmótica entre el agua de mar y la Draw Solution diluida</i>	45
4.3.1. KCl	46
4.3.2. KNO ₃	48
4.3.3. NH ₄ Cl	50
4.3.4. NH ₄ NO ₃	52
4.4. <i>Comparativa entre solutos disponibles</i>	53
5 Conclusiones y discusiones	59
5.1. <i>Recomendaciones en base a zonas climáticas</i>	59
5.2. <i>Discusión de la literatura analizada sobre propuesta de solutos</i>	60
5.3. <i>Discusión de la energía mínima de separación. Ventajas o inconvenientes que presenta</i>	62
5.4. <i>Proyecto MIDES</i>	63
5.5. <i>Conclusiones y recomendaciones</i>	64
Referencias	65

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades de soluciones extractoras. Comparativa entre antes y después de mezclarse con el bicarbonato de amonio	11
Tabla 2. Flujos de agua después de operar durante 5h (en cada caso)	13
Tabla 3. Rendimiento exergético de cada soluto para 25 °C, 10 bar y una conversión de 0.35	57

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Evolución del mercado de la desalación en las últimas décadas	2
Figura 2. Esquema de un proceso de ósmosis directa	6
Figura 3. Evolución de la diferencia de presiones a lo largo del equipo	6
Figura 4. Esquema de la planta desaladora de la Universidad de Yale	8
Figura 5. Desarrollo experimental de FO	10
Figura 6. Presión osmótica de soluciones extractoras simples y de mezclas	12
Figura 7. Imágenes de los daños en las membranas	14
Figura 8. Variación de ΔG_{sep} conforme varía r para KCl como soluto de Draw Solution	28
Figura 9. Variación de ΔG_{sep} para distintos valores de r conforme varía la temperatura para KCl como soluto de Draw Solution	29
Figura 10. Variación de ΔG_{sep} conforme varía r para KNO_3 como soluto de Draw Solution	30
Figura 11. Variación de ΔG_{sep} para distintos valores de r conforme varía la temperatura para KNO_3 como soluto de Draw Solution	31
Figura 12. Variación de ΔG_{sep} conforme varía r para NH_4Cl como soluto de Draw Solution	32
Figura 13. Variación de ΔG_{sep} para distintos valores de r conforme varía la temperatura para NH_4Cl como soluto de Draw Solution	33
Figura 14. Variación de ΔG_{sep} conforme varía r para NH_4NO_3 como soluto de Draw Solution	34
Figura 15. Variación de ΔG_{sep} para distintos valores de r conforme varía la temperatura para NH_4NO_3 como soluto de Draw Solution	35
Figura 16. Variación de ΔG_{sep} con la presión osmótica de DS diluida con KCl como soluto	37
Figura 17. Variación de ΔG_{sep} para distintos valores de π conforme varía la temperatura con KCl como soluto de Draw Solution	38
Figura 18. Variación de ΔG_{sep} con la presión osmótica de DS diluida con KNO_3 como soluto	39
Figura 19. Variación de ΔG_{sep} para distintos valores de π conforme varía la temperatura con KNO_3 como soluto de Draw Solution	40
Figura 20. Variación de ΔG_{sep} con la presión osmótica de DS diluida con NH_4Cl como soluto	41

Figura 21. Variación de ΔG_{sep} para distintos valores de π conforme varía la temperatura con NH_4Cl como soluto de Draw Solution	42
Figura 22. Variación de ΔG_{sep} con la presión osmótica de DS diluida con NH_4NO_3 como soluto	43
Figura 23. Variación de ΔG_{sep} para distintos valores de π conforme varía la temperatura con NH_4NO_3 como soluto de Draw Solution	44
Figura 24. Valores de ΔG_{sep} para la variación simultánea del rango de conversión del equipo 2 y la diferencia de presiones osmóticas entre el agua de mar y DSd para el KCl como soluto	46,47
Figura 25. Valores de ΔG_{sep} para la variación simultánea del rango de conversión del equipo 2 y la diferencia de presiones osmóticas entre el agua de mar y DSd para el KNO_3 como soluto	48,49
Figura 26. Valores de ΔG_{sep} para la variación simultánea del rango de conversión del equipo 2 y la diferencia de presiones osmóticas entre el agua de mar y DSd para el NH_4Cl como soluto	50,51
Figura 27. Valores de ΔG_{sep} para la variación simultánea del rango de conversión del equipo 2 y la diferencia de presiones osmóticas entre el agua de mar y DSd para el NH_4NO_3 como soluto	52,53
Figura 28. Comparativa de la evolución de la ΔG_{sep} para distintos valores del ratio de conversión para cada soluto	54
Figura 29. Comparativa de la evolución de la ΔG_{sep} para distintos valores de la diferencia de presión osmótica a la entrada para cada soluto	55
Figura 30. Comparativa de la evolución de ΔG_{sep} para distintos valores de temperatura en cada soluto	56
Figura 31. Representación de la presión osmótica entre la molalidad de los solutos de soluciones extractoras simples y de mezclas	61

Notación

RO	Ósmosis inversa
FO	Ósmosis directa
FS	Solución de alimentación
DS	Solución extractora
DI	Agua desionizada
BW	Agua salobre
J_w	Coefficiente de flujo
A	Coefficiente de permeabilidad de la membrana para el agua pura
Σ	Coefficiente de reflexión
$\pi_{D,b}$	Presión osmótica de DS
$\pi_{F,b}$	Presión osmótica de FS
K_F	Coefficiente de transferencia de masa de alimentación
K	Resistencia a la difusión del soluto a través de la capa soporte de la membrana
D	Coefficiente de difusión de DS
T	Espesor de la capa soporte
τ	Tortuosidad de la capa soporte
ε	Porosidad de la capa soporte
PR	Rendimiento

1. PRESENTACIÓN

Cada día sabemos más y entendemos menos.

- Albert Einstein -

Si alguna palabra pudiera definir la importancia del agua en la vida humana sería “esencial”. Representa alrededor del 60% del cuerpo humano y ocupa más del 70% de la superficie de la Tierra. El problema es que sólo el 2.53% del agua presente en la hidrosfera es agua dulce, siendo el tanto por ciento restante agua salada. Además, las fuentes de agua fresca no están bien distribuidas, aunque no puede decirse que siempre la escasez de agua sea debida a las condiciones climáticas. También puede deberse a problemas físicos, geográficos, económicos o institucionales.

Uno de los principales problemas de la escasez de agua (entiéndase que, en este contexto, la palabra agua se refiere al agua disponible para ser consumida por el ser humano) es el rápido crecimiento de la población mundial en las últimas décadas. Además, este crecimiento es mucho más significativo en las áreas que sufren de esta escasez de agua, y se espera que esta tendencia no varíe en el futuro, lo que hace que se calcule un aumento de un 55% en la demanda de agua actual.

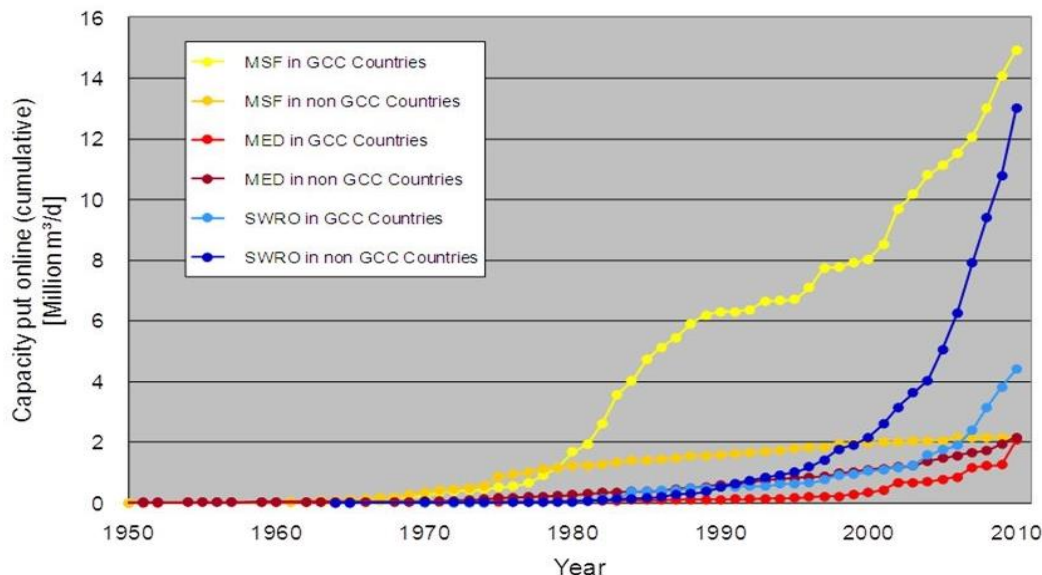
Al problema de la escasez se le suma el problema de la falta de calidad del agua, que provoca muchas enfermedades y la transmisión de las mismas. Debe considerarse que no solo se necesita agua para el consumo humano, sino que su uso es indispensable en temas de regadíos y procesos industriales. Bien es sabido que la generación de energía necesita de grandes cantidades de agua y que, por otro lado, se necesitan grandes cantidades de energía para la producción de agua fresca. A favor queda que normalmente las regiones que sufren esta escasez de agua tienen grandes niveles de irradiación solar, lo que podría llevar a aplicar un tipo de desalación de agua salada utilizando como fuente de energía el Sol.

La desalación ha sido utilizada para la obtención de agua fresca desde los comienzos de la civilización, pues Aristóteles ya tiene escritos donde se mencionan estos procesos. Viendo las expectativas de crecimiento de la demanda, y habiendo quedado que la desalación es un proceso útil y totalmente necesario, su mercado ha experimentado un enorme crecimiento en los últimos años. Esto se expresa en la Figura 1, donde queda representado que todos los tipos de desalación del mercado han aumentado su capacidad en gran medida.

Fig 1. Evolución del mercado de la desalación en las últimas décadas. <https://www.fichtner.de/>

Desalination Market

Cumulative capacity put online in and outside the GCC countries



Como puede apreciarse en la figura anterior, hay múltiples métodos para la desalación, como la evaporación súbita por efecto flash (MSF), la destilación multiefecto (MED), la ósmosis inversa y la directa..., y en ellos puede haber o no cambio de fase.

Queda expuesta la importancia de la desalación en el presente y las grandes expectativas que ofrece en el futuro, por lo que se va a realizar este trabajo para tratar de ahondar y entender mejor cómo son los procesos por ósmosis directa.

1.1 Estado actual de la tecnología

La desalación de agua de mar puede llevarse a cabo mediante diferentes tecnologías, entre las que sobresalen la destilación súbita multietapa (multiple stage flash, MSF) y la ósmosis inversa (OI) como las dominantes comercialmente. La capacidad instalada mundialmente entre ambos procesos representa en torno al 85% del total, superando muy ligeramente la OI a la MSF. Otras tecnologías de menor implantación son la destilación multiefecto, la compresión mecánica de vapor y la electrodialisis.

La OI es una tecnología de desalación caracterizada por su operación a temperatura ambiente mediante un aporte de energía en forma de trabajo mecánico. El elemento exclusivo de la tecnología es la membrana semipermeable en la que tiene lugar la separación parcial del agua y las sales. El proceso básico se divide en pocas etapas, y la primera se encarga de captar y desplazar el agua de alimentación a pie de planta. Una vez allí, y dependiendo de las características físico-químicas de la misma, debe ser pretratada antes de entrar en contacto con las membranas en el núcleo del proceso. Es en dicho núcleo donde tiene lugar el fenómeno físico de la ósmosis inversa y es donde se concentra la gran parte del consumo energético del proceso global. Esto se debe a la necesidad de incrementar la presión del caudal de alimentación por encima de su propia presión osmótica, con el objetivo de obtener una producción de agua desalada importante. De esta forma, a la salida del núcleo se dispone de un caudal de agua desalada

como producto del proceso y un caudal de salmuera o rechazo. Debido a que su presión es ligeramente inferior a la de la alimentación, este caudal de rechazo suele ser enviado a un sistema de recuperación de energía, en la que cede gran parte de su energía al caudal de alimentación.

Por su parte, el caudal de agua producto sufre un proceso de postratamiento para adecuar algunas de sus características físico-químicas a su ulterior uso. Además, suele ser necesario un sistema de bombeo para desplazar el agua desalada desde el punto de producción al punto de almacenamiento o de consumo (industrial, agrícola o humano).

El módulo de OI está compuesto por una sola etapa de n_p permeadores conectados en paralelo con n_m membranas de arrollamiento en espiral conectadas en serie en el interior de cada uno de ellos. En los sistemas comerciales de OI de agua de mar, el número de membranas por permeador suele oscilar entre 6 y 8. Son las membranas el elemento característico y exclusivo de la tecnología, pues en ellas tiene lugar el fenómeno físico de la separación parcial de las sales del agua.

2. CONCEPTOS BÁSICOS DE LA DESALACIÓN DE AGUA MEDIANTE ÓSMOSIS DIRECTA

Si quieres aumentar tu porcentaje de éxito, duplica tu porcentaje de fracasos.

- Thomas Watson -

La desalación por ósmosis directa (FO), al igual que la inversa (RO), es un fenómeno físico largamente estudiado en la ciencia y en la ingeniería, por el cual, a través de una membrana semipermeable, el agua pasa de una solución más diluida (feed solution) a una altamente concentrada (draw solution) por el gradiente de presión osmótica generado entre ambas. A consecuencia de este proceso, la solución extractora se va diluyendo, disminuyendo así su presión osmótica hasta llegar a igualarse a la de alimentación. En ese momento se ha llegado al equilibrio y cesa el flujo de agua.

2.1 Explicación conceptual del proceso

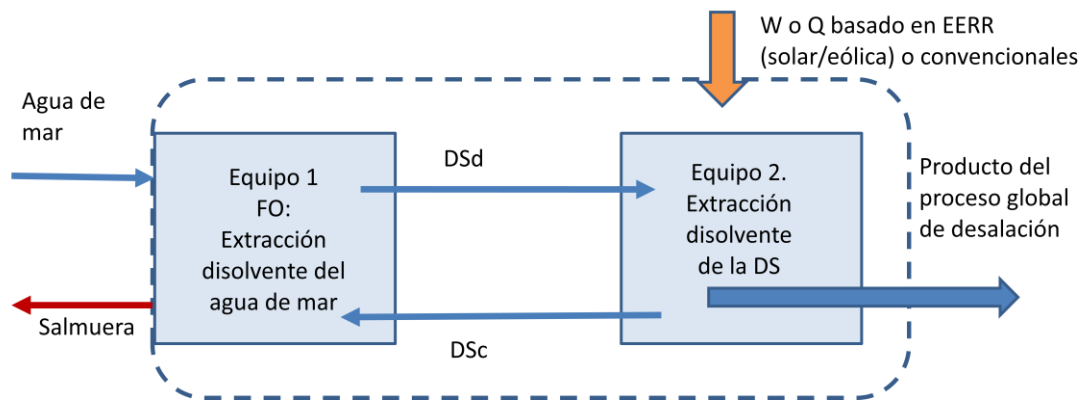
En FO, el agua pasa naturalmente a través de una membrana semipermeable desde una solución con baja concentración (solución de alimentación, FS) a una solución altamente concentrada (solución extractora, DS) mediante el gradiente de presión osmótica existente entre ambas soluciones. Por tanto, no será necesario un equipo generador de presión hidráulica, como sí se requiere en la ósmosis inversa. Esto implica que la energía necesaria es mucho menor en FO, pues el principal consumo de energía está en el proceso de separación y recuperación de la solución extractora, y se ve que este es mucho menor que los de ósmosis inversa. Una DS ideal es capaz de generar una gran presión osmótica y es fácilmente recuperable, lo cual es crucial en procesos de FO.

Aunque el principal uso que se le puede dar a este proceso es la desalinización, también puede interpretarse con el efecto contrario; es decir, la concentración de solutos para procesos de obtención de energía o usos como material fertilizante. También se puede aplicar en procesos de tratamiento de aguas residuales, procesamiento de comida y procesos farmacéuticos.

El esquema completo de la FO para aplicaciones de desalación de agua de mar puede verse en la figura 2.

El proceso del equipo 1 es espontáneo, no habría que añadir trabajo o energía si la presión osmótica en la corriente DS es mayor que en la corriente agua de mar/salmuera, y la energía necesaria es sólo para el equipo 2. Al equipo 1 entran el agua salina y Draw Solution concentrada, y de él sale una mezcla de los dos fluidos llamada Draw Solution diluida y una corriente de salmuera. Esta corriente de DS diluida es la que va a parar al equipo 2 y en él se separan el agua de los solutos de la DS, obteniéndose por un lado agua no salina y por el otro la DS. A este segundo proceso es al que hay que añadirle energía o trabajo para que se produzca tal separación.

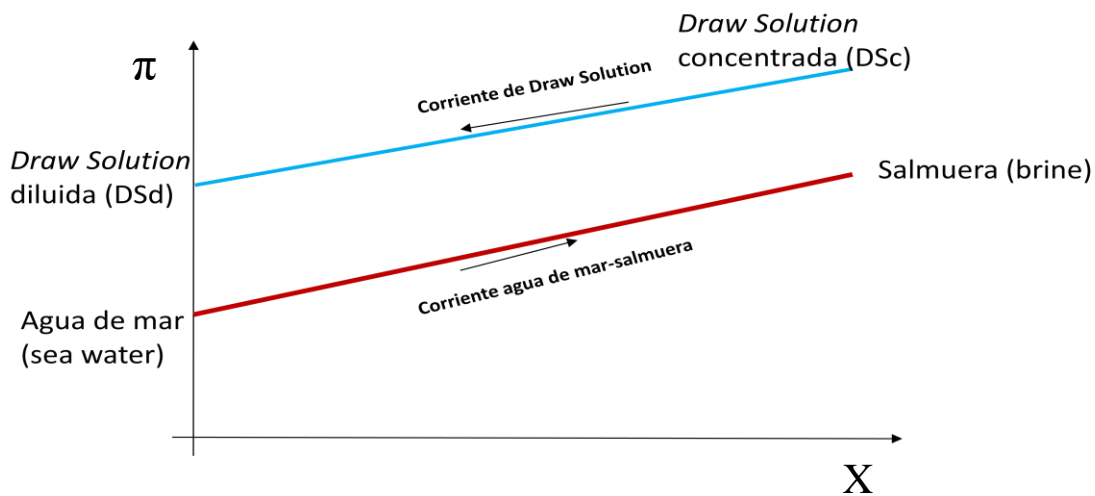
Fig 2. Esquema de un proceso de ósmosis directa.



DSd: Draw Solution diluida; DSc: Draw Solution concentrada; W o Q: Trabajo o calor; EERR: Energías renovables

En la figura 3 se representa cómo se mueven los fluidos a lo largo del equipo y cómo es su diferencia de presiones. La diferencia de presión osmótica a la entrada es un parámetro de diseño que se puede variar, y la pendiente con la que va variando en las corrientes no tiene por qué ser la misma.

Fig 3. Evolución de la diferencia de presión a lo largo del equipo.



En el eje X se representa el avance de los fluidos en los equipos.
En el eje Y está la variación de presión osmótica de los fluidos.

Con todo ello, se va a realizar un estudio para encontrar las condiciones de operación que hagan que los valores de la energía de separación DS sean menores que los de desalación actuales. Para tal fin se evaluará la energía mínima de separación de la DS y se comparará con la del agua de mar.

Si se encontrasen, se buscaría el rendimiento exergético de la FO para que su consumo energético principal fuese menor que la RO, y se tendría que valorar cómo podrían lograrse esos valores de rendimiento exergético. Así, en principio, la ósmosis directa podría tener un hueco en el mercado de la desalación.

2.2 Estudio y desarrollo del primer prototipo de sistema de desalación mediante FO por la Universidad de Yale

Aunque la ósmosis inversa es un proceso altamente implantado en el mundo tecnológico, no ocurre lo mismo con la ósmosis directa. En los últimos años, la ósmosis directa ha recibido especial interés tanto para la obtención de agua pura como para la concentración de soluciones, debido a que las condiciones de operación son relativamente más suaves en comparación con la ósmosis inversa. Por ello, la Universidad de Yale (EEUU) fue la primera en construir una planta piloto para testar las ventajas de la ósmosis directa que se detallan a continuación.

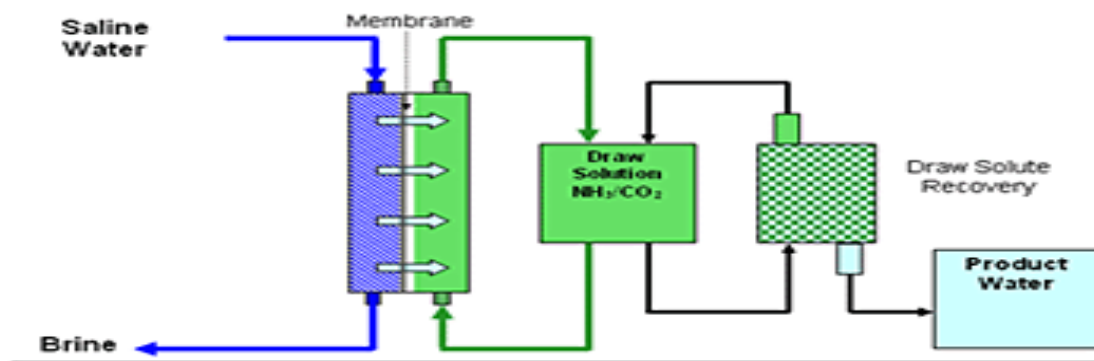
En la citada planta se trata de desarrollar un proceso usando la diferencia de presión osmótica existente entre ambos fluidos, agua a tratar y solución extractora (DS). En un segundo proceso se separaría parcialmente el disolvente (agua) de la solución extractora. Una de las dificultades del tratamiento radica en la eficiencia para eliminar por completo los solutos de la solución concentrada (suma del agua que pasa por la membrana y solución extractora). Por ello, como puede intuirse, es bastante clave en la FO la composición de la solución extractora usada, por lo que la Universidad de Yale sólo utiliza un grupo específico de solutos para crearlas.

Los autores mencionan las siguientes ventajas del proceso:

- Como se ha comentado, durante el proceso sólo es necesario el aporte de energía para el equipo 2. En el artículo de referencia, la Universidad de Yale considera que el aporte energético sólo sea entre el 25-45 % de la energía térmica que se necesita en la destilación multiefecto (MED), que es la tecnología de desalinización térmica más eficiente. Esto viene a consecuencia de que FO puede utilizar temperaturas mucho menores que las del modelo multiefecto, alrededor de los 40°C, que además coincide con la temperatura del vapor típica en los condensadores de las plantas eléctricas. Por todo ello, el coste de la energía térmica es muy bajo. Los procesos de desalación suelen caracterizarse por el parámetro GOR (Gained Output Ratio – cociente entre el caudal de vapor externo aportado (consumo térmico del proceso) y el caudal de destilado producido-), que expresan una medida de cuanta energía térmica se consume en ellos, y que cuanto mayor sea, menor será el consumo. Así, si la ósmosis directa trabajase evaporando a mayores temperaturas, entre 200-250°C, el GOR de FO sería de 26.5 frente a las 8-15 de MED. Además, el consumo eléctrico sería mucho menor, unos 0.25 kWh/m³ por agua producida, lo que sería únicamente el 21% de la requerida por MED y el 9% de la requerida por RO.
- Se espera que la capacidad de recuperación de agua dulce sea muy grande, alrededor del 85%, aunque este valor dependería mucho de los tratamientos previos a los que se sometiese el fluido. Aun así, el valor sería incomparable con los otros métodos, que para RO está entre 45-50% y para MED aproximadamente es el 40%. Tanta capacidad de recuperación de la FO reduciría enormemente la salmuera, incluso se considera posible que un día se llegase a no descargar líquido (ZLD).

Todos estos alicientes son los que hicieron que los investigadores de Yale se decidieran a desarrollar una planta piloto sobre esta tecnología, cuyo esquema aparece en la siguiente figura.

Fig 4. Esquema de la planta desaladora de la Universidad de Yale.



La imagen representa los equipos principales en el proceso de ósmosis directa. Aunque aparecen tres, el segundo de ellos no es más que el depósito que contiene la Draw Solution, que hace de intermediario entre los llamados equipo 1 y equipo 2. Este depósito separa entre DS concentrada y DS diluida, llevando cada una de ellas al equipo correspondiente.

El primer equipo es por donde entra el agua de mar, donde parte pasará a través de la membrana y se irá hacia el depósito y luego hacia el equipo 2, y la otra parte saldrá como salmuera. El tercer equipo representa el equipo 2 y aquí se hace la separación entre DS y el agua dulce. Por un lado sale el agua como el producto deseado y por otro vuelve la Draw Solution al depósito. Puede verse que la DS sigue un circuito cerrado, por lo que es importante tener controlada siempre la cantidad de la misma, así como su concentración.

2.3 Propuesta de solutos que se analizan en este trabajo

En 2014, un grupo de investigadores de las Universidades de Shandong (China) y de la Tecnología en Sidney [Liu *et al*, 2014] realizaron varios experimentos, con el fin de ver el comportamiento de flujos de agua de soluciones de bicarbonato de amonio mezcladas con ocho sales, usadas como soluciones extractoras en ósmosis directa.

Las soluciones extractoras son las formadas por la combinación de bicarbonato de amonio (NH_4HCO_3) y ocho sales inorgánicas (K_2SO_4 , NaCl , KCl , KNO_3 , NH_4Cl , NH_4NO_3 , urea y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), elegidas por su excelente comportamiento como DS. El estudio fue realizado con una membrana TFC para ósmosis directa y un controlador de temperatura que mantiene todo el rato constante la temperatura del baño a 25°C , baño que será una mezcla entre la draw solution y la solución de alimentación (FS), donde FS será primero agua desionizada (DI) y después se utilizará agua salobre (BW).

En este trabajo se van a analizar cuatro solutos 1-1 y se realizará una discusión crítica del citado artículo científico.

a) Fundamentos teóricos del estudio

El estudio se basa en la ecuación general del flujo del proceso:

$$J_w = A\sigma[\pi_{D,b} - \pi_{F,b}] \quad (1)$$

Donde A es el coeficiente de permeabilidad de la membrana para el agua pura, σ el coeficiente de reflexión, y $\pi_{D,b}$ y $\pi_{F,b}$ son la presión osmótica de la solución altamente concentrada y de la solución de alimentación, respectivamente. Si el paso del flujo fuese lento y FS fuese extremadamente diluída, podría asumirse que σ vale 1.

En realidad, al ser la estructura de la membrana asimétrica, la ecuación del proceso es:

$$J_w = A \left[\pi_{D,b} \exp(-J_w K) - \pi_{F,b} \exp\left(\frac{J_w}{K_F}\right) \right] \quad (2)$$

Con K_F como el coeficiente de transferencia de masa de alimentación, y K es la resistencia a la difusión del soluto a través de la capa soporte de la membrana.

$$K = \frac{t\tau}{D\varepsilon} \quad (3)$$

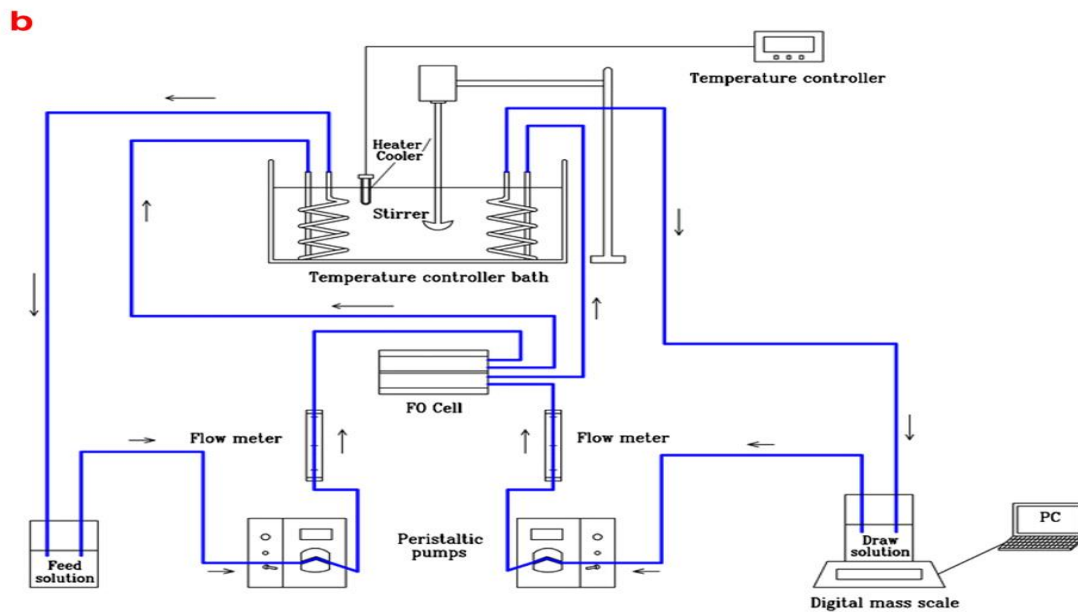
Aquí D representa el coeficiente de difusión de DS, y donde t, τ y ε son espesor, tortuosidad y porosidad de la capa soporte, respectivamente.

Si se llegase a la igualación de presiones osmóticas entre DS y FS, se habría llegado al equilibrio y el flujo dejaría de fluir, por lo que hay que ir reemplazando DS conforme se va diluyendo.

b) Materiales y métodos

En la figura 5 se describen a escala los aparatos usados para el estudio. La membrana TFC usada en todos los experimentos está compuesta por una capa soporte de polisulfona, una delgada capa no tejida de poliéster y una capa activa de poliamida, la cual no se degrada cuando está expuesta a la mezcla de bicarbonato de amonio. Las bombas de alimentación se encargan de que la velocidad de paso sea de $2.775 \cdot 10^{-3}$ m/s durante las 5 horas que dura el experimento, realizado a la temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Fig 5. Desarrollo experimental de FO. a) Fotografía del laboratorio. b) Diagrama esquemático del experimento



Para evitar el gasto total del agua de alimentación durante el experimento, se utilizan soluciones extractoras con una concentración 0.5 M, y ambas soluciones son de 1L al comienzo del experimento. La mezcla de sales se realiza disolviéndolas en agua desionizada.

c) Resultados y discusión

Lo primero que se observa es que al mezclarse las sales con el bicarbonato de amonio, los valores de pH, conductividad y viscosidad aumentaron (Tabla 1).

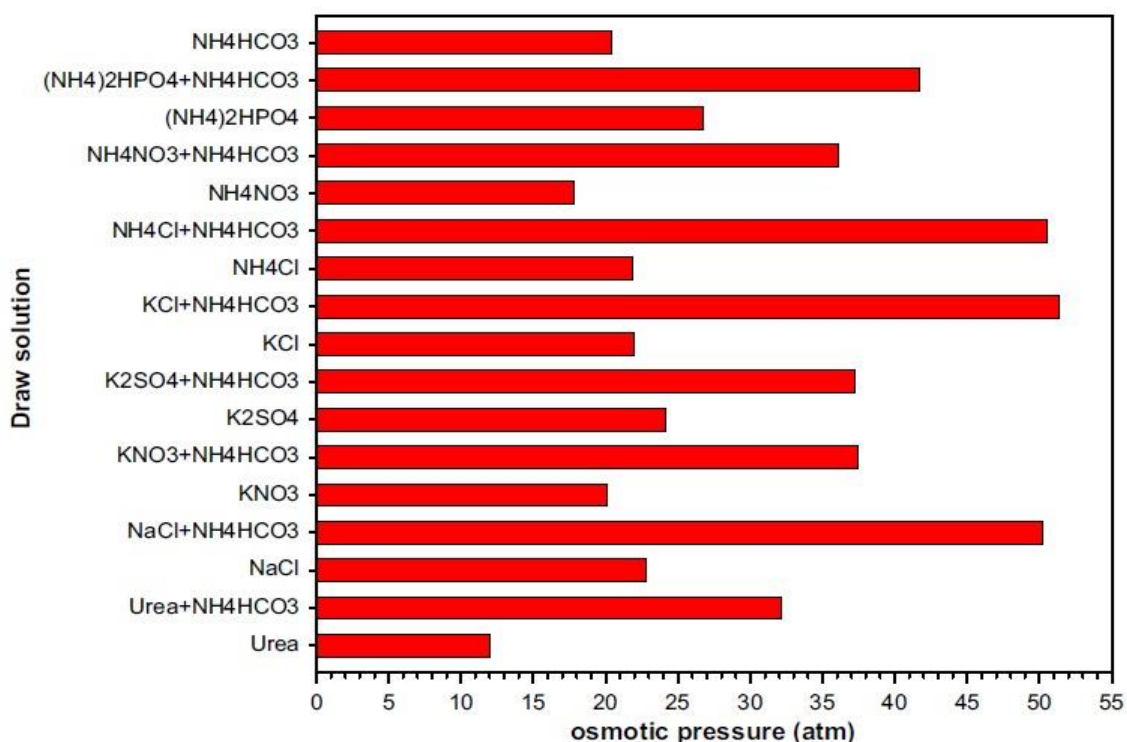
Tabla 1. Propiedades de soluciones extractoras. Comparativa entre antes y después de mezclarse con el bicarbonato de amonio

Properties of draw solutions.

Concentration	Draw solution	pH	Conductivity (S/m)	Viscosity (m ² /s)
0.5 mol/L	NaCl	6.99	4.648	9.20×10^{-5}
	NH ₄ HCO ₃	7.59	4.225	1.00×10^{-4}
	Urea	7.00	0.000	8.90×10^{-5}
	KCl	6.98	3.020	8.80×10^{-5}
	KNO ₃	6.99	5.080	8.50×10^{-5}
	NH ₄ NO ₃	5.05	3.285	8.60×10^{-5}
	NH ₄ Cl	4.94	5.715	8.80×10^{-5}
	K ₂ SO ₄	7.31	8.017	9.30×10^{-5}
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	7.80	7.415	9.10×10^{-5}
	0.5 mol/L:0.5 mol/L	NaCl + NH ₄ HCO ₃	7.53	7.711
Urea + NH ₄ HCO ₃		7.59	4.145	1.02×10^{-4}
KCl + NH ₄ HCO ₃		7.57	8.800	1.01×10^{-4}
KNO ₃ + NH ₄ HCO ₃		7.66	6.789	1.06×10^{-4}
NH ₄ NO ₃ + NH ₄ HCO ₃		7.52	6.389	9.90×10^{-5}
NH ₄ Cl + NH ₄ HCO ₃		7.43	9.171	1.02×10^{-4}
K ₂ SO ₄ + NH ₄ HCO ₃		7.59	10.20	1.05×10^{-4}
(NH ₄) ₂ HPO ₄ + NH ₄ HCO ₃		7.60	10.45	1.04×10^{-4}

En la figura 6 puede observarse la presión osmótica de cada solución, y cómo era antes de que se mezclase con el bicarbonato de amonio.

Fig 6. Presión osmótica de soluciones extractoras simples y de mezclas



En la tabla 2, podemos ver los resultados tras 5 horas de continuo funcionamiento del experimento. A la izquierda, aparecen los resultados cuando el agua de alimentación es una mezcla desionizada, y a la derecha cuando es agua salobre. Lo primero que aparece es el valor teórico del flujo de partículas que debería haber en el proceso según la ecuación 1, lo segundo es el valor real medido en el experimento y lo tercero es el rendimiento, según la relación:

$$PR = \frac{J_w}{J_{wt}} \cdot 100\% \quad (4)$$

Extraemos que la mezcla que más rápido se mueve es la de NH₄Cl y NH₄HCO₃, mientras que la que más lento lo hace es la mezcla del bicarbonato con urea. Que el movimiento sea más lento cuando FS es BW no es casual, ya que es debido a que la presión osmótica del agua salobre es 3.9 atm, mientras que en el agua desionizada podría definirse como 0 atm. Los valores negativos se deben a que durante las 5 horas se llegó al equilibrio y hubo difusión inversa a través de la membrana. En teoría, al llegar al equilibrio la difusión debería haber parado, pero el impulso de las bombas hizo que continuara.

Según los autores de este estudio, el hecho de que el valor teórico del flujo no coincida con el real podría deberse a los efectos de la concentración de la polarización.

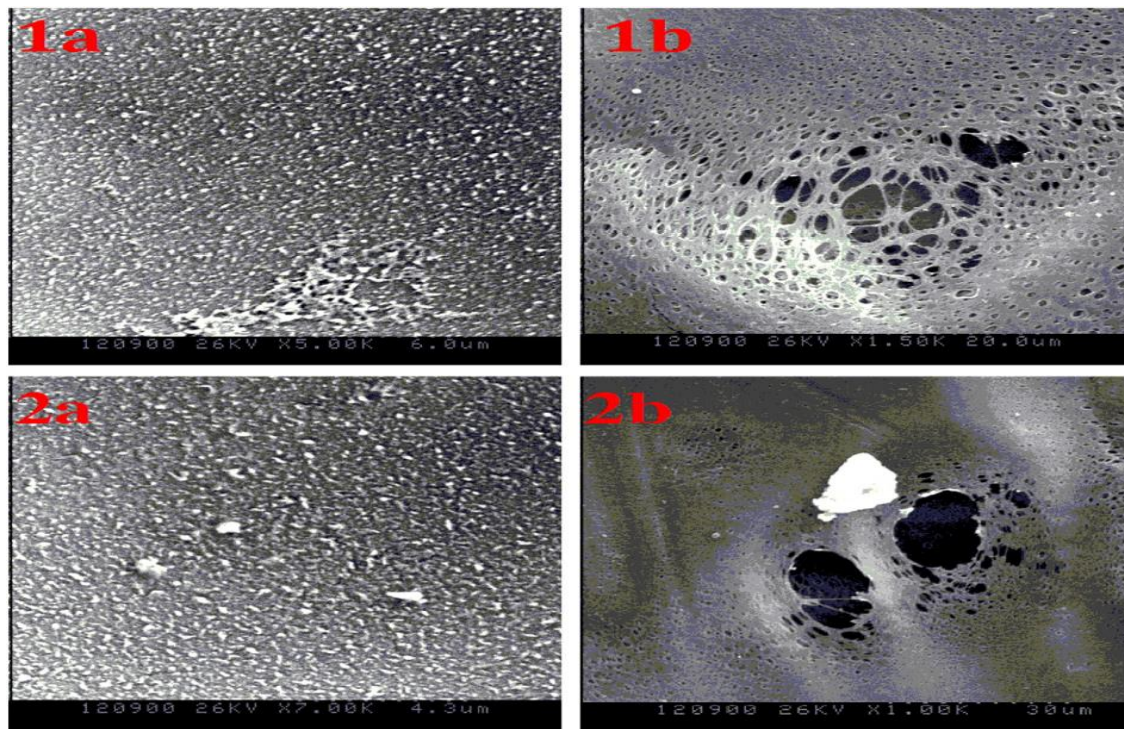
Tabla 2. Flujos de agua después de operar durante 5h (en cada caso)

Draw solution	DI water as FS			BW as FS		
	J_{wt} ($\mu\text{m/s}$)	J_w ($\mu\text{m/s}$)	PR (%)	J_{wt} ($\mu\text{m/s}$)	J_w ($\mu\text{m/s}$)	PR (%)
NH ₄ Cl	8.869	2.217	25.00	7.288	1.790	24.56
K ₂ SO ₄	9.779	2.140	21.88	8.199	1.404	17.12
KCl	8.925	2.012	22.54	7.345	1.790	24.37
KNO ₃	8.157	1.926	23.61	6.576	1.626	24.73
NH ₄ NO ₃	7.200	1.884	26.17	5.619	1.718	30.57
NaCl	9.230	1.781	19.30	7.649	1.568	20.50
(NH ₄) ₂ HPO ₄	10.83	1.551	14.32	9.251	1.429	15.45
Urea	4.870	0.577	11.85	3.289	-0.044	-1.338
NH ₄ HCO ₃	8.266	1.534	18.56	6.686	1.282	19.18
NH ₄ Cl + NH ₄ HCO ₃	20.49	3.108	15.17	18.91	2.717	14.37
K ₂ SO ₄ + NH ₄ HCO ₃	15.09	2.858	18.94	13.51	2.428	17.97
KCl + NH ₄ HCO ₃	20.80	3.093	14.87	19.22	2.392	12.44
KNO ₃ + NH ₄ HCO ₃	15.17	3.036	20.01	13.59	2.553	18.79
NH ₄ NO ₃ + NH ₄ HCO ₃	14.62	2.839	19.42	13.04	2.448	18.77
NaCl + NH ₄ HCO ₃	20.35	3.028	14.88	18.77	2.589	13.79
(NH ₄) ₂ HPO ₄ + NH ₄ HCO ₃	16.89	2.553	15.11	15.31	2.151	14.05
Urea + NH ₄ HCO ₃	13.01	2.142	16.46	11.43	1.457	12.74

FS: solución de alimentación; DI: agua desionizada; BW: agua salobre; J_{wt} : flujo de agua teórico según ecuación (2); J_w : flujo de agua real obtenido en el experimento; PR: relación entre el valor real y el teórico en tanto por ciento.

Durante las 5 horas, las características de las soluciones extractoras fueron cambiando con el paso del tiempo. Cuando se usó DI como agua de alimentación, el flujo de agua disminuyó conforme pasaba el tiempo para todas las soluciones, excepto para la formada por KCl+ NH₄HCO₃, y (NH₄)₂HPO₄ + NH₄HCO₃. Los autores confían en que este aumento podría venir provocado por daños en la membrana durante el proceso, ya que en las siguientes imágenes puede verse cómo hay grandes poros en la capa soporte (Figura 7).

Fig 7. Imágenes de los daños en las membranas. (1a) capa activa (1b) capa soporte, y membrana tras test con (2a) capa activa y (2b) capa soporte con poros



En el caso de BW como FS, el flujo difusivo va disminuyendo con el tiempo en todos los casos, lo que podría deberse a que la concentración de nutrientes en este caso es menor que en el anterior.

d) Conclusiones de los autores

- I. Las ocho soluciones pueden ser usadas como soluciones extractoras para procesos de ósmosis directa. Las características de las soluciones mejoraron mucho con la mezcla.
- II. $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3$ presenta el mayor flujo, tanto en agua desionizada como en agua salobre usadas como agua de alimentación.
- III. La fuerza motriz de la presión osmótica de cada solución no fue utilizada eficazmente en el proceso analizado de ósmosis directa. El rendimiento del flujo a través de la membrana fue bastante bajo en todas las pruebas.
- IV. El flujo de agua pura disminuye con el tiempo, con lo cual la diferencia de presión osmótica disminuía constantemente.
- V. La variación de la presión con el tiempo no es lineal.
- VI. Para obtener una medida realista, hay que medir en el laboratorio. La fórmula desarrollada no ofrece un resultado muy cercano a la realidad.

3. CONCEPTOS TERMODINÁMICOS

*El experimentador que no sabe lo que está buscando
no comprenderá lo que encuentra.*

- Claude Bernard -

Para la correcta comprensión de este trabajo, se van a definir los conceptos que van a ser usados durante el desarrollo del mismo. Estas definiciones están extraídas del libro *Termodinámica, 2º Curso de Grados en Ingeniería. Teoría y colección de ejercicios, enunciados y resueltos.*

3.1 Equilibrio osmótico

Se parte de un sistema aislado formado por subsistemas α y β , con un límite $L^{\alpha\leftrightarrow\beta}$ que puede tener diferentes características. Cada subsistema queda definido por las variables de estado extensivas (energía termodinámica, volumen y cantidades de materia), y sus variaciones en cada subsistema son iguales a las del otro, pero de signo opuesto.

Al ser un conjunto aislado, la variación de entropía del sistema es la suma de los dos subsistemas. Esta variación es función de las variables de estado de cada uno de los subsistemas mediante coeficientes que dependen de combinaciones de las variables intensivas de α y β .

$$dS = dS^\alpha + dS^\beta = \frac{dU^\alpha}{T^\alpha} + \frac{p^\alpha}{T^\alpha} \cdot dU^\alpha - \sum_c \frac{\mu_B^\alpha}{T^\alpha} \cdot dn_B^\alpha + \frac{dU^\beta}{T^\beta} + \frac{p^\beta}{T^\beta} \cdot dU^\beta - \sum_c \frac{\mu_B^\beta}{T^\beta} \cdot dn_B^\beta$$

$$dV = dV^\alpha + dV^\beta = 0$$

$$dU = dU^\alpha + dU^\beta = 0$$

$$dn_B = dn_B^\alpha + dn_B^\beta = 0$$

Según como sea el límite, tendremos:

- Si el límite entre subsistemas es aislante ($L^{\alpha\leftrightarrow\beta} \equiv R, A, I$), las variaciones de las variables de estado del subsistema α son nulas, por lo que la variación de entropía será

nula en el equilibrio. Las variables intensivas de cada subsistema no están relacionadas, y generalmente son distintas.

$$dU^\alpha = 0; dV^\alpha = 0; dn_B^\alpha = 0;$$

En el equilibrio, $dS = 0$

$$T^\alpha \neq T^\beta; p^\alpha \neq p^\beta$$

$$\mu_B^\alpha(T^\alpha, p^\alpha, n_c^\alpha) - \mu_B^\beta(T^\beta, p^\beta, n_c^\beta) \neq 0$$

- Si el límite es móvil, diatérmico e impermeable ($L^{\alpha\leftrightarrow\beta} \equiv M, D, I$), habrá interacciones térmicas y mecánicas entre ellos, variando sus energías termodinámicas y sus volúmenes. En el equilibrio, temperatura y presión de ambos subsistemas serán iguales, pero sus potenciales químicos no tienen relación.

$$dU^\alpha \neq 0; dV^\alpha \neq 0; dn_B^\alpha = 0;$$

En el equilibrio, $dS = 0$

$$T^\alpha = T^\beta; p^\alpha = p^\beta$$

$$\mu_B^\alpha(T^\alpha, p^\alpha, n_c^\alpha) - \mu_B^\beta(T^\beta, p^\beta, n_c^\beta) \neq 0$$

- Si el límite entre subsistemas fuese semipermeable a un componente, y necesariamente diatérmico, ($L^{\alpha\leftrightarrow\beta} \equiv M, S_B \rightarrow D$), y además fuese móvil, las interacciones térmicas, mecánicas y materiales suponen en su equilibrio igualdad de temperaturas y presiones. La diferencia de potenciales químicos del componente al cual el límite es semipermeable es nula, así como diferencias genéricas de los potenciales químicos del resto de componentes.

$$dU^\alpha \neq 0; dV^\alpha \neq 0; dn_B^\alpha \neq 0; dn_A^\alpha = 0$$

En el equilibrio, $dS = 0$

$$T^\alpha = T^\beta; p^\alpha = p^\beta$$

$$\mu_B^\alpha(T^\alpha, p^\alpha, n_c^\alpha) - \mu_B^\beta(T^\beta, p^\beta, n_c^\beta) = 0$$

$$\mu_A^\alpha(T^\alpha, p^\alpha, n_c^\alpha) - \mu_A^\beta(T^\beta, p^\beta, n_c^\beta) \neq 0$$

- Si el límite fuese semipermeable a un componente ($L^{\alpha\leftrightarrow\beta} \equiv R, S_B \rightarrow D$), y por tanto diatérmico, y además es rígido, el equilibrio que se establece se denomina “osmótico”. Existirán igualdad de temperaturas y diferencia nula de potencial químico del componente al cual el límite es semipermeable, mientras que no existe

relación entre presiones ni entre las diferencias de los potenciales químicos del resto de componentes.

$$dU^\alpha \neq 0; dV^\alpha = 0; dn_B^\alpha \neq 0; dn_A^\alpha = 0$$

En el equilibrio, $dS = 0$

$$T^\alpha = T^\beta; p^\alpha \neq p^\beta$$

$$\mu_B^\alpha(T^\alpha, p^\alpha, n_c^\alpha) - \mu_B^\beta(T^\beta, p^\beta, n_c^\beta) = 0$$

$$\mu_A^\alpha(T^\alpha, p^\alpha, n_c^\alpha) - \mu_A^\beta(T^\beta, p^\beta, n_c^\beta) \neq 0$$

3.2 Presión osmótica

Definimos una solución en equilibrio osmótico con su disolvente puro, compuesta por disolvente A y soluto B, con molalidad b_B , temperatura T y a una presión p^β . El disolvente se encuentra a temperatura T y su presión de equilibrio con la solución a través de un límite semipermeable sólo para él es p^α . Así, se puede definir presión osmótica como $\pi = p^\beta - p^\alpha$.

Como se ha declarado anteriormente, en el equilibrio osmótico la diferencia del potencial químico del disolvente en la solución y puro es nula. Podemos expresarla como:

$$\mu_A^\beta(T, p^\beta, b_B) - \mu_A^{\alpha*}(T, p^\alpha) = 0$$

$$\left[\mu_A^\beta(T, p^\beta, b_B) - \mu_A^{\alpha*}(T, p^\beta) \right] - \left[\mu_A^{\alpha*}(T, p^\alpha) - \mu_A^{\alpha*}(T, p^\beta) \right] = 0 \rightarrow$$

$$\varphi(T, p^\beta, b_B) \cdot M_A \cdot b_B \cdot R \cdot T + \int_{p^\alpha}^{p^\beta} V_A^{\alpha*}(T, p) \cdot dp = 0$$

Esta expresión se formula según la presión osmótica en forma de cocientes de valor unidad, donde los numeradores dependen de la solución y los denominadores del disolvente puro.

$$\begin{aligned} \pi(T, p^\beta, b_B) = p^\beta - p^\alpha &\rightarrow \frac{\varphi(T, p^\beta, b_B) \cdot M_A \cdot R \cdot T \cdot b_B}{\int_{p^\beta - \pi}^{p^\beta} V_A^{\alpha*}(T, p) \cdot dp} = 1 \equiv \\ &\equiv \frac{\varphi(T, p^\alpha + \pi, b_B) \cdot M_A \cdot R \cdot T \cdot b_B}{\int_{p^\alpha}^{p^\alpha + \pi} V_A^{\alpha*}(T, p) \cdot dp} = 1 \end{aligned}$$

Ambas son equivalentes, aunque la primera está más próxima al diseño y la segunda a la operación. En las aplicaciones técnicas de desalación, la presión del disolvente puro suele ser la ambiental.

La presión osmótica puede ser calculada exactamente por el teorema del valor medio aplicado sobre el denominador de la primera de las ecuaciones anteriores. Si la solución es tan diluida que se afirma comportamiento ideal y si se admite la nulidad del coeficiente de compresibilidad

isotermo del disolvente, la presión osmótica no dependerá de las presiones del disolvente o de la solución.

$$\pi(T, p^\beta, b_B) = \frac{\varphi(T, p^\beta, b_B) \cdot M_A \cdot R \cdot T \cdot b_B}{\langle V_A^*(T, p) \rangle}$$

$$\pi(T, p^\beta, b_B) \approx \pi(T, p^\alpha, b_B) \approx \frac{M_A \cdot R \cdot T \cdot b_B}{V_A^*(T, p^\alpha)}$$

3.3 Ecuaciones de estado para el tratamiento de disoluciones

En soluciones ideales, en una mezcla condensada en la que un componente está en gran proporción, su comportamiento tiende a ser ideal. En el caso de una mezcla binaria, será:

$$\lim_{(x_B \rightarrow 0)} \frac{\lambda_A(T, p, x_B)}{\lambda_A^*(T, p)} = 1 - x_B$$

Cuando en una mezcla binaria un componente está en gran proporción, el otro componente se expresa con el superíndice ∞ , que significa en “dilución infinita”, lo que equivale a que la fracción molar de A sea prácticamente la unidad.

$$\left[\frac{\lambda_B(T, p, x_B)}{\lambda_B^\infty(T, p)} \right] = \frac{x_B}{x_B^\infty}$$

Se puede definir la composición de una disolución en función de las molalidades. La expresión y cómo es su relación con la fracción molar:

$$b_B \stackrel{\text{def}}{=} n_B / m_A \rightarrow x_B = \frac{M_A \cdot b_B}{1 + M_A \cdot b_B} \rightarrow 1 - x_B = \frac{1}{1 + M_A \cdot b_B}$$

En caso de que la solución sea muy diluida, la fracción molar del soluto y su molalidad son proporcionales. Por tanto, la fracción molar del disolvente se puede expresar cómo:

$$\begin{aligned} \text{¿ } x_B \rightarrow 0? \rightarrow x_B &= M_A \cdot b_B \rightarrow x_B^\infty = M_A \cdot b_B^\infty \\ (1 - x_B) &\rightarrow (1 - M_A \cdot b_B) \approx \exp(-M_A \cdot b_B) \end{aligned}$$

Con estas demostraciones previas, se explican el coeficiente osmótico del disolvente y el coeficiente de actividad del soluto.

3.3.1 Coeficiente osmótico del disolvente (φ)

Es el factor de corrección del logaritmo natural del cociente de actividades absolutas de una solución muy diluida referido al disolvente puro, para iguales condiciones de temperatura y presión.

$$\begin{aligned}
 i b_B \neq 0? \rightarrow \ln \frac{\lambda_A(T, p, b_B)}{\lambda_A^*(T, p)} &\stackrel{\text{def}}{=} -\varphi(T, p, b_B) \cdot M_A \cdot b_B \equiv \\
 &\equiv \varphi(T, p, b_B) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{-1}{M_A \cdot b_B} \cdot \frac{\mu_A(T, p, b_B) - \mu_A^*(T, p)}{R \cdot T}
 \end{aligned}$$

3.3.2 Coeficiente de actividad del soluto (γ_B)

Se define como el factor de corrección del cociente de actividades absolutas de una solución muy diluida referida a la solución infinita en las mismas condiciones de temperatura y presión.

$$\begin{aligned}
 i b_B \neq 0? \rightarrow \frac{\lambda_B(T, p, b_B)}{\lambda_B^\infty(T, p)} &\stackrel{\text{def}}{=} \gamma_B(T, p, b_B) \cdot \frac{b_B}{b_B^\infty} \equiv \ln \gamma_B(T, p, b_B) \\
 &= \frac{\mu_B(T, p, b_B) - \mu_B^\infty(T, p)}{R \cdot T} - \ln \frac{b_B}{b_B^\infty}
 \end{aligned}$$

Estos coeficientes se pueden expresar para una solución, a temperatura o presión constante, sólo derivando respecto a la presión o la temperatura respectivamente.

- $$\bullet \quad \varphi(T, p, b_B) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{-1}{M_A \cdot b_B} \cdot \frac{\mu_A(T, p, b_B) - \mu_A^*(T, p)}{R \cdot T}$$

$$\left(\frac{\partial \varphi(T, p, b_B)}{\partial p} \right)_{T, b_B} = - \frac{V_A(T, p, b_B) - V_A^*(T, p)}{R \cdot T \cdot M_A \cdot b_B}$$

$$\left(\frac{\partial \varphi(T, p, b_B)}{\partial T} \right)_{p, b_B} = \frac{H_A(T, p, b_B) - H_A^*(T, p)}{R \cdot T^2 \cdot M_A \cdot b_B}$$
- $$\bullet \quad \ln \gamma_B(T, p, b_B) = \frac{\mu_B(T, p, b_B) - \mu_B^\infty(T, p)}{R \cdot T} - \ln \frac{b_B}{b_B^\infty}$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_B(T, p, b_B)}{\partial p} \right)_{T, b_B} = \frac{V_B(T, p, b_B) - V_B^\infty(T, p)}{R \cdot T}$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_B(T, p, b_B)}{\partial T} \right)_{p, b_B} = - \frac{H_B(T, p, b_B) - H_B^\infty(T, p)}{R \cdot T^2}$$

3.3.3 Ecuación de Gibbs-Duhem en función del coeficiente osmótico del disolvente y del coeficiente de actividad del soluto

Una vez definidos estos coeficientes, podemos expresar la ecuación de Gibbs-Duhem en función de ellos (a temperatura y presión constantes).

¿ T cte.; p cte.?

$$\left. \begin{aligned} (1 - x_B) \cdot d \ln \lambda_A(T, p, x_B) + x_B \cdot d \ln \lambda_B(T, p, x_B) &= 0 \rightarrow \\ \rightarrow d \ln \lambda_A(T, p, x_B) + \frac{x_B}{(1 - x_B)} \cdot d \ln \lambda_B(T, p, x_B) &= 0 \rightarrow \\ \rightarrow d \ln \lambda_A(T, p, b_B) + M_A \cdot b_B \cdot d \ln \lambda_B(T, p, b_B) &= 0 \end{aligned} \right\}$$

$$\left. \begin{aligned} \ln \left[\frac{\lambda_A(T, p, b_B)}{\lambda_A^*(T, p)} \right] &= -M_A \cdot b_B \cdot \varphi(T, p, b_B) \rightarrow \\ d \ln \lambda_A(T, p, b_B) &= -M_A \cdot d[\varphi(T, p, b_B) \cdot b_B] \end{aligned} \right\}$$

$$\left. \begin{aligned} \gamma_B(T, p, b_B) &\stackrel{\text{def}}{=} \frac{\left[\frac{\lambda_B(T, p, b_B)}{b_B} \right]}{\left[\frac{\lambda_B^\infty(T, p)}{b_B^\infty} \right]} \rightarrow \\ d \ln \gamma_B(T, p, b_B) &= d \ln \lambda_B(T, p, b_B) - \frac{db_B}{b_B} \\ d \ln \lambda_B(T, p, b_B) &= d \ln \gamma_B(T, p, b_B) + \frac{db_B}{b_B} \end{aligned} \right\}$$

$$-d[\varphi(T, p, b_B) \cdot b_B] + b_B \cdot d \ln \gamma_B(T, p, b_B) + db_B = 0$$

$$d\{b_B[\varphi(T, p, b_B) - 1]\} - b_B \cdot d[\ln \gamma_B(T, p, b_B)] = 0$$

Si en vez de tener un soluto tuviéramos dos, cada uno de ellos tendría su coeficiente de actividad, ambos función de las molalidades de ambos solutos.

$$d\{(b_{B1} + b_{B2}) \cdot [\varphi(T, p, b_{B1}, b_{B2}) - 1]\} - b_{B1} \cdot d[\ln \gamma_{B1}(T, p, b_{B1}, b_{B2})] - b_{B2} \cdot d[\ln \gamma_{B2}(T, p, b_{B1}, b_{B2})] = 0$$

Una vez se han definido ambos coeficientes, se pueden expresar cada uno de ellos en función del otro.

3.3.4 Coeficiente osmótico del disolvente en función del coeficiente de actividad del soluto

Con la ecuación de Gibbs-Duhem tenemos una relación diferencial entre estos coeficientes. Con la integración de ella, junto con el valor unitario del coeficiente osmótico del disolvente puro, conseguimos la relación buscada.

$$d\{b_B \cdot [\varphi(T, p, b_B) - 1]\} - b_B \cdot d[\ln\gamma_B(T, p, b_B)] = 0$$

$$\int_0^{b_B} d\{b_B \cdot [\varphi(T, p, b_B) - 1]\} = \int_0^{b_B} b_B \cdot d[\ln\gamma_B(T, p, b_B)] \rightarrow$$

$$\rightarrow \left. \begin{aligned} [b_B \cdot \{\varphi(T, p, b_B) - 1\}]_0^{b_B} &= \int_0^{b_B} b_B \cdot d[\ln\gamma_B(T, p, b_B)] \\ \varphi^*(T, p) &= 1 \end{aligned} \right\}$$

$$\varphi(T, p, b_B) = 1 + \frac{1}{b_B} \int_0^{b_B} b_B \cdot d[\ln\gamma_B(T, p, b_B)]$$

3.3.5 Coeficiente de actividad del soluto en función del coeficiente osmótico del disolvente

Como antes, con la ecuación de Gibbs-Duhem tenemos una relación diferencial que calcula el coeficiente de actividad dado el coeficiente osmótico.

Su integración, sumada al valor unitario del coeficiente osmótico del disolvente puro y el nulo del logaritmo del coeficiente de actividad a dilución infinita, nos proporciona la relación.

$$d\{b_B \cdot [\varphi(T, p, b_B) - 1]\} - b_B \cdot d[\ln\gamma_B(T, p, b_B)] = 0 \rightarrow$$

$$\left\{ \begin{aligned} d\ln\gamma_B(T, p, b_B) &= d\{b_B \cdot [\varphi(T, p, b_B) - 1]\}/b_B = \\ &= d[\varphi(T, p, b_B) - 1] + [\varphi(T, p, b_B) - 1]/b_B \cdot db_B \end{aligned} \right\}$$

$$\int_0^{b_B} d\ln\gamma_B(T, p, b_B) = \int_0^{b_B} d[\varphi(T, p, b_B) - 1] + \int_0^{b_B} \frac{[\varphi(T, p, b_B) - 1]}{b_B} \cdot db_B$$

$$\ln\gamma_B^\infty(T, p) = 0; \quad \varphi^*(T, p) = 1$$

$$\ln\gamma_B(T, p, b_B) = [\varphi(T, p, b_B) - 1] + \int_0^{b_B} d[\varphi(T, p, b_B) - 1] \cdot \frac{db_B}{b_B}$$

3.4 Anexo A: Programación de ecuaciones

Las siguientes ecuaciones son las que se han utilizado para el desarrollo del trabajo. Entre ellas se incluyen las ecuaciones para el tratamiento del agua de mar y el cálculo de la energía mínima de separación. Las primeras han sido extraídas del artículo “Thermophysical properties of seawater: a review of existing correlations and data” de Mostafa H. Sharqawy y otros autores, mientras que para el cálculo de la energía se utilizan balances de materia y las correlaciones del artículo “A new three-particle-interaction model to predict the thermodynamic properties of different electrolytes” de Xinlei Ge y otros autores.

3.4.1 Cálculo de las propiedades del agua de mar

"Datos"

T = 25 [°C]

S = 0.035 [kg/kg]

t_48 = 298

S_k = 5

"rho_sw: densidad del agua de mar [kg/m³]

Rango de uso: 0<t<180°C; 0<S<0.16 kg/kg"

$$\rho_{sw} = (a_1 + a_2 \cdot t + a_3 \cdot t^2 + a_4 \cdot t^3 + a_5 \cdot t^4) + (b_1 \cdot S + b_2 \cdot S \cdot t + b_3 \cdot S \cdot t^2 + b_4 \cdot S \cdot t^3 + b_5 \cdot S^2 \cdot t^2)$$

$$a_1 = 9.999 \cdot 10^2$$

$$a_2 = 2.034 \cdot 10^{-2}$$

$$a_3 = -6.162 \cdot 10^{-3}$$

$$a_4 = 2.261 \cdot 10^{-5}$$

$$a_5 = -4.657 \cdot 10^{-8}$$

$$b_1 = 8.020 \cdot 10^2$$

$$b_2 = -2.001$$

$$b_3 = 1.677 \cdot 10^{-2}$$

$$b_4 = -3.060 \cdot 10^{-5}$$

$$b_5 = -1.613 \cdot 10^{-5}$$

"c_sw: calor específico del agua de mar [cal/g·°C]

Rango de uso: 0<t_48<180°C; 0<S_k<12%"

$$c_{sw} = 1.0049 - 0.0162 \cdot S_k + 3.5261 \cdot 10^{-4} \cdot S_k^2 - (3.2506 - 1.4795 \cdot S_k + 0.0777 \cdot S_k^2) \cdot 10^{-4} \cdot t_{48} + (3.8013 - 1.2084 \cdot S_k + 0.0612 \cdot S_k^2) \cdot 10^{-6} \cdot t_{48}^2$$

"h_sw: entalpía específica del agua de mar [J/kg]

Rango de uso: 10<t<120°C; 0<S<0.12 kg/kg"

$$h_{sw} = h_w - S * (a1h + a2h*S + a3h*S^2 + a4h*S^3 + a5h*t + a6h*t^2 + a7h*t^3 + a8h*S*t + a9h*S^2*t + a10h*S*t^2)$$

$$\begin{aligned} a1h &= -2.348*10^4 \\ a2h &= 3.152*10^5 \\ a3h &= 2.803*10^6 \\ a4h &= -1.446*10^7 \\ a5h &= 7.826*10^3 \\ a6h &= -4.417*10 \\ a7h &= 2.139*10^{(-1)} \\ a8h &= -1.991*10^4 \\ a9h &= 2.778*10^4 \\ a10h &= 9.728*10 \end{aligned}$$

"s_sw: entropía específica del agua de mar [J/kg·K]
Rango de uso: 10<t<120°C; 0<S<0.12 kg/kg"

$$s_{sw} = s_w - S * (a1s + a2s*S + a3s*S^2 + a4s*S^3 + a5s*t + a6s*t^2 + a7s*t^3 + a8s*S*t + a9s*S^2*t + a10s*S*t^2)$$

$$\begin{aligned} a1s &= -4.231*10^2 \\ a2s &= 1.463*10^4 \\ a3s &= -9.88*10^4 \\ a4s &= 3.095*10^5 \\ a5s &= 2.562*10 \\ a6s &= -1.443*10^{(-1)} \\ a7s &= 5.879*10^{(-4)} \\ a8s &= -6.111*10 \\ a9s &= 8.041*10 \\ a10s &= 3.035*10^{(-1)} \end{aligned}$$

"fi_sw: coeficiente osmótico del agua de mar
Rango de uso: 0<t<200°C; 0.01<S_fi<0.12 kg/kg"

$$\phi_{sw} = (a1fi + a2fi*t + a3fi*t^2 + a4fi*t^4 + a5fi*S_{fi} + a6fi*S_{fi}*t + a7fi*S_{fi}*t^3 + a8fi*S_{fi}^2 + a9fi*S_{fi}^2*t + a10fi*S_{fi}^2*t^2)$$

$$\begin{aligned} S_{fi} &= S \\ a1fi &= 8.9453*10^{(-1)} \\ a2fi &= 4.1561*10^{(-4)} \\ a3fi &= -4.6262*10^{(-6)} \\ a4fi &= 2.2211*10^{(-11)} \\ a5fi &= -1.1445*10^{(-1)} \\ a6fi &= -1.4783*10^{(-3)} \\ a7fi &= -1.3562*10^{(-8)} \\ a8fi &= 7.0132 \\ a9fi &= 5.696*10^{(-2)} \\ a10fi &= -2.8624*10^{(-4)} \end{aligned}$$

"Propiedades agua pura"

$$\begin{aligned} \rho_w &= a1+a2*t+a3*t^2+a4*t^3+a5*t^4 \quad \text{"densidad"} \\ h_w &= 2*(141.355+4202.07*t-0.535*t^2+0.004*t^3) \quad \text{"entalpía específica agua saturada [J/kg], } \\ & \quad 5<t<200^\circ\text{C} \\ s_w &= 0.1543+15.383*t-2.996*10^{(-2)}*t^2+8.193*10^{(-5)}*t^3-1.37*10^{(-7)}*t^4 \quad \text{"entropía } \\ & \quad \text{específica agua saturada [J/kg·K], } 5<t<200^\circ\text{C} \end{aligned}$$

"Presión osmótica"

$$PO = \phi_{sw} \cdot \rho_w \cdot R \cdot (t+273) \cdot S / (1-S) / M_b / (100 \cdot 10^3)$$

$$R = 8.314 \text{ [J/(K}\cdot\text{mol)]}$$

$$M_b = 0.062808 \text{ [kg/mol]} \text{ "Masa molar aparente"}$$

3.4.2 Cálculo de la energía mínima de separación.

"Datos" (En este caso, para KCl)

$$T = 298 \text{ [K]} \text{ "Temperatura del proceso"}$$

$$r_{\text{equipo1}} = 0.45 \text{ "Relación de conversión del equipo 1"}$$

$$S_{sw} = 0.035 \text{ [kg/kg]} \text{ "Salinidad del agua de mar"}$$

$$M_{b_sw} = 0.062808 \text{ [kg/mol]} \text{ "Masa molar agua de mar"}$$

$$\rho_w = 996.9 \text{ [kg/m}^3\text{]} \text{ "Densidad del agua de mar"}$$

$$R = 8.31434 \text{ [J/(K}\cdot\text{mol)]}$$

$$m_{a_p} = 1 \text{ "masa de agua de producto"}$$

"Variables con las que jugar"

$$PI_{DSd} = \text{[bar]}$$

$$r_{\text{equipo2}} =$$

"Variables según la DRAW SOLUTION seleccionada"

$$M_{b_DS} = \text{[kg/mol]} \text{ "Masa molar Draw Solution"}$$

$$v_{\text{pos}} = 1 \text{ "valencia ión positivo"}$$

$$v_{\text{neg}} = 1 \text{ "valencia ión negativo"}$$

$$z_{\text{pos}} = 1 \text{ "número atómico ión positivo"}$$

$$z_{\text{neg}} = 1 \text{ "número atómico ión negativo"}$$

"Constantes del artículo de Xinlei Ge para el cálculo de los coeficientes de actividad"

$$A_c = 6064.613 \text{ [kg}^{0.5}\cdot\text{mol}^{-0.5}\cdot\text{K}^{1.5}\text{]}$$

$$B = 56.827 \text{ [kg}^{0.5}\cdot\text{mol}^{-0.5}\cdot\text{K}^{0.5}\text{]}$$

$$a = 4.2994 \text{ [mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{]}$$

$$S = -212.0856$$

$$n = 0.15$$

$$\text{molalidad}_{\text{sat}} = 4.803$$

"Balance de materia"

"Ecuación 1"

$$b_{b_sw} = S_{sw} / (M_{b_sw} \cdot (1 - S_{sw})) \text{ "Molalidad agua de mar"}$$

"Ecuación 2"

$$m_{a_sw} = m_{a_p} / r_{\text{equipo1}} \text{ "Masa de agua de mar"}$$

"Ecuación 3"

$$m_{a_brine} = m_{a_sw} - m_{a_p} \text{ "Masa de agua salmuera"}$$

"Ecuación 4"

$$m_{b_sw} = b_{b_sw} * (M_{b_sw} * m_{a_sw}) \text{ "Masa sales agua de mar"}$$

"Ecuación 5"

$$m_{b_brine} = m_{b_sw} \text{ "Masa sales salmuera"}$$

"Ecuación 6"

$$m_{a_DSd} = m_{a_p} / r_{equipo2} \text{ "Masa agua Draw Solution diluida"}$$

"Ecuación 7"

$$m_{a_DSc} = m_{a_DSd} - m_{a_p} \text{ "Masa agua Draw Solution concentrada"}$$

"Ecuación 8"

$$m_{b_DSd} = M_{b_DS} * m_{a_DSd} \text{ "Masa soluto Draw Solution diluida"}$$

"Ecuación 9"

$$m_{b_DSc} = m_{b_DSd} \text{ "Masa soluto Draw Solution concentrada"}$$

"Ecuación 10"

$$b_{b_DSc} = m_{b_DSc} / (M_{b_DS} * m_{a_DSc}) \text{ "Molalidad Draw Solution concentrada"}$$

"Ecuación 11"

$$P_{I_DSd} = \phi_{d_rho_w} * R * T * 2 * b_{b_DSd} / (100 * 10^3) \text{ "Presión de la Draw Solution diluida"}$$

"Ecuación 12"

$$P_{I_DSc} = \phi_{c_rho_w} * R * T * I_{DSc} / (100 * 10^3) \text{ "Presión de la Draw Solution concentrada"}$$

"Ecuación 13"

$$I_{DSd} = 1/2 * (v_{pos} * (z_{pos})^2 + v_{neg} * (z_{neg})^2) * b_{b_DSd} \text{ "Fuerza lónica de la Draw Solution diluida"}$$

$$I_{DSc} = I_{DSd} / (1 - r_{equipo2}) \text{ "Fuerza lónica de la Draw Solution concentrada"}$$

"Variación de la energía de separación"

DELTA_G_{sep} =

$$m_{a_p} * R * T / r_{equipo2} * 2 * (v_{pos} + v_{neg}) * I_{DSd} / (v_{pos} * z_{pos}^2 + v_{neg} * z_{neg}^2) * (\ln(\phi_{c_I_DSc}) - \ln(\phi_{d_I_DSd})) \text{ "Variación de la energía de Gibbs entre la masa del disolvente puro"}$$

$$\phi_{c_I} = 1 - A_{c_I} * (z_{pos} * z_{neg}) / (B^2 * T^{0.5} * a^2) * (2 / I_{DSc}^{0.5} - 1 / ((B * a)^{-1} * T^{0.5} + I_{DSc}^{0.5}) - (2 * \ln(1 + B * a * T^{-0.5} * I_{DSc}^{0.5})) / (B * a * T^{-0.5} * I_{DSc})) + S / T * (2 * n) / (2 * n + 1) * I_{DSc}^{(2 * n)} / (v_{pos} + v_{neg}) \text{ "Coeficiente de actividad DS concentrada"}$$

$$\phi_{d_I} = 1 - A_{d_I} * (z_{pos} * z_{neg}) / (B^2 * T^{0.5} * a^2) * (2 / I_{DSd}^{0.5} - 1 / ((B * a)^{-1} * T^{0.5} + I_{DSd}^{0.5}) - (2 * \ln(1 + B * a * T^{-0.5} * I_{DSd}^{0.5})) / (B * a * T^{-0.5} * I_{DSd})) + S / T * (2 * n) / (2 * n + 1) * I_{DSd}^{(2 * n)} / (v_{pos} + v_{neg}) \text{ "Coeficiente de actividad DS diluida"}$$

4. RESULTADOS

Si tu intención es describir la verdad, hazlo con sencillez y la elegancia déjasela al sastre

- Albert Einstein -

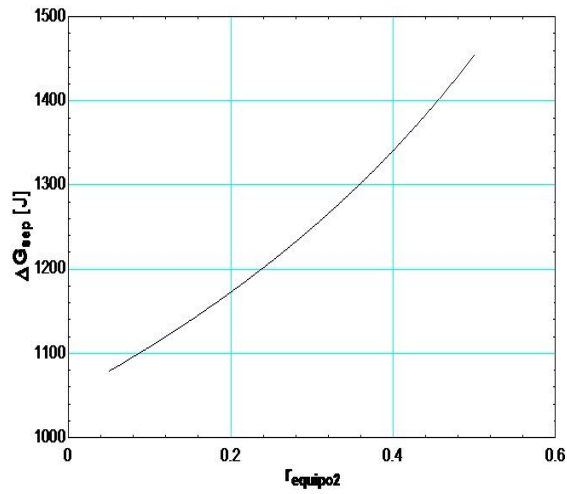
EL uso de estas ecuaciones en la herramienta EES nos permite obtener los valores de la energía mínima necesaria para la separación del agua de la Draw Solution. Se ha probado para distintos valores de conversión del equipo 2, ya que se ha supuesto que el valor de la conversión del equipo 1 coincide con los valores típicos de conversión de equipos de ósmosis inversa. También se ha variado la diferencia de presión osmótica a la entrada entre la DS concentrada y el agua de mar que penetra en el equipo. Con estas pruebas, podemos ver cuáles son los valores óptimos de funcionamiento para un menor consumo de energía. Para no quedarnos en un único valor de la temperatura, se ha visto la evolución para distintos valores entre un rango de 0-100°C, aunque se han tomado como valores típicos 15, 25 y 35°C.

Como soluto de las DS se han tomado: KCl, KNO₃, NH₄Cl y NH₄NO₃. Se van a presentar los resultados para cada uno de los solutos y posteriormente unas gráficas comparativas entre ellos.

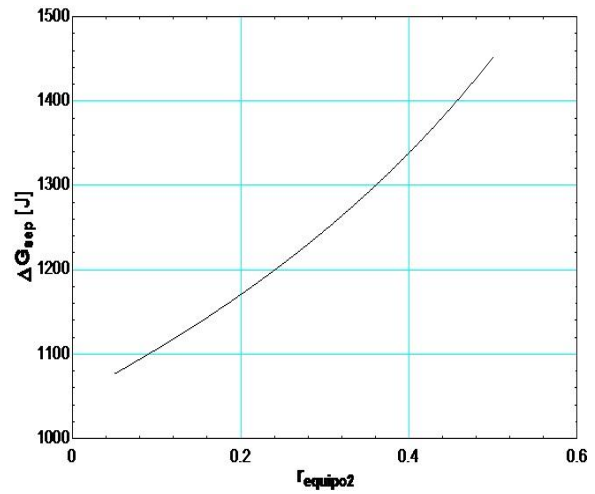
4.1 Variación del ratio de conversión del equipo 2

En las primeras figuras puede verse cómo variando la conversión del equipo 2 aumenta la energía mínima de separación, algo esperado. En las siguientes figuras, se observa que conforme aumenta la temperatura de operación, va disminuyendo esta energía, pero lo hace de forma poco sensible, por lo que habría que plantearse si el coste de operar a mayor temperatura es menor que la diferencia de energía que hay entre ambos procesos.

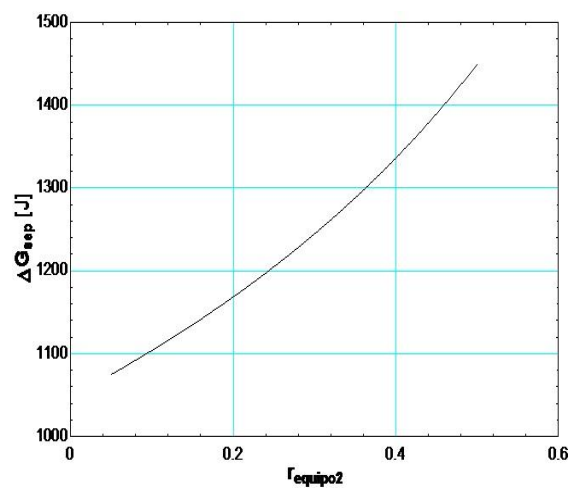
4.1.1 KCl



a) 10 bar y 15°C

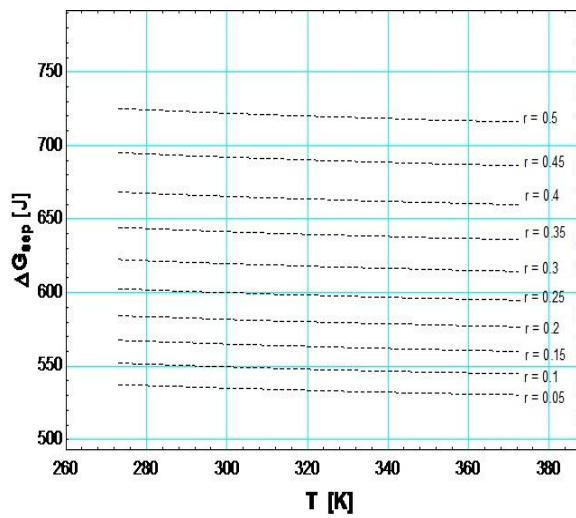


b) 10 bar y 25°C

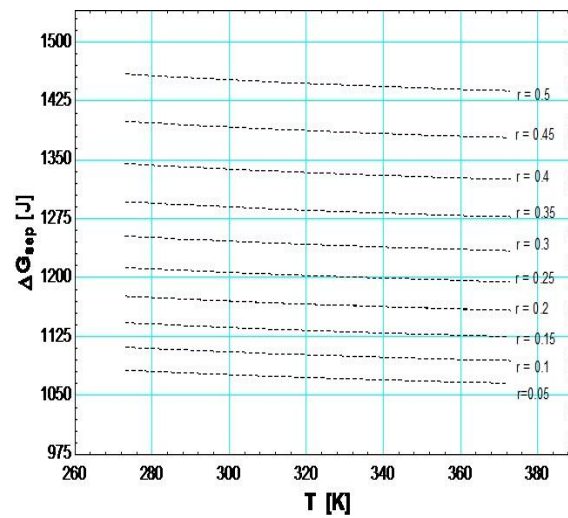


c) 10 bar y 35°C

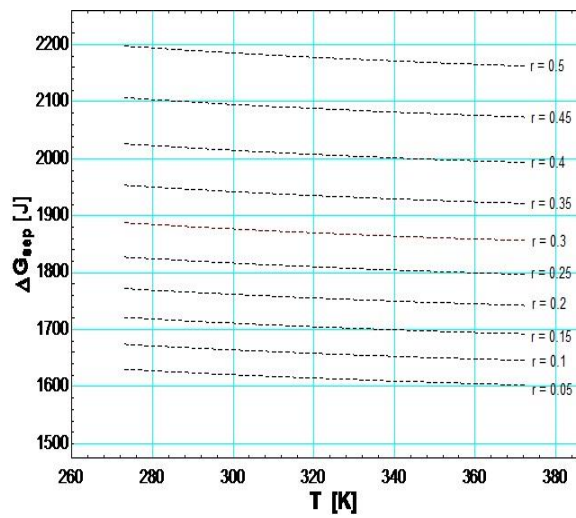
Fig 8. Variación de ΔG_{sep} conforme varía r para KCl como soluto de Draw Solution



a) 5 bar



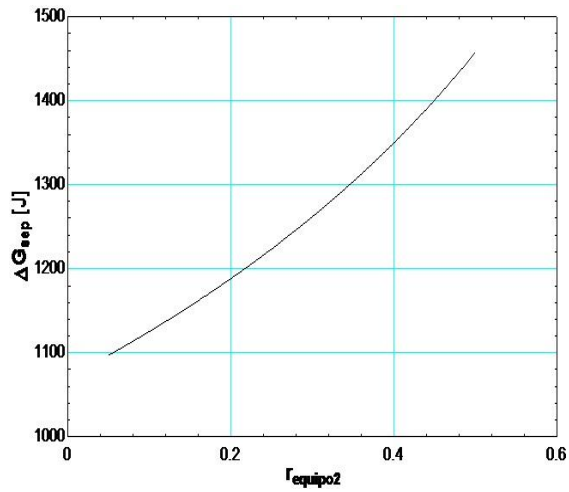
b) 10 bar



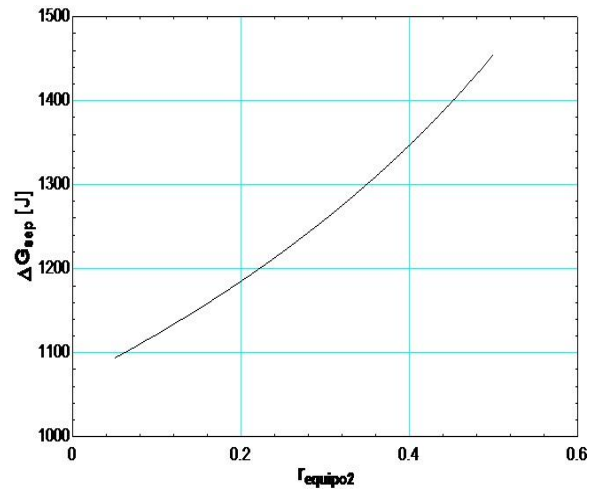
c) 15 bar

Fig 9. Variación de ΔG_{sep} para distintos valores de r conforme varía la temperatura para KCl como soluto de Draw Solution

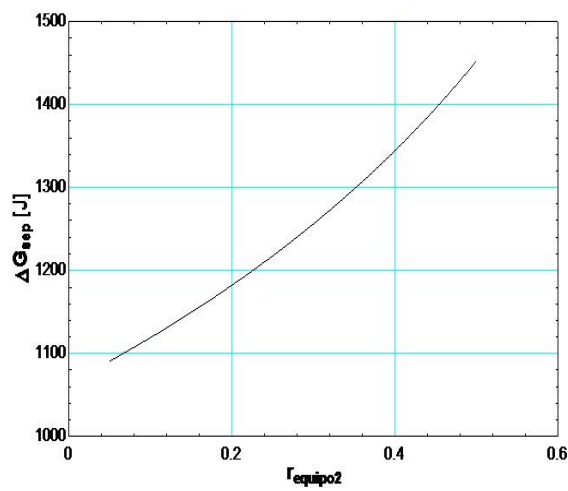
4.1.2 KNO₃



a) 10 bar y 15°C



b) 10 bar y 25°C



c) 10 bar y 35°C

Fig 10. Variación de ΔG_{sep} conforme varía r para KNO₃ como soluto de Draw Solution

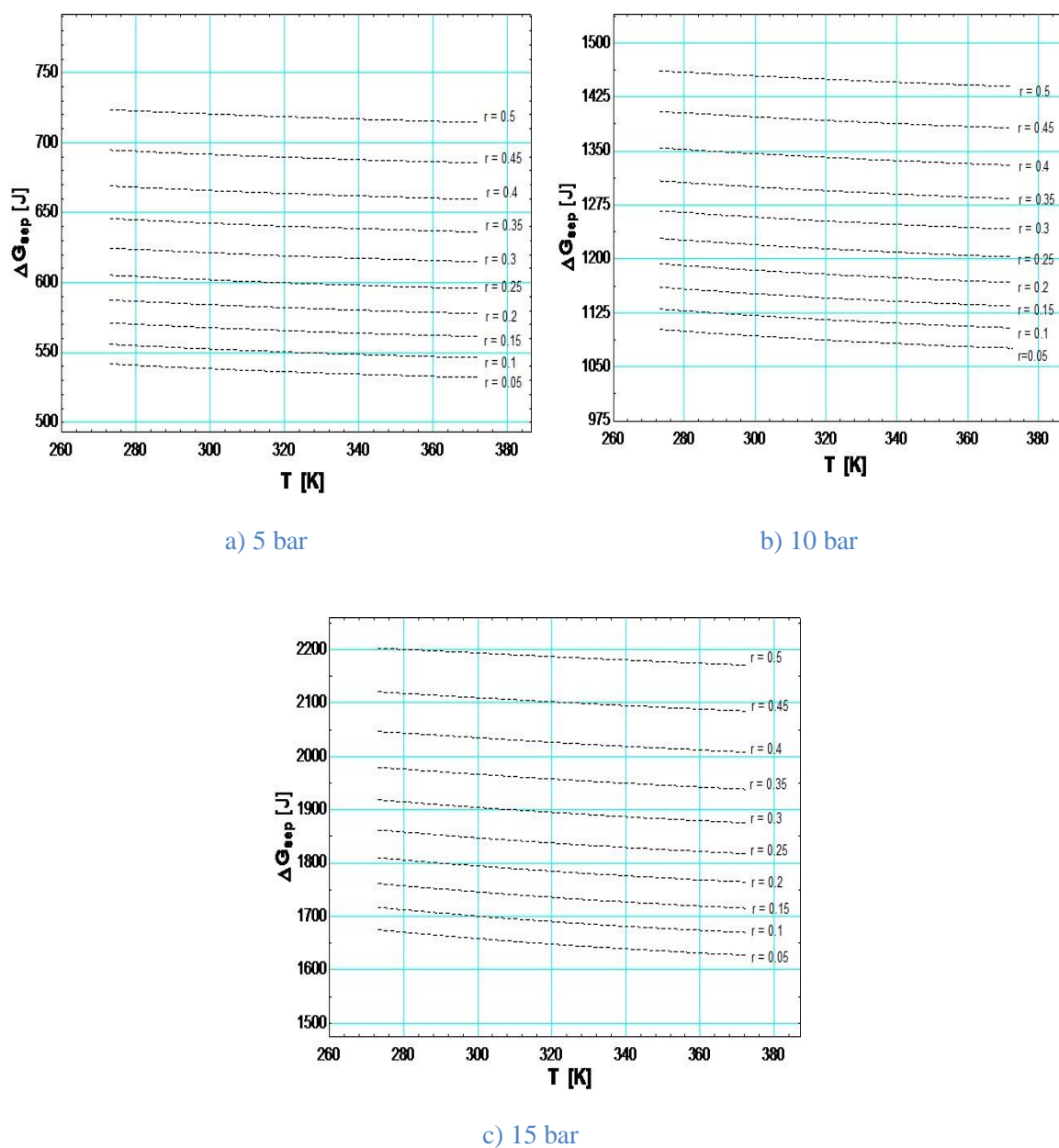
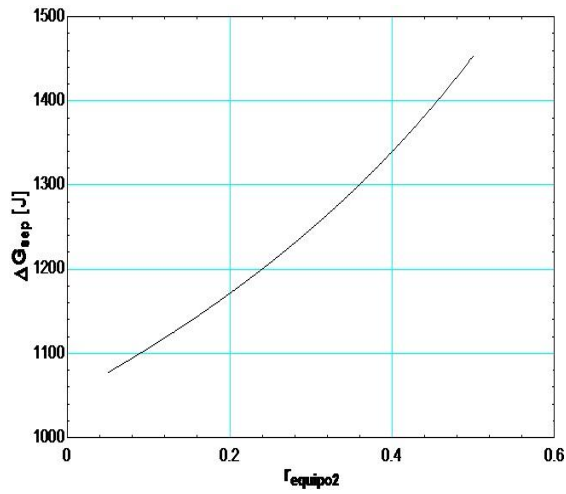
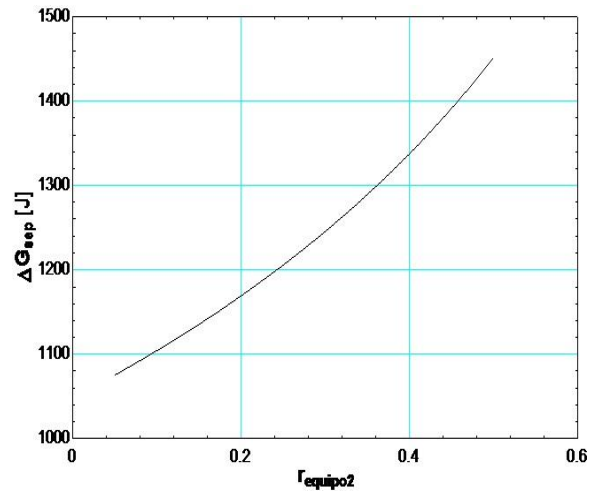


Fig 11. Variación de ΔG_{sep} para distintos valores de r conforme varía la temperatura para KNO_3 como soluto de Draw Solution

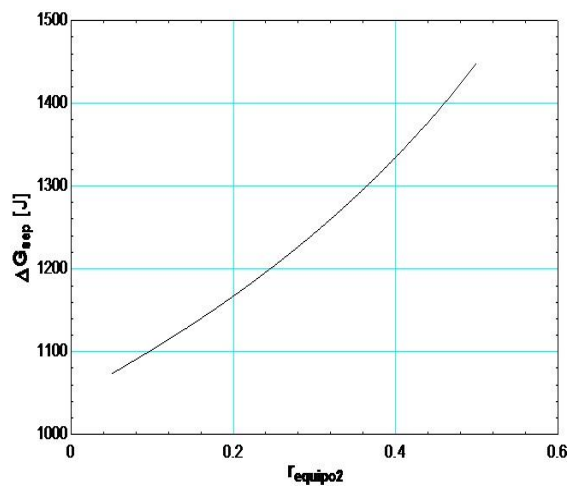
4.1.3 NH₄Cl



a) 10 bar y 15°C

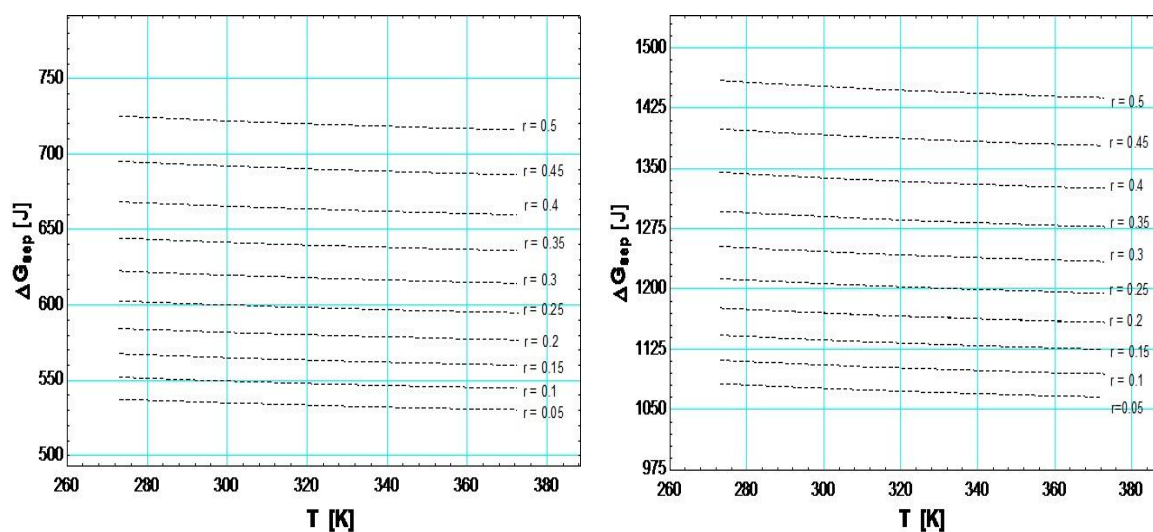


b) 10 bar y 25°C



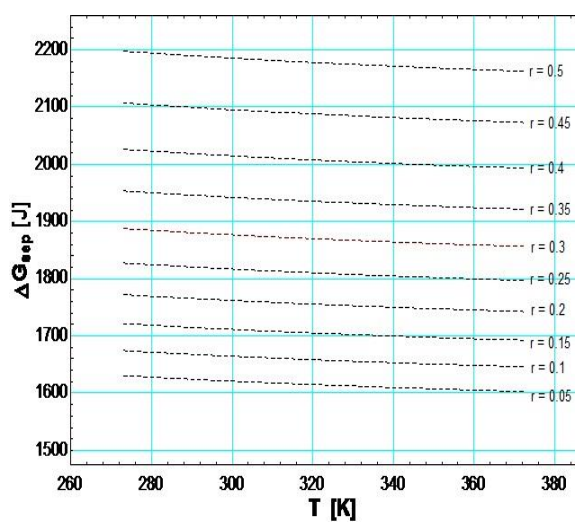
c) 10 bar y 35°C

Fig 12. Variación de ΔG_{sep} conforme varía r para NH₄Cl como soluto de Draw Solution



a) 5 bar

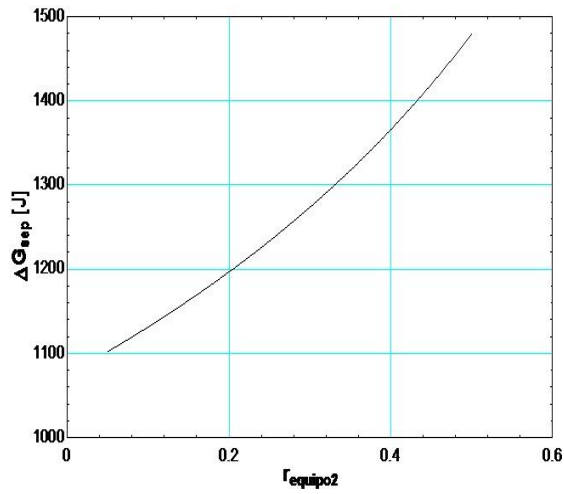
b) 10 bar



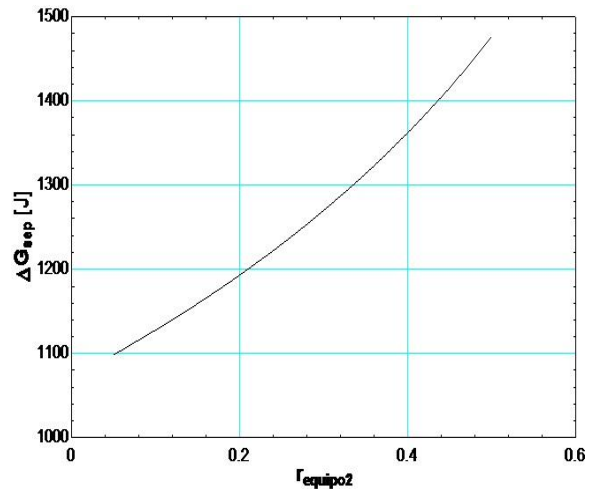
c) 15 bar

Fig 13. Variación de ΔG_{sep} para distintos valores de r conforme varía la temperatura para NH_4Cl como soluto de Draw Solution

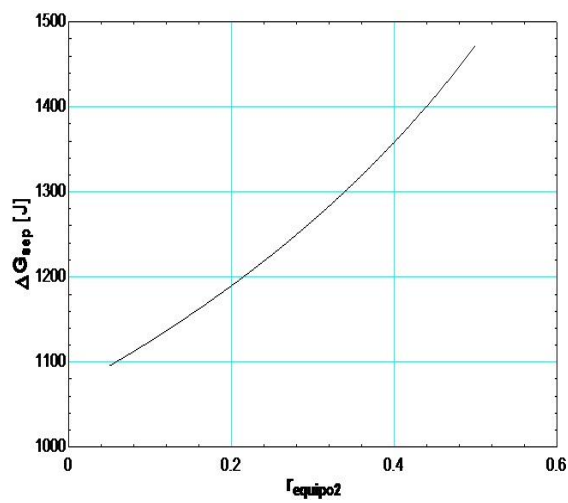
4.1.4 NH₄NO₃



a) 10 bar y 15°C



b) 10 bar y 25°C



c) 10 bar y 35°C

Fig 14. Variación de ΔG_{sep} conforme varía r para NH₄NO₃ como soluto de Draw Solution

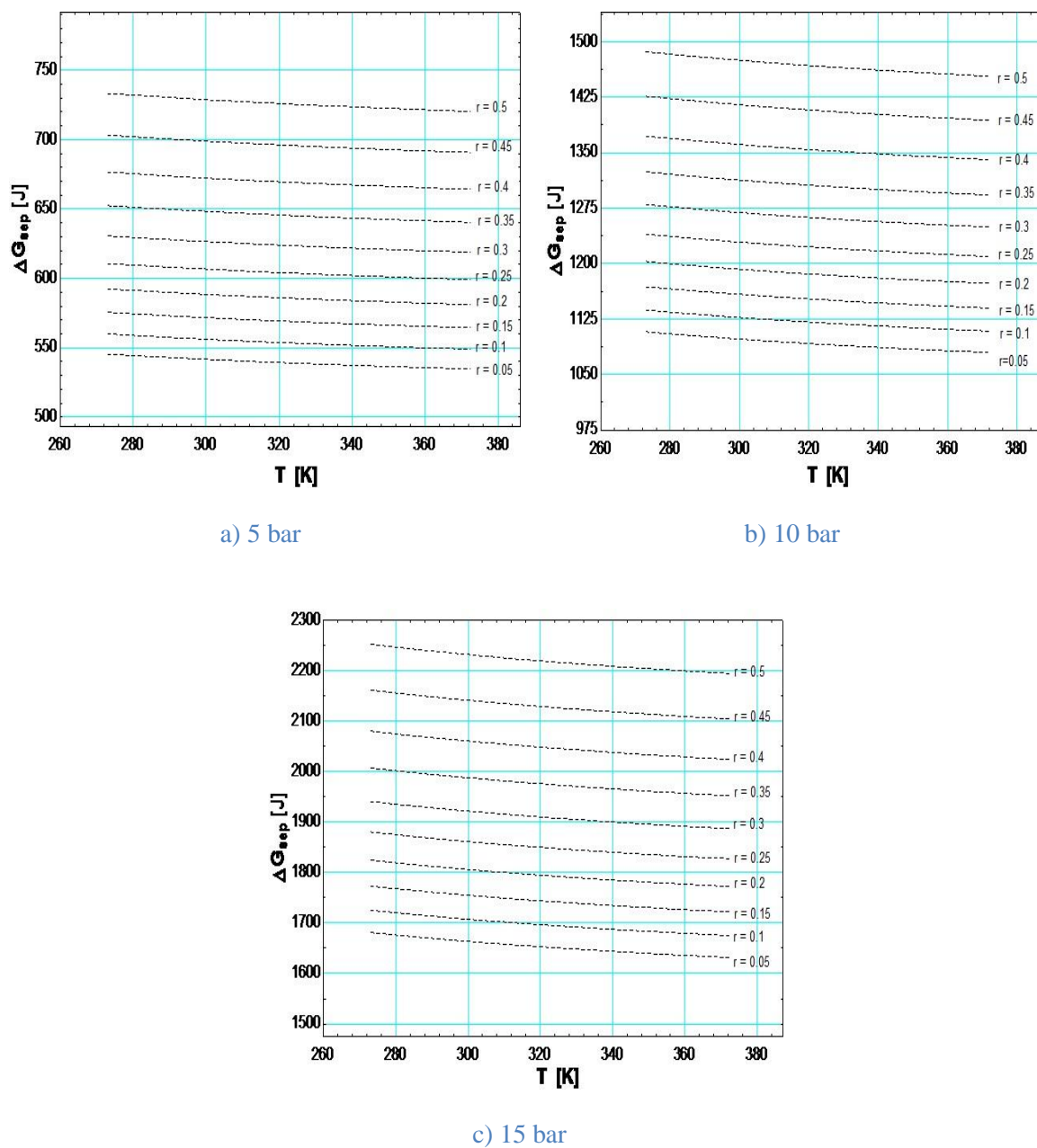


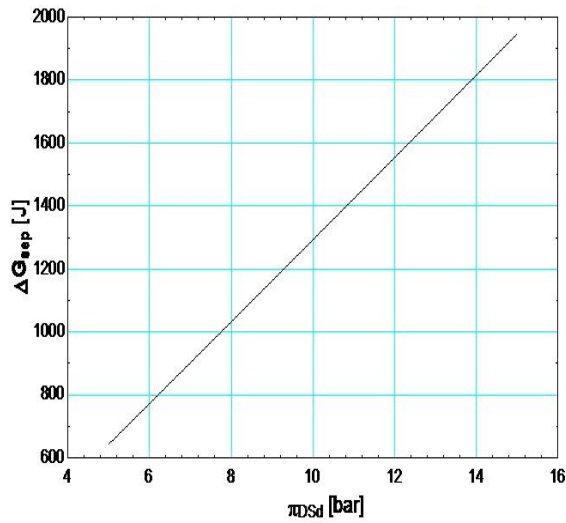
Fig 15. Variación de ΔG_{sep} para distintos valores de r conforme varía la temperatura para NH_4NO_3 como soluto de Draw Solution

4.2 Variación de la diferencia de presión osmótica a la entrada

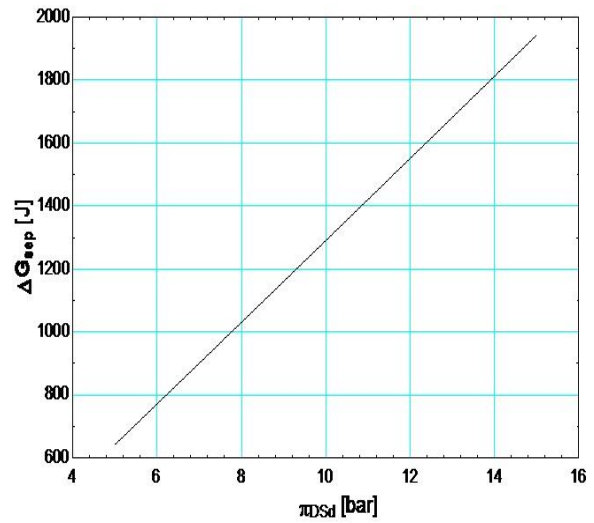
Ahora, el estudio va a versar sobre cómo cambia la energía mínima de separación cuando varía la diferencia de presiones osmóticas entre el agua de mar y la Draw Solution diluida.

Las tres primeras figuras representan exactamente eso, y puede verse que la relación es totalmente lineal, con una pendiente constante. En las otras tres figuras se refleja que la variación de energía con la temperatura para una presión fijada es insignificante, lo que nos da una idea de que la mejor opción sería la de trabajar a la temperatura a la que se nos ofrecen los fluidos, sin variarla ni tratar de buscar opciones que la aumenten o disminuyan, pues no vamos a apreciar la diferencia.

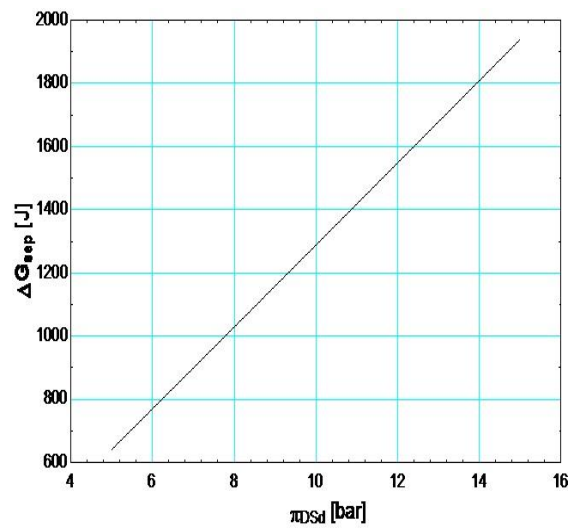
4.2.1 KCl



a) $r = 0.35$ y 15°C

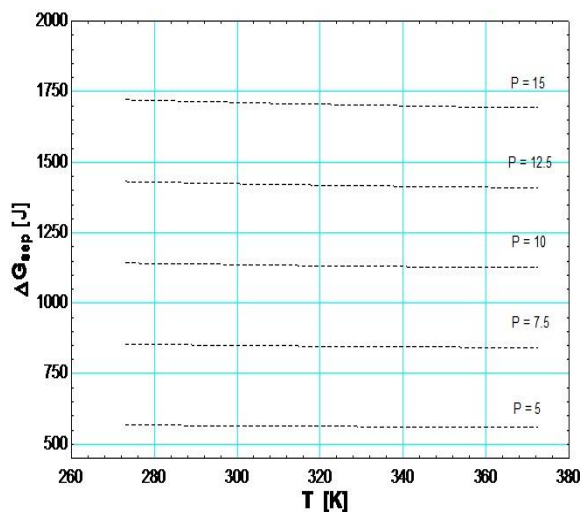


b) $r = 0.35$ y 25°C

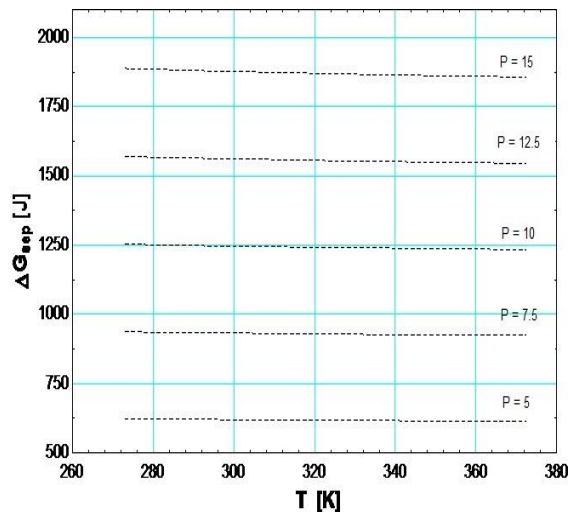


c) $r = 0.35$ y 35°C

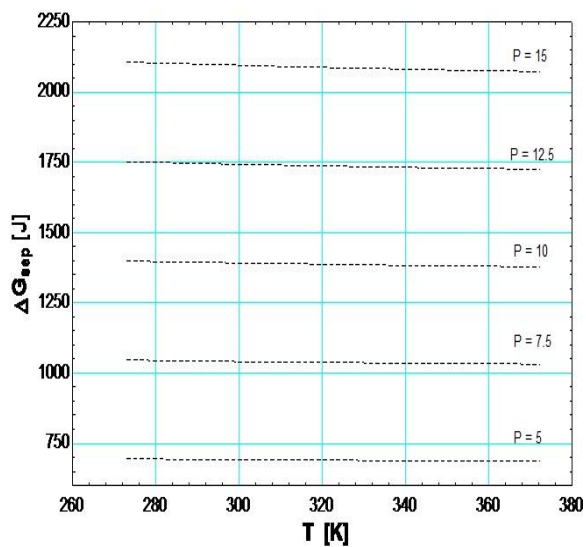
Fig 16. Variación de ΔG_{sep} con la presión osmótica de DS diluida con KCl como soluto



a) $r = 0.15$



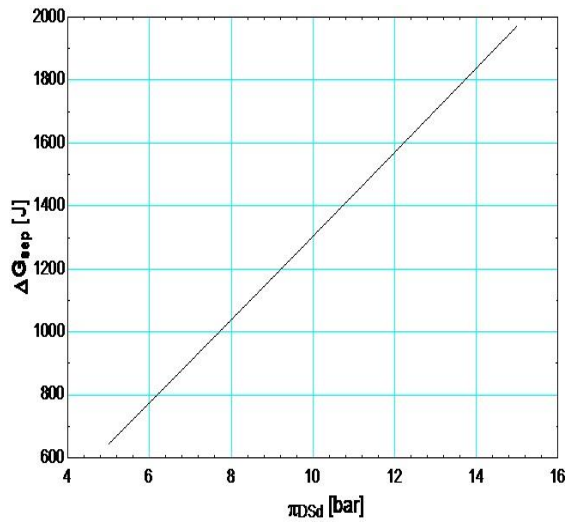
b) $r = 0.3$



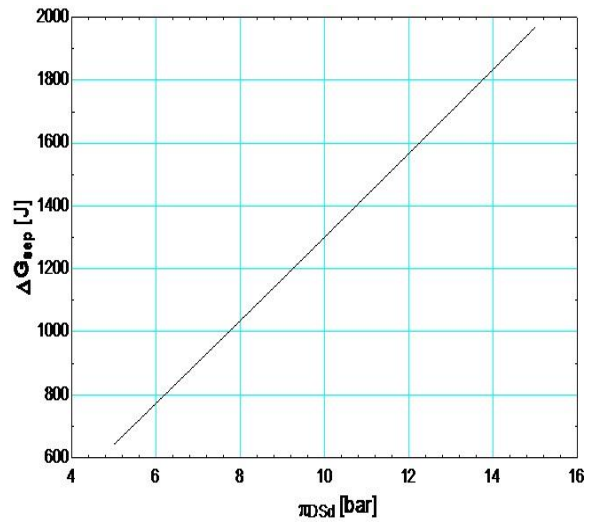
c) $r = 0.45$

Fig 17. Variación de ΔG_{sep} para distintos valores de π conforme varía la temperatura con KCl como soluto de Draw Solution

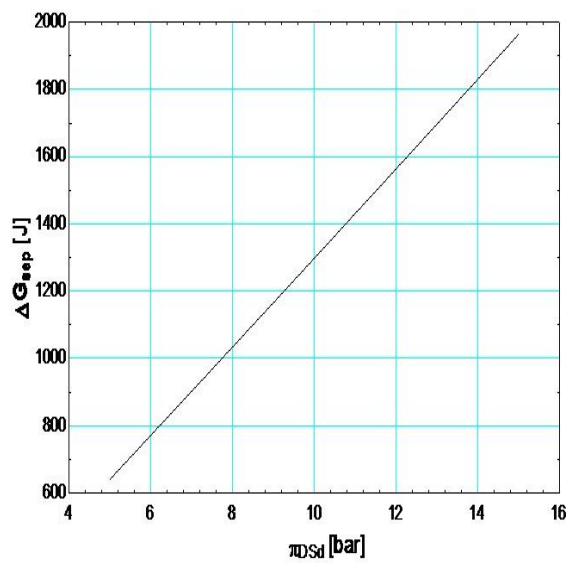
4.2.2 KNO₃



a) $r = 0.35$ y 15°C

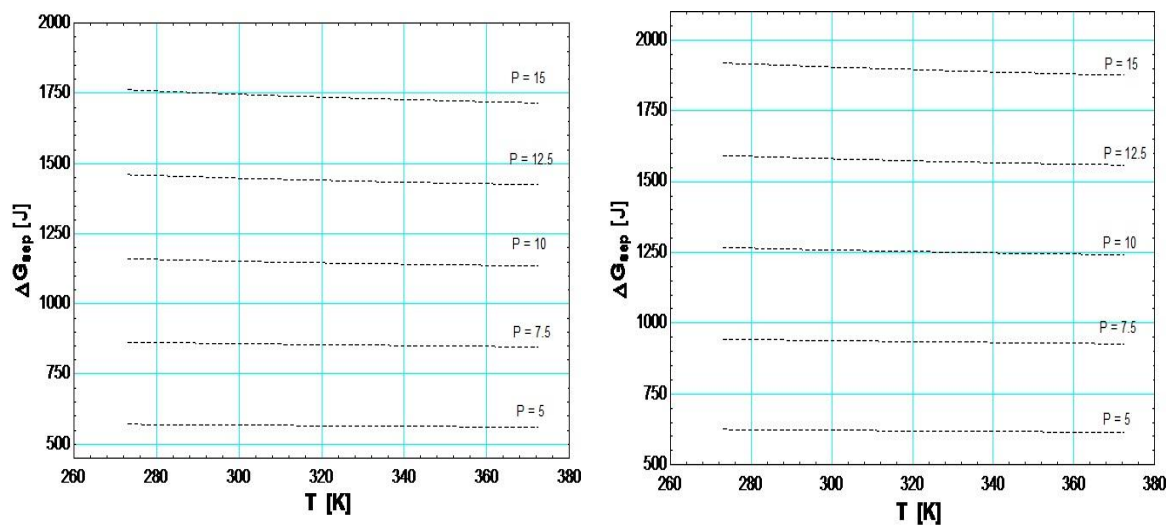


b) $r = 0.35$ y 25°C



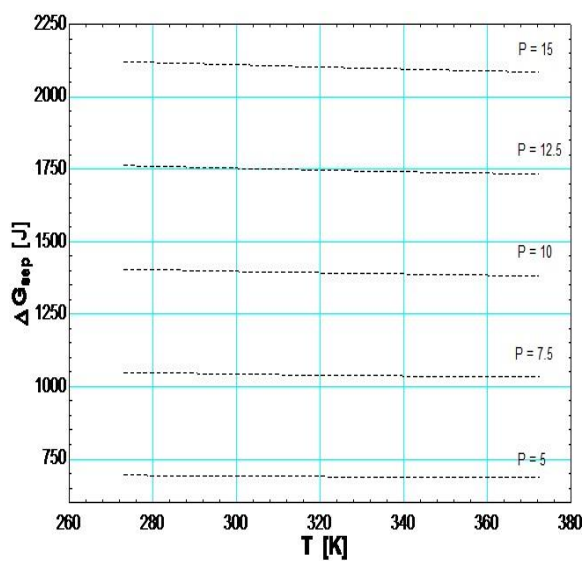
c) $r = 0.35$ y 35°C

Fig 18. Variación de ΔG_{sep} con la presión osmótica de DS diluida con KNO₃ como soluto



a) $r = 0.15$

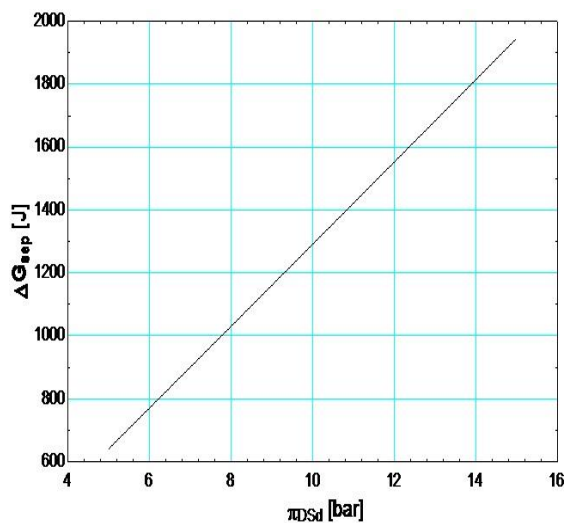
b) $r = 0.3$



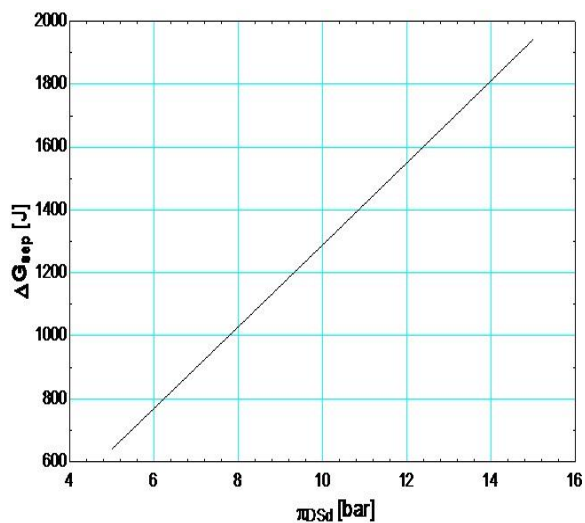
c) $r = 0.45$

Fig 19. Variación de ΔG_{sep} para distintos valores de π conforme varía la temperatura con KNO_3 como soluto de Draw Solution

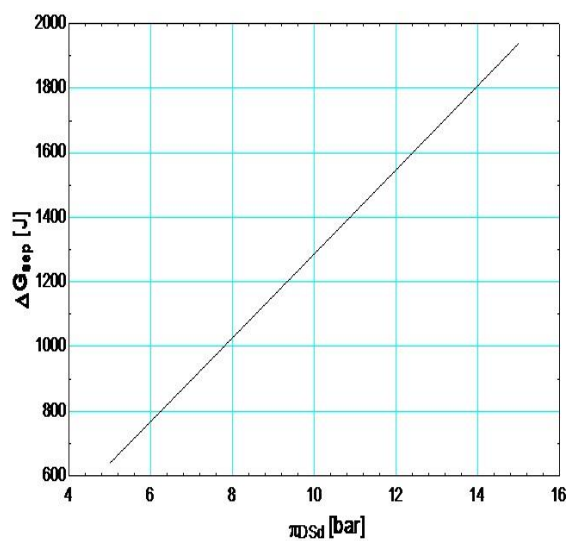
4.2.3 NH₄Cl



a) $r = 0.35$ y 15°C

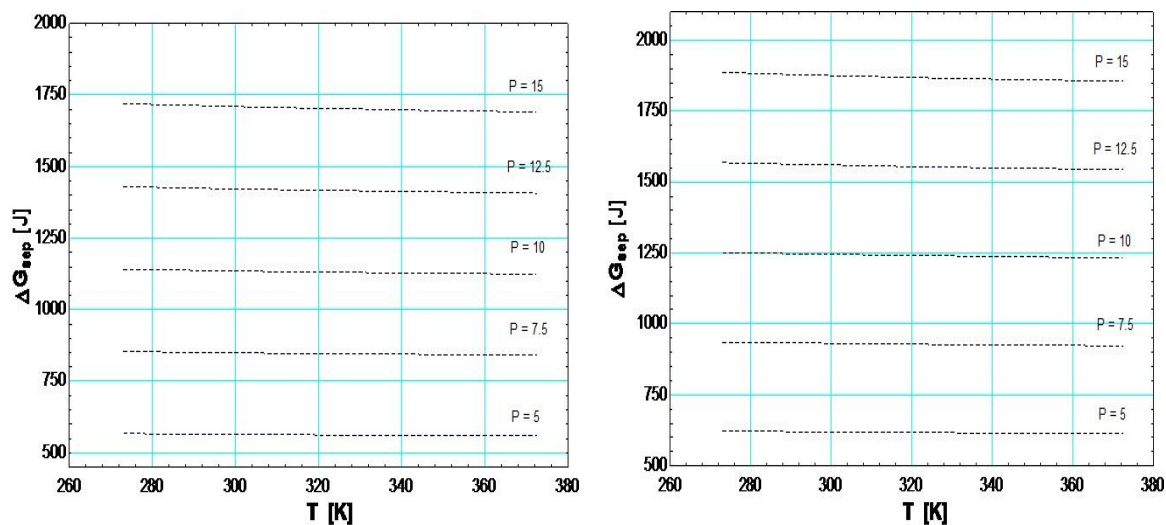


b) $r = 0.35$ y 25°C



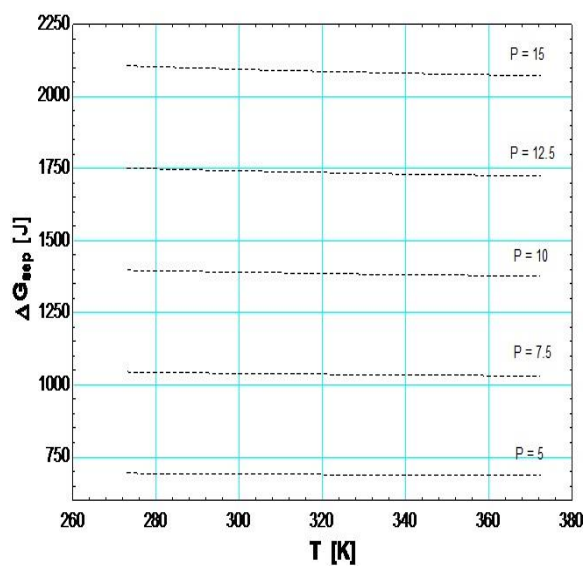
c) $r = 0.35$ y 35°C

Fig 20. Variación de ΔG_{sep} con la presión osmótica de DS diluida con NH₄Cl como soluto



a) $r = 0.15$

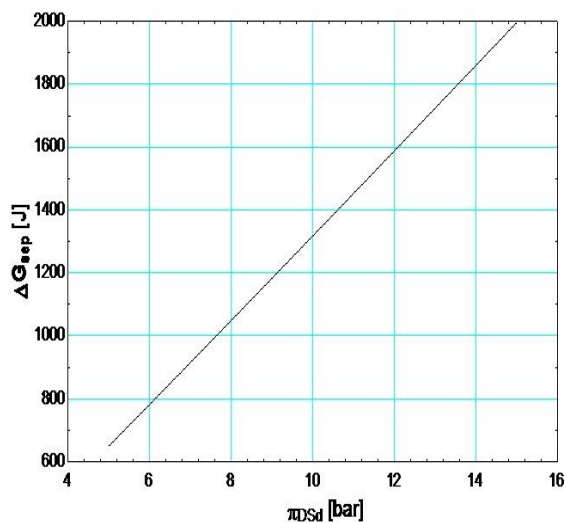
b) $r = 0.3$



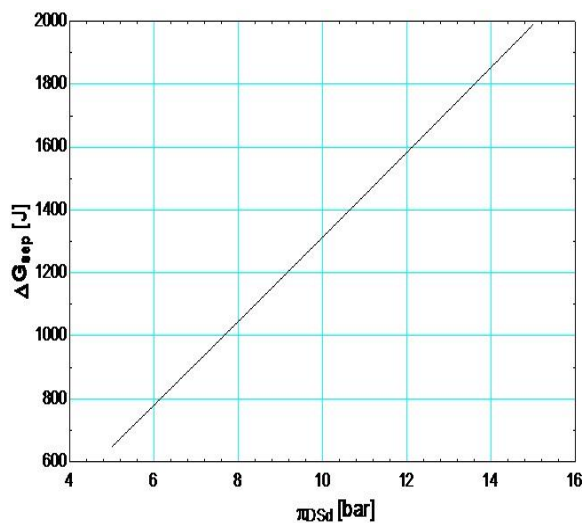
c) $r = 0.45$

Fig 21. Variación de ΔG_{sep} para distintos valores de π conforme varía la temperatura con NH_4Cl como soluto de Draw Solution

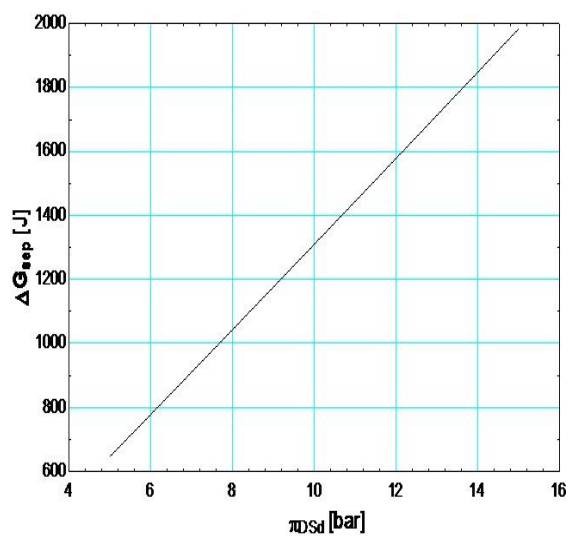
4.2.4 NH_4NO_3



a) $r = 0.35$ y 15°C



b) $r = 0.35$ y 25°C



c) $r = 0.35$ y 35°C

Fig 22. Variación de ΔG_{sep} con la presión osmótica de DS diluida con NH_4NO_3 como soluto

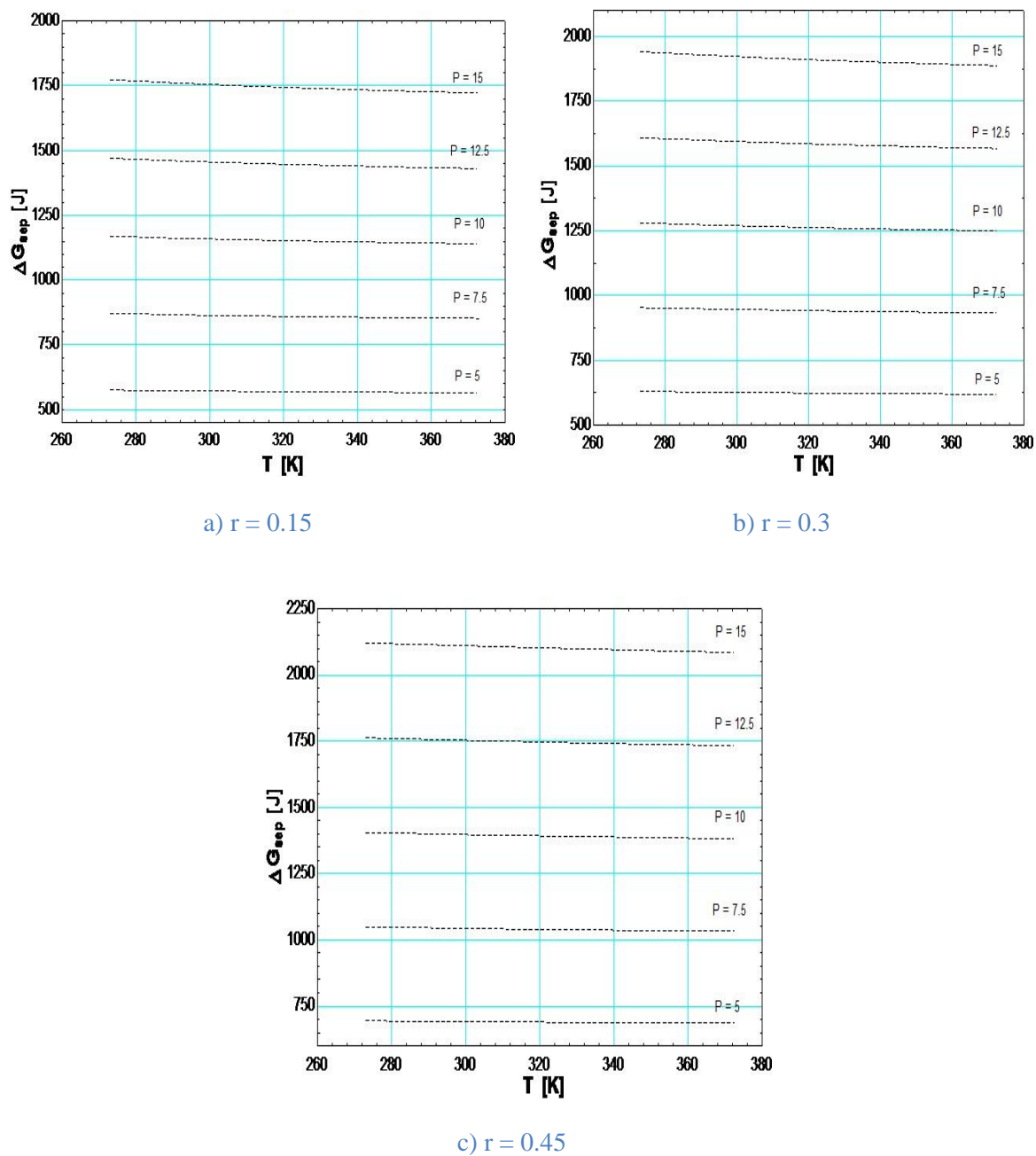


Fig 23. Variación de ΔG_{sep} para distintos valores de π conforme varía la temperatura con NH_4NO_3 como soluto de Draw Solution

4.3 Evolución de la energía mínima de separación con la variación simultánea del rango de conversión del equipo 2 y de la diferencia de presión osmótica entre el agua de mar y la Draw Solution diluida

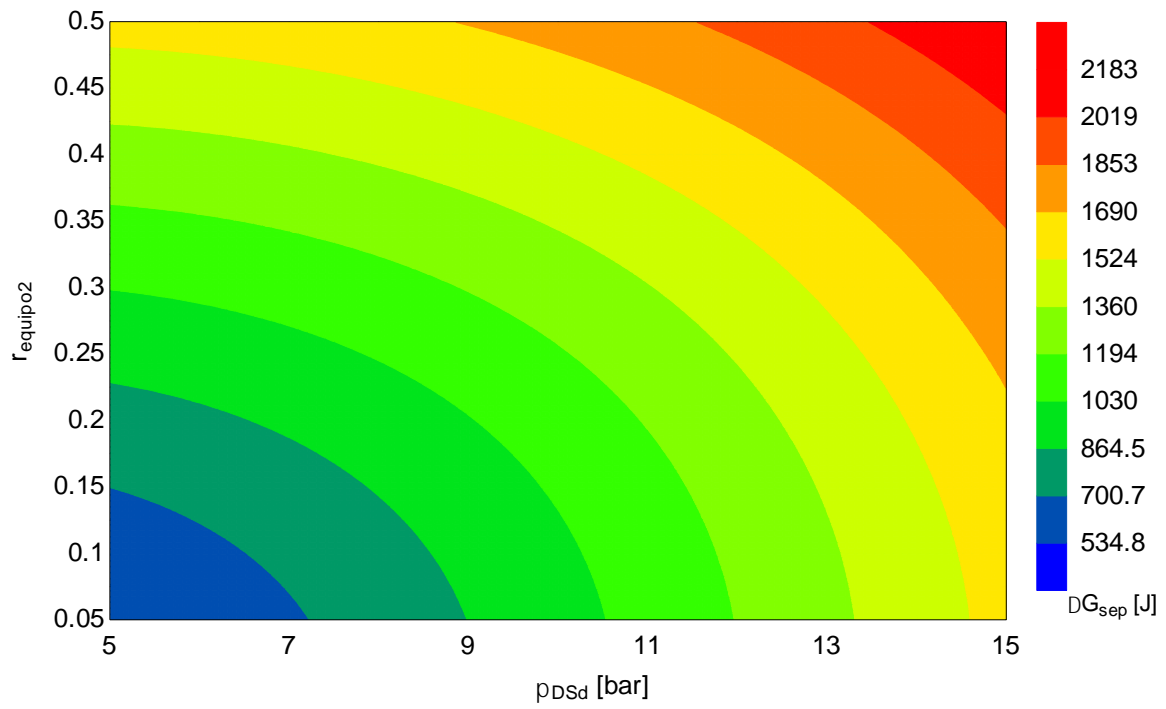
Tras haber visto cómo va variando ΔG_{sep} conforme lo hace el ratio de conversión o la diferencia de presiones osmóticas a la entrada, incluso cómo varía cuando cambia la temperatura para varios valores fijados de $r_{equipo2}$ o π_{DSd} , ahora queda por ver cómo cambia cuando estas dos variables cambian sus valores simultáneamente.

Los valores para los cuatro solutos son bastante parecidos, con el máximo sobre los 2 kJ y el mínimo en torno a las 0.5 kJ. Estos valores tan similares nos hacen pensar que, entre ellos, su selección como soluto de la Draw Solution puede tener otros intereses, como económicos, la disponibilidad del producto, su solubilidad....

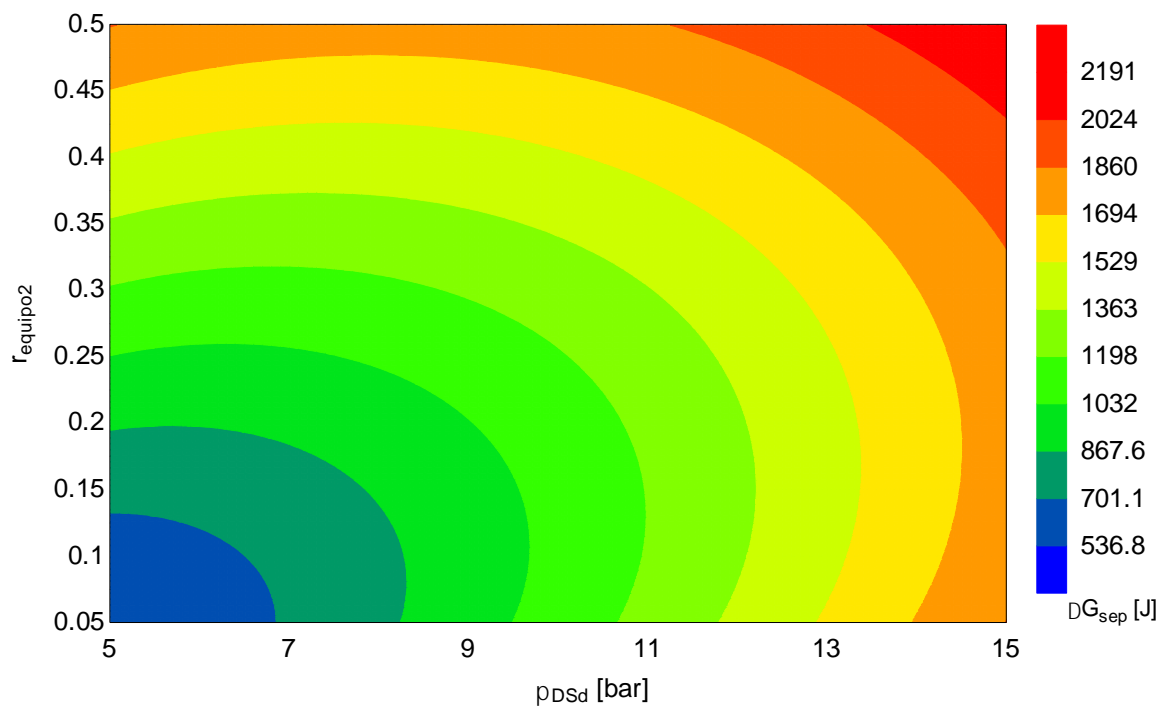
Las figuras se han hecho para tres valores distintos de temperatura considerados como representativos (15, 25 y 35°C). Al igual que antes, se comprueba que la variación de la energía es casi despreciable cuando la temperatura aumenta conforme se varía el rango de conversión y la diferencia de presión, y que, efectivamente, actúa de forma inversamente proporcional a la temperatura.

A continuación se reflejan los resultados para los cuatro solutos (KCl, KNO₃, NH₄Cl, NH₄NO₃).

4.3.1 KCl



a) 15 °C



b) 25 °C

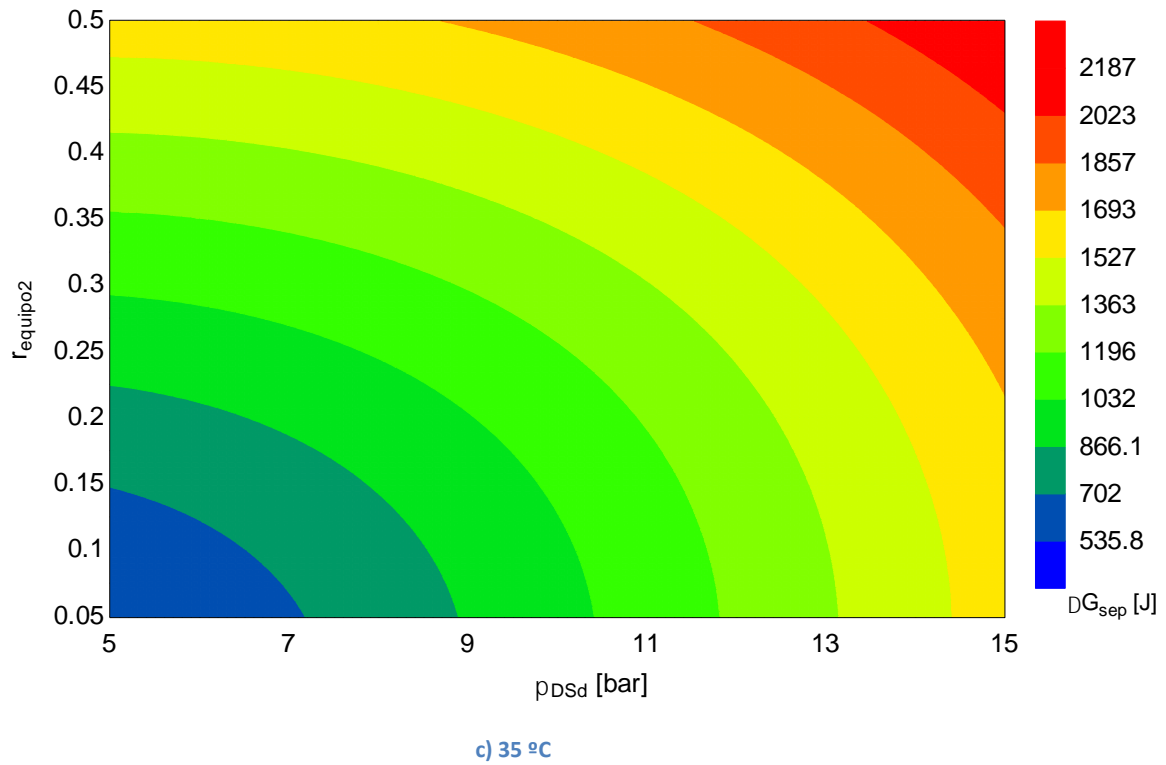
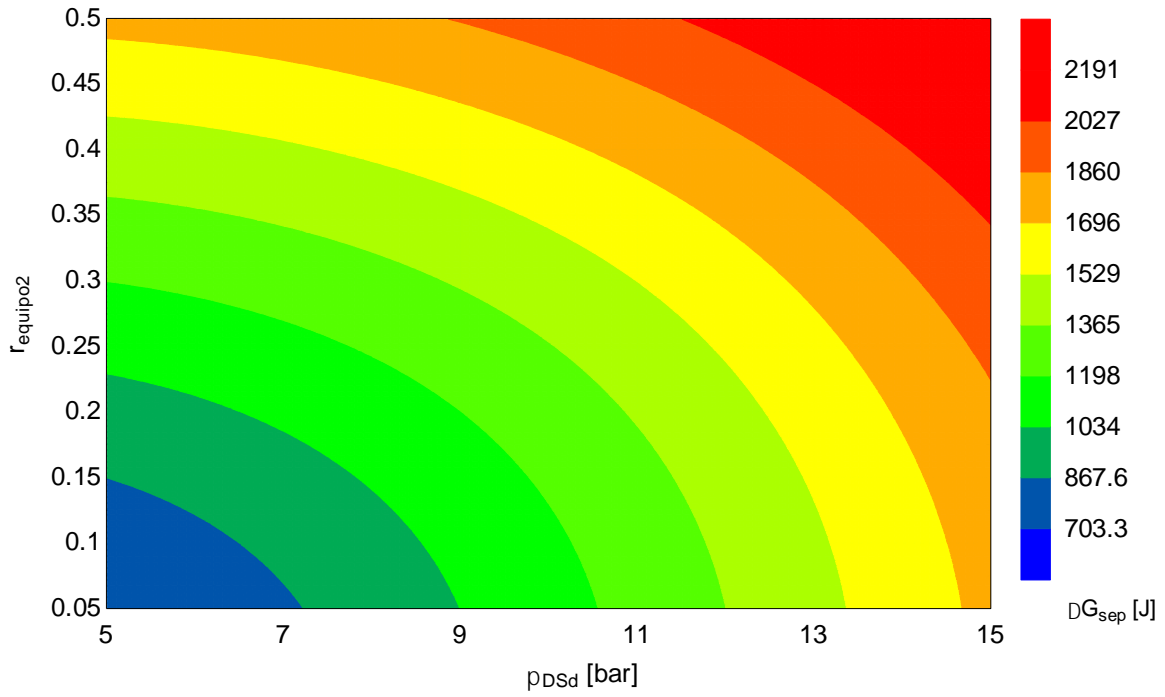
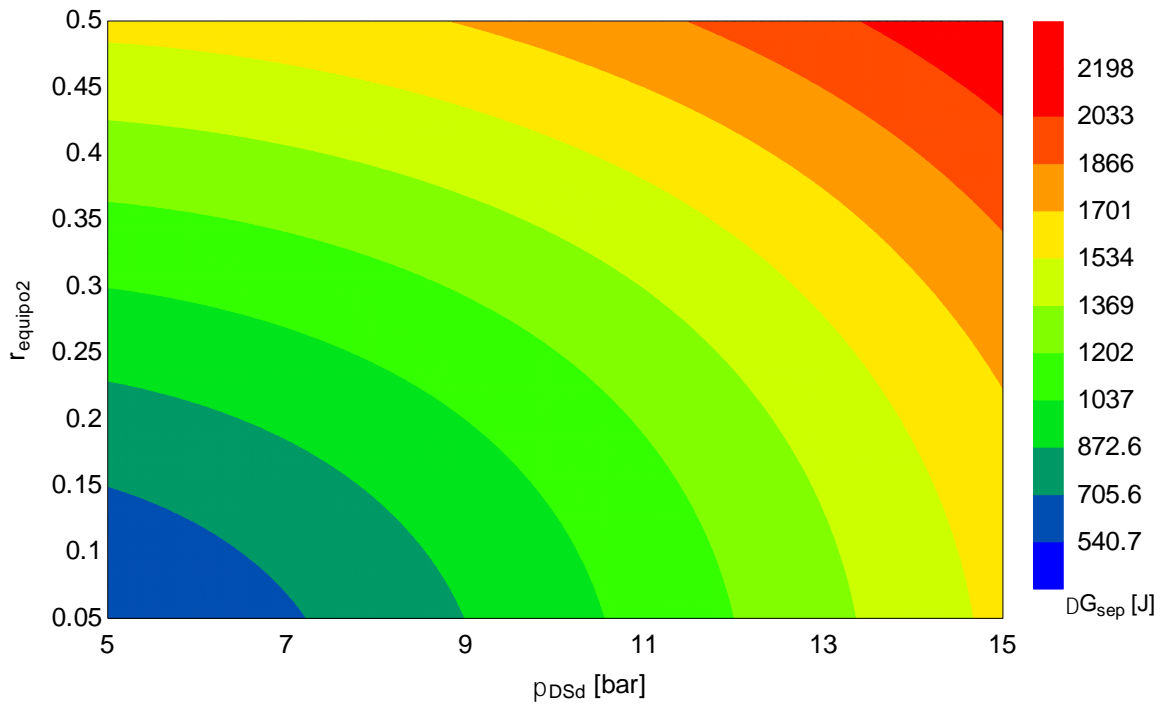


Fig 24. Valores de ΔG_{sep} para la variación simultánea del rango de conversión del equipo 2 y la diferencia de presiones osmóticas entre el agua de mar y Dsd para el KCl como soluto.

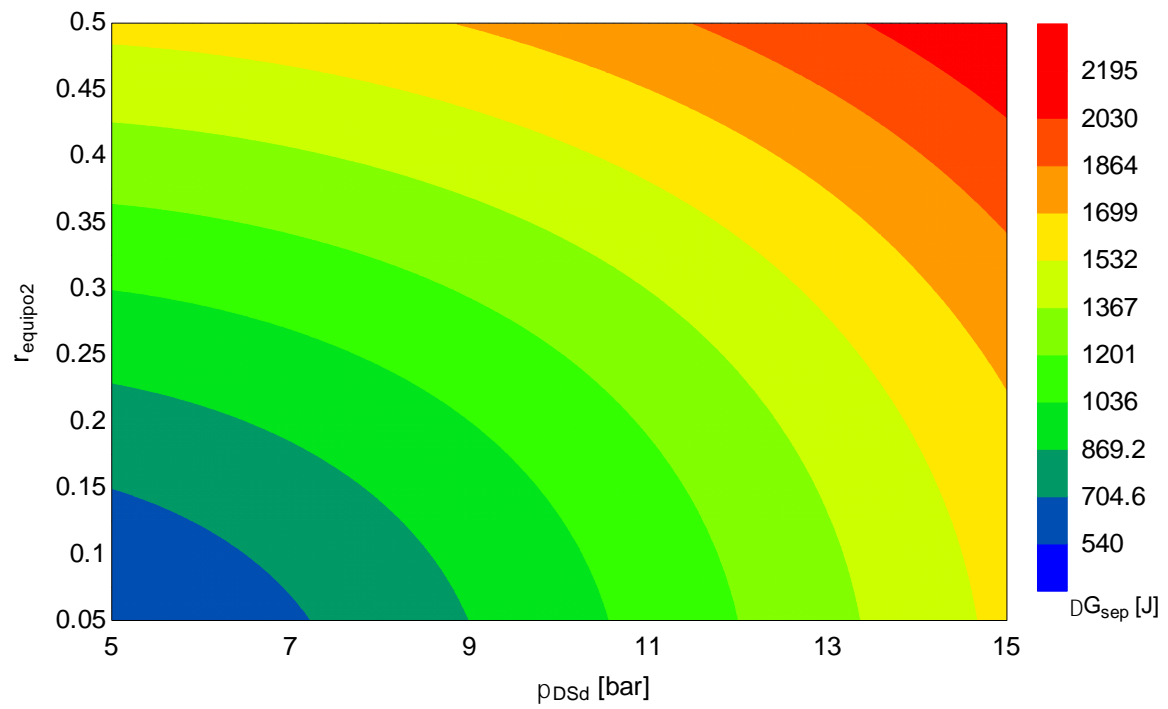
4.3.2 KNO₃



a) 15 °C



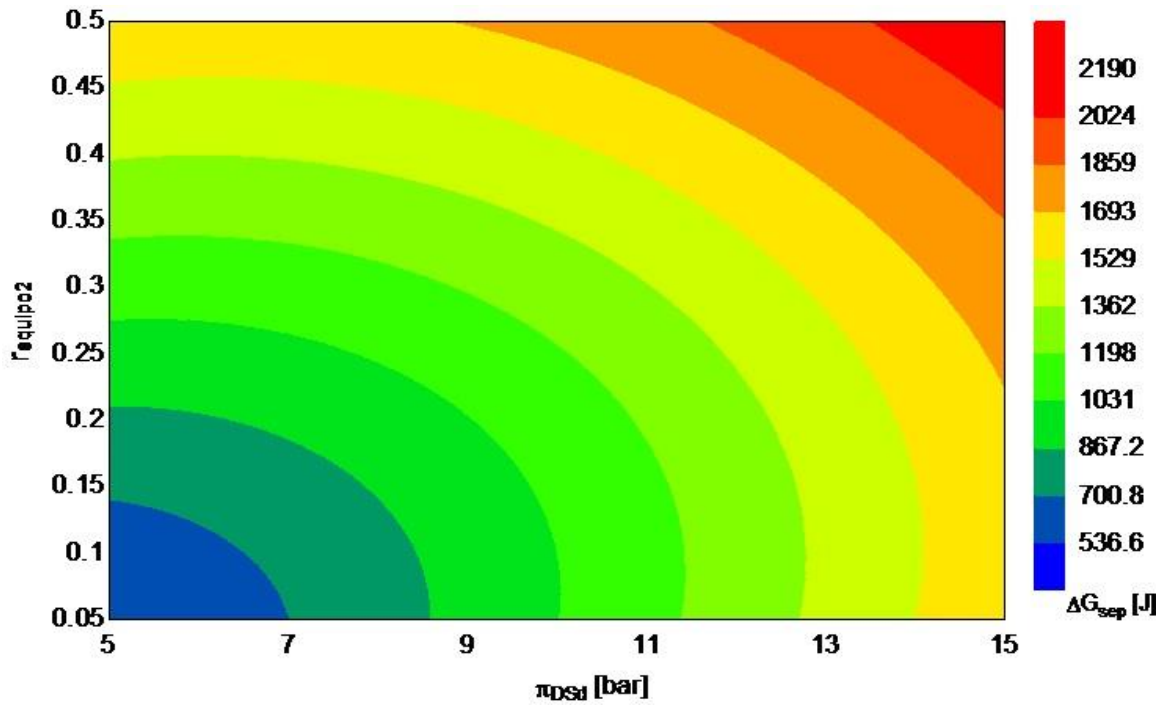
b) 25 °C



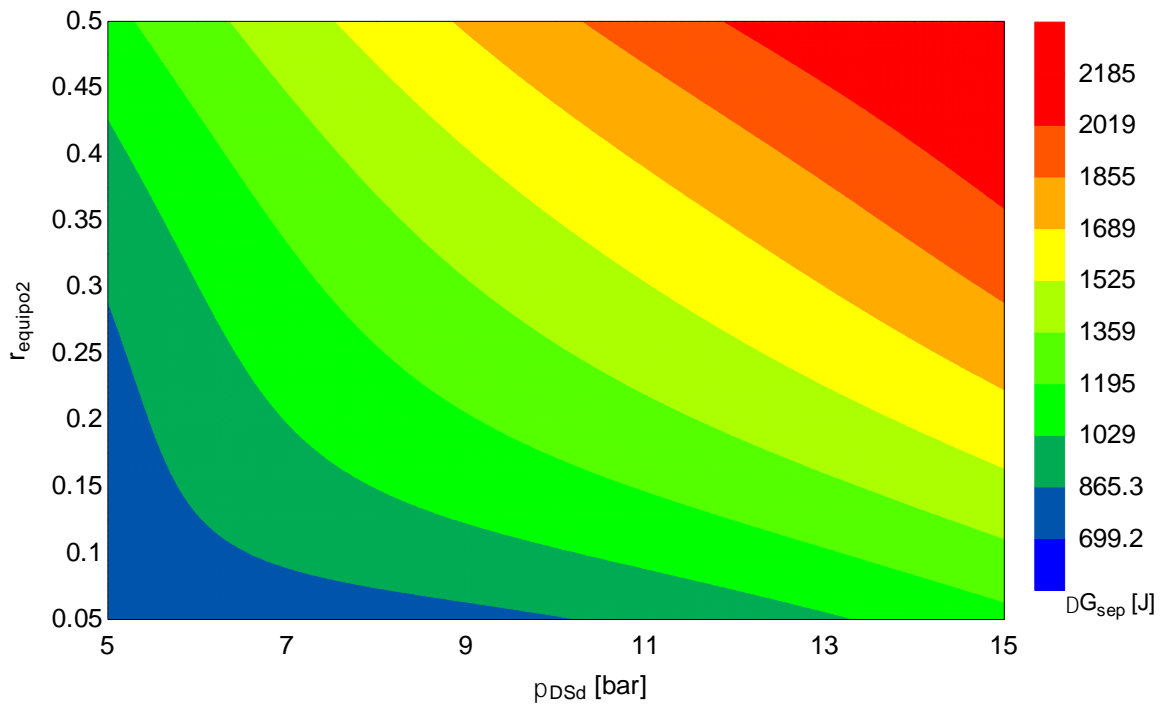
c) 35 °C

Fig 25. Valores de ΔG_{sep} para la variación simultánea del rango de conversión del equipo 2 y la diferencia de presiones osmóticas entre el agua de mar y DSd para el KNO_3 como soluto.

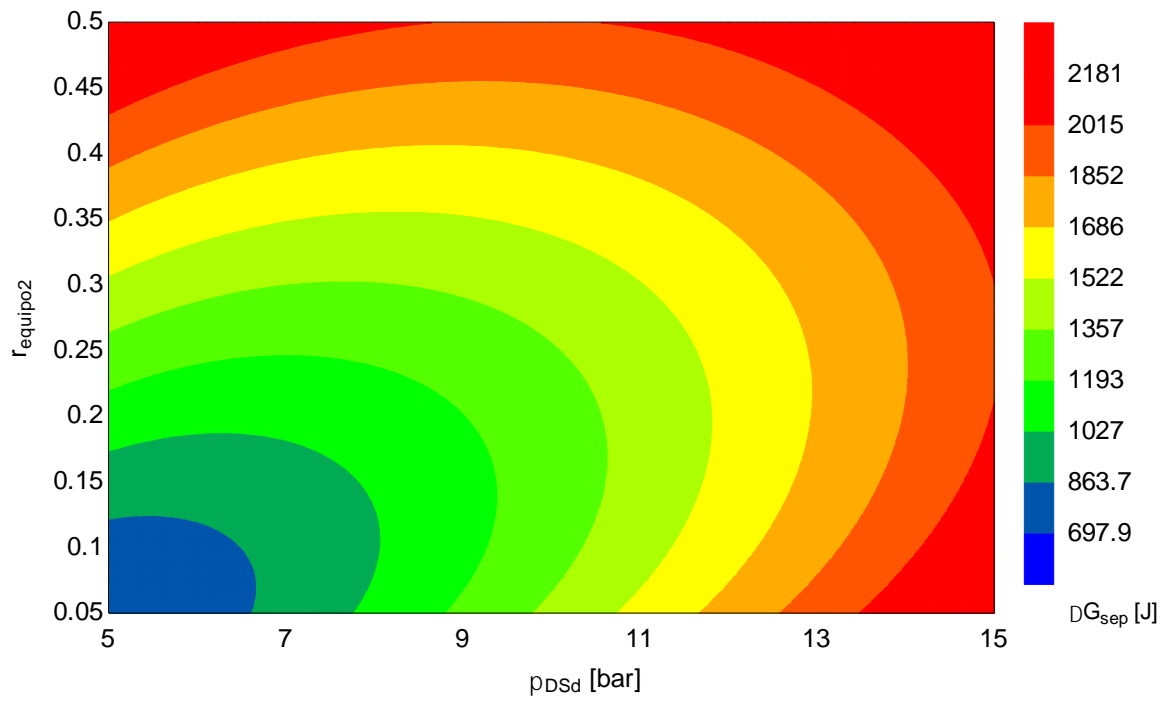
4.3.3 NH₄Cl



a) 15 °C



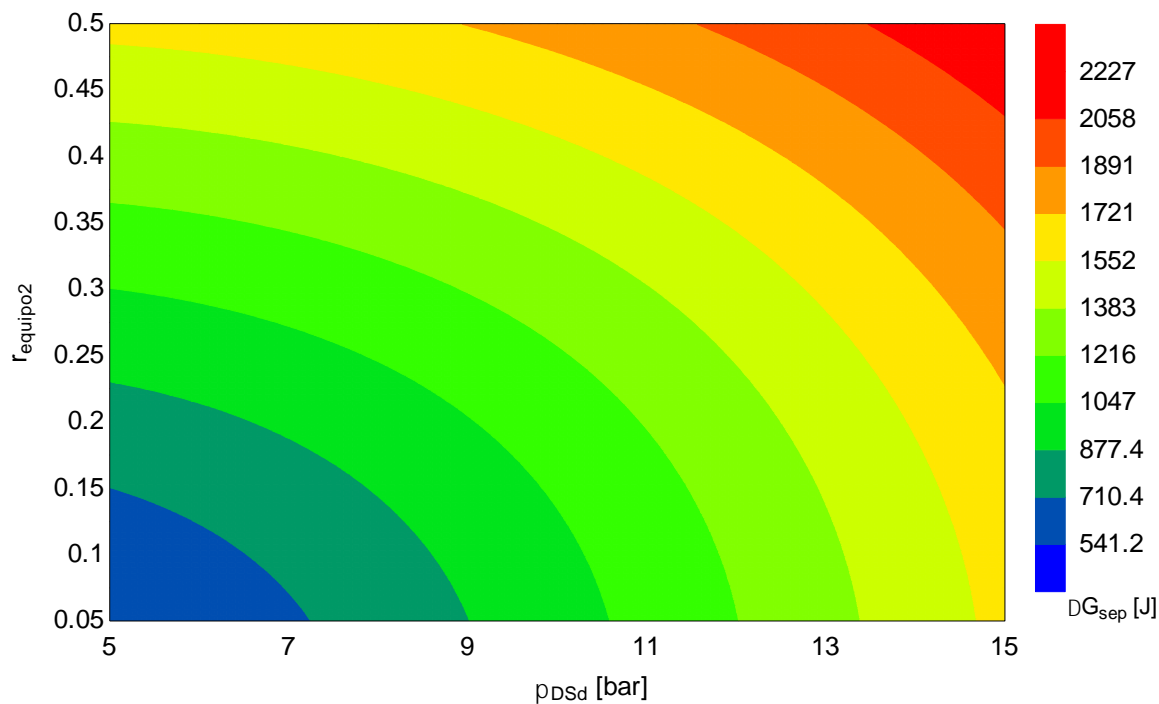
b) 25 °C



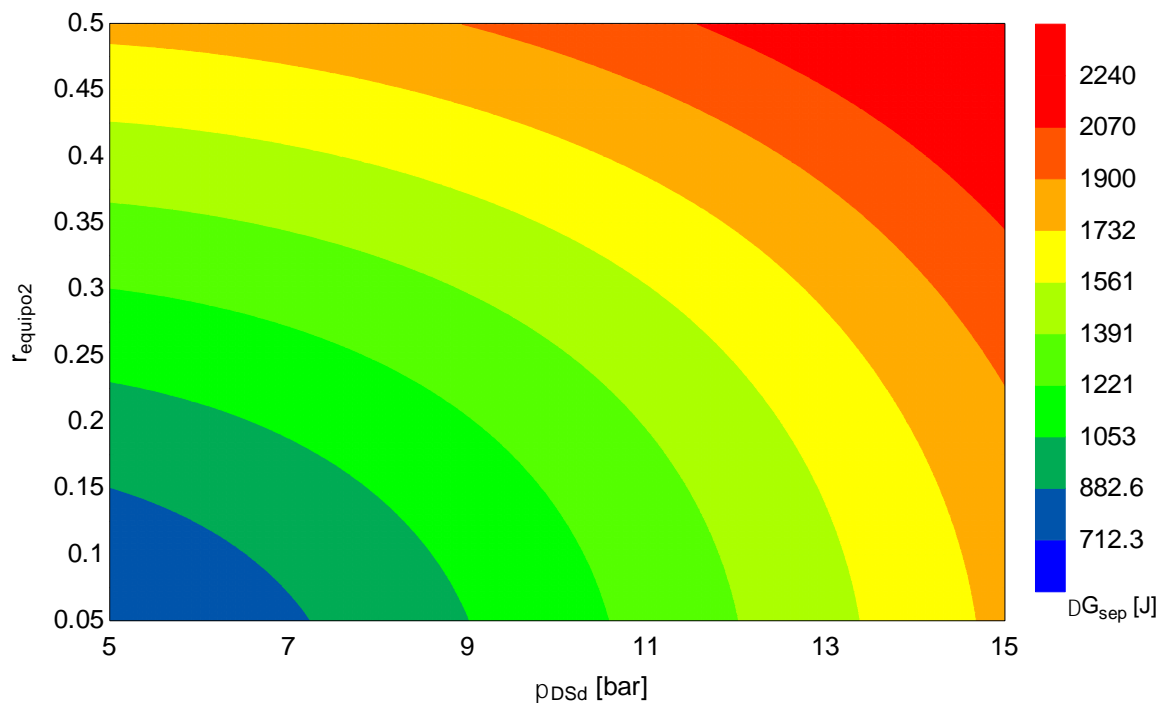
c) 35 °C

Fig 26. Valores de ΔG_{sep} para la variación simultánea del rango de conversión del equipo 2 y la diferencia de presiones osmóticas entre el agua de mar y Dsd para NH_4Cl como soluto.

4.3.4 NH_4NO_3



a) 15 °C



b) 25 °C

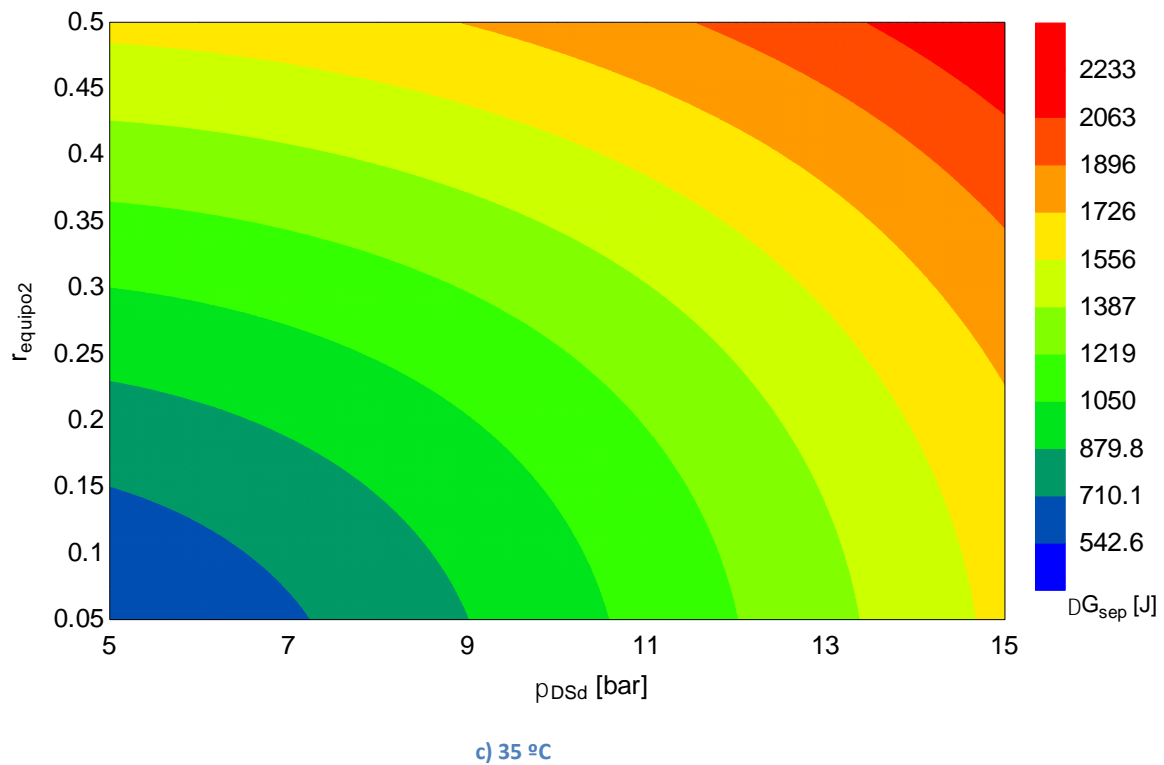
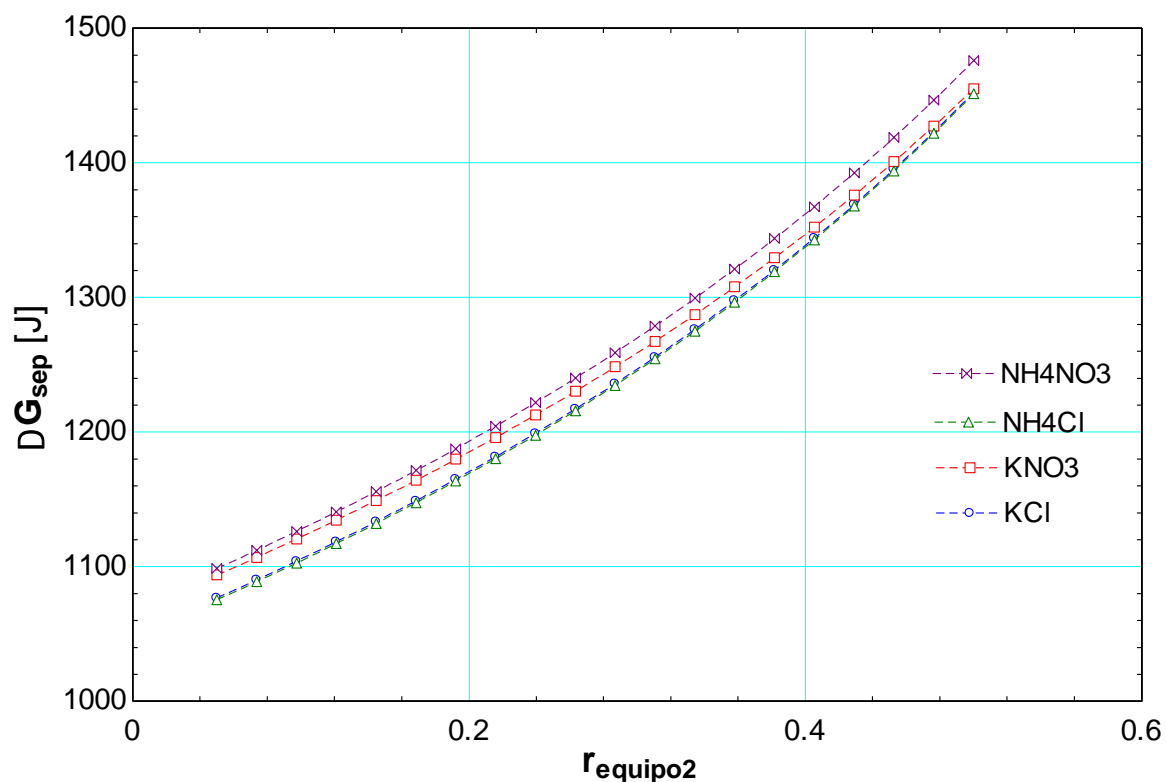


Fig 27. Valores de ΔG_{sep} para la variación simultánea del rango de conversión del equipo 2 y la diferencia de presiones osmóticas entre el agua de mar y DSd para NH_4NO_3 como soluto.

4.4 Comparativa entre solutos disponibles

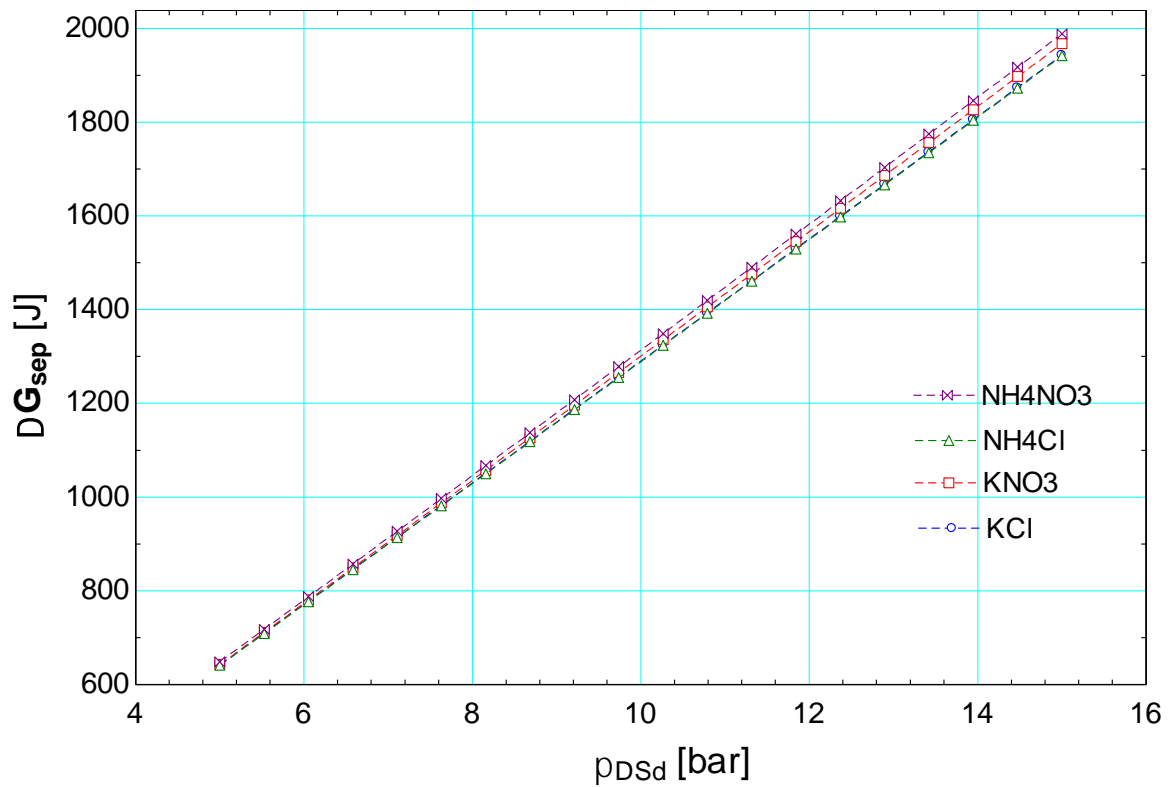
Por ahora se han mostrado por separado los resultados para los cuatro solutos seleccionados, y a continuación se van a presentar los resultados de todos ellos en la misma gráfica, para que puedan compararse con un simple vistazo.

Fig 28. Comparativa de la evolución de la ΔG_{sep} para distintos valores del ratio de conversión para cada soluto. [$T^a = 298\text{ K}$ y $\pi_{Dsd} = 10\text{ bar}$]



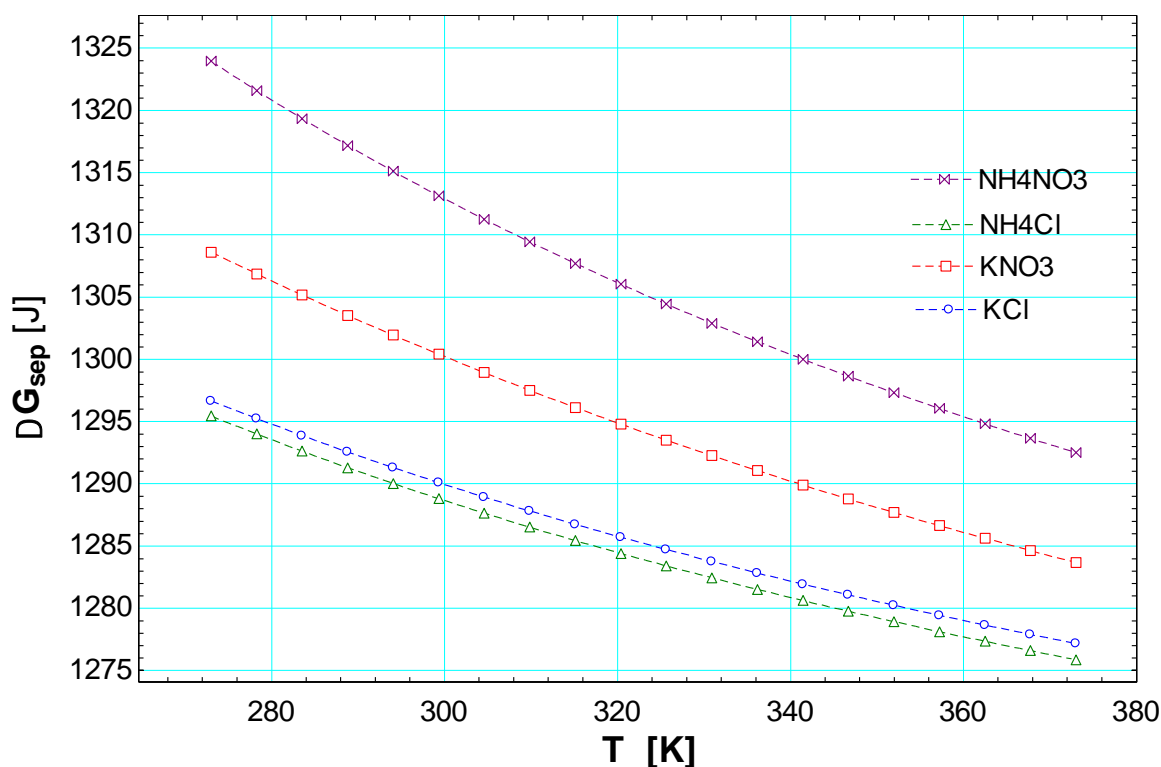
Esta figura nos muestra que son los solutos KCl y NH_4Cl los que requieren de una menor cantidad de energía para valores del ratio de conversión bajos, y que a ellos se le suma el KNO_3 cuando la conversión aumenta. Es obvio que siempre interesa trabajar con el mayor valor de r posible, pero muchas veces este valor viene impuesto por la capacidad del equipo y de las membranas. Con el valor impuesto, sería interesante tener en cuenta esta gráfica en el caso de disponer de los tres solutos citados, para poder decidir entre ellos.

Fig 29. Comparativa de la evolución de la ΔG_{sep} para distintos valores de la diferencia de presión osmótica a la entrada para cada soluto. [$T^a = 298\text{ K}$ y $r_{equipo2} = 0.35$]



Aquí, la diferencia entre solutos es mínima. Puede apreciarse que el KCl y el NH₄Cl siguen ofreciendo valores de energía iguales, sea la diferencia de presiones a la entrada la que sea y sea la conversión conseguida la que sea. Para valores pequeños de diferencia de presión, no hay diferencia entre los solutos, pero conforme se va aumentando parece que va interesando menos el KNO₃ y el NH₄NO₃. Aun así, no se puede decir que la diferencia con los otros solutos sea del todo relevante.

Fig 30. Comparativa de la evolución de ΔG_{sep} para distintos valores de temperatura en cada soluto [$\pi_{Dsd} = 10$ bar y $r_{equipo2} = 0.35$]



Para esta figura, se han tomado como valores representativos 10 bar para la presión y 0.35 para la conversión. Por lo visto anteriormente, si se hubiese tomado un valor mayor de la conversión, el valor final del KNO₃ hubiese estado más cerca de los valores de KCl y NH₄Cl, aunque ya en esta figura puede apreciarse cómo su pendiente es mayor que en los otros solutos.

Lo aquí representado sirve para afianzar lo visto en las anteriores gráficas, y es que los solutos que menos energía de separación requieren son KCl y NH₄Cl, y la diferencia entre ellos es ínfima. Luego les sigue el KNO₃, que para valores altos de conversión alcanza valores parecidos a los dos anteriores, y por último el NH₄NO₃, que parece el menos indicado de los cuatro para este tipo de operaciones. En un principio, si no viene impuesto, se recomendaría desechar el NH₄NO₃, si es que disponemos de alguno de los otros solutos.

Para terminar la comparativa, hay un valor que siempre es interesante tener en los procesos termodinámicos, y es el rendimiento exergético. Comparado con el 100%, nos da el potencial de mejora de la tecnología, y en nuestro caso se obtiene del cociente del valor de la energía mínima de separación entre el valor de consumo real. Este valor del consumo real depende de la salinidad, y en nuestro caso, que se ha tomado como salinidad 0.035 kg/kg, vale 2 kWh/m³.

Para pasar de kWh/m³ a kJ:

$$\frac{kWh}{m^3} = \frac{kJ}{s} \cdot \frac{3600 s}{1 h} \cdot \frac{m^3}{1024 kg} = 3.515625 \frac{kJ}{kg}$$

El valor de 1024 kg/m³ es el valor de la densidad del agua de mar a 25° C, que es la temperatura base de los cálculos. Las unidades que aparecen son kJ/kg, lo que a priori no es lo

que tenemos como unidades de la ΔG_{sep} , pero no es problema, pues se puso a posta que el valor de la masa de producto fuese de 1 kg. para que el valor de la energía fuese el mismo que el de la energía específica.

Supongamos por hipótesis que se lograra con la tecnología de FO un consumo específico igual al de la tecnología actual de ósmosis inversa. Se obtiene que los 2 kWh/m³ son 7.03125 kJ, y esto es lo que se comparará con los valores de consumo que se tienen de cada soluto. Los resultados del rendimiento exergético para una temperatura de 25 °C, una diferencia de presiones a la entrada de 10 bar y una conversión del 0.35 son:

Tabla 3. Rendimiento exergético de cada soluto para 25 °C, 10 bar y una conversión de 0.35

Draw Solution	η_x
KCl	18.35 %
KNO ₃	18.50 %
NH ₄ Cl	18.33 %
NH ₄ NO ₃	18.68 %

Según la Tabla 1, los correspondientes rendimientos exergéticos para los cuatro solutos comparados serían similares.

5. CONCLUSIONES Y DISCUSIONES

Los imposibles de hoy serán posibles mañana

- Konstantin Tsiolkovsky -

Finalizado el capítulo de resultados, queda hacer el comentario crítico de los mismos, pues todo debe saber interpretarse en su justa medida y en el cuadro en el que se presenta. En los siguientes apartados se hablará sobre el futuro de la FO, las localizaciones preferentes, una discusión sobre un ensayo relacionado con los solutos y los valores de presión osmótica que aparecen, un análisis de la expresión de la energía mínima de separación utilizada y un comentario sobre un proyecto que podría marcar el futuro de los procesos de ósmosis.

5.1 Recomendaciones en base a zonas planetarias

La amplia gama de mares y océanos del mundo, cada uno de ellos con unas condiciones climáticas y de composición muy diferentes, permite hacer recomendaciones sobre las aplicaciones de ósmosis en ellos. Con el objetivo de implantar y promover este modelo de desalación, se dan una serie de recomendaciones según algunas zonas del planeta para ver dónde interesaría más aplicar la FO. Para ello, se comparará el valor esperado de consumos de FO con los valores de consumo de OI de los que disponemos en esos lugares.

Todas las instalaciones de desalinización constan del modelo de membrana SWC5, con una recuperación del 50% y una capacidad de producción sobre los 10000 m³ al día. Las diferentes temperaturas y salinidades son las que provocan que los consumos sean diferentes, pues la eficiencia de bombas y motores es igual para todas las localizaciones, y es aquí donde entra el análisis.

El agua con las condiciones más parecidas a las que se han usado durante los ensayos, es la del mar del Caribe, con 26 °C y una salinidad de 0.03615 kg/kg. Aquí, el consumo es de 2.78 kWh/m³, que representa uno 9.77 kJ, lo que parece mucho comparado con los 1.3 kJ que tenemos con la FO, que es alrededor del 13%.

Otras zonas con una salinidad parecida a la nuestra son los océanos Pacífico y Atlántico, con 0.034 y 0.03524 kg/kg respectivamente. En ambos, la temperatura es de 20 °C y los valores de energía menores que en el mar del Caribe, 2.65 kWh/m³, lo que hace que estas aguas sean menos

recomendables que la anterior para una instalación de FO. Como ya hemos testado en múltiples gráficas, la ΔG_{sep} de ósmosis directa aumenta cuando disminuye la temperatura, y aquí, con 20 °C, los valores serán mayores que antes.

Como es de esperar, mayores valores de salinidad hacen aumentar la energía requerida, y esto es lo que pasa para el mar Mediterráneo, con 0.0407 kg/kg; el mar Rojo, con 0.042 kg/kg, y el Golfo Pérsico, con 0.0452 kg/kg. En los dos primeros casos, tenemos datos de temperaturas semejantes a las de nuestros cálculos (15 y 25 °C) y en el Golfo Pérsico (15 y 35 °C), por lo que la comparación con nuestros valores es idónea. Por los datos que tenemos, por cada 0.01 kg/kg que aumenta la salinidad, la energía de separación lo hace en aproximadamente 1 kJ, que son unos 0.284 kWh/m³. Para ello, en el mar Mediterráneo (3.47 kWh/m³) con FO el consumo sería de unos 1.8 kJ, frente a los 12.2 kJ que ofrece la OI, que resulta ser un 14.75%, en el mar Rojo (3.63 kWh/m³) el valor sería cercano al 18% y en el Golfo Pérsico (3.35 kWh/m³), con un consumo de FO a 35° C de 1.29 kJ, se obtendría un valor sobre el 19%.

Puede verse que la mejor implantación se obtendría en el mar del Caribe, pues el consumo estaría en torno al 13% del que se consume actualmente.

(Debe tenerse en cuenta que los valores de ósmosis directa que se han tomado son para diferencias de presión a la entrada de 10 bar y una conversión de 0.35. El incremento de cualquiera de estas variables haría que la ΔG_{sep} aumentase y que también lo hiciese el valor del porcentaje que representa el consumo de FO frente a OI).

5.2 Discusión de la literatura analizada sobre propuesta de solutos

En este apartado se discute el artículo científico en el cual se ha basado la selección de los cuatro solutos analizados en este trabajo [Liu *et al*, 2014] a fin de complementar la visión termodinámica del análisis realizado con los valores experimentales sobre presión osmótica y flujo a través de la membrana medidos por los autores.

A la vista de los resultados, se podría pensar que en algunos aspectos los valores obtenidos son extraordinarios y que las mezclas son excelentes soluciones extractoras, pero ya en las conclusiones, los propios autores comentan que el rendimiento y la evolución de los procesos no son los esperados. Aquí se va a hacer hincapié en la figura 6 y lo que en ella se representa, pues puede llevar a una cierta confusión si no se analizan debidamente los parámetros.

En ella, los resultados están expresados para valores molares de los solutos, por lo que la figura 6 se va a realizar de nuevo y en el eje x aparecerá la presión osmótica dividida por la molalidad de la solución.

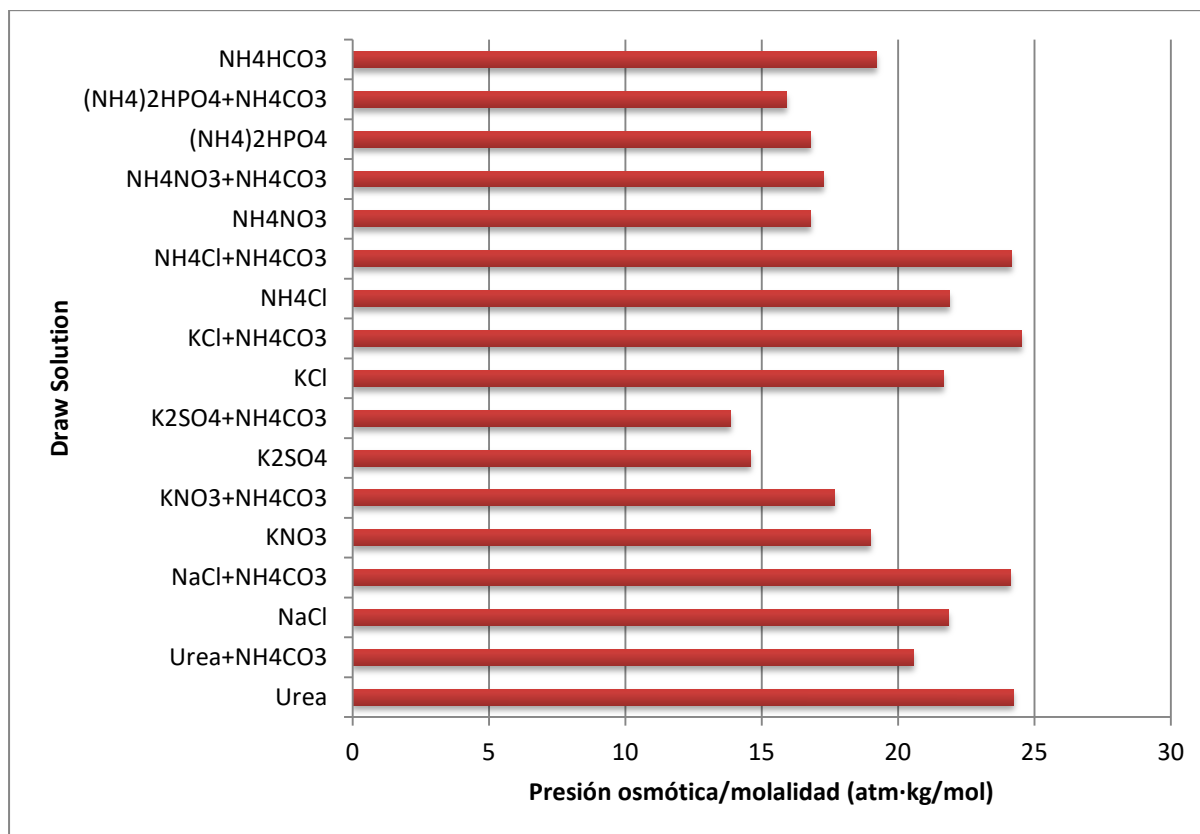
Se define molaridad como: $M = \frac{n_B}{m_A + m_B}$ y molalidad como: $b_B = \frac{n_B}{m_A}$, siendo la relación entre ambas: $b_B = \frac{M}{1 - M \cdot M_B}$, con M_B como peso molecular.

En este caso, la molaridad es 0.5 M, por lo que la molalidad quedaría como:

$$b_B = \frac{0.5M}{1 - 0.5M * M_B} \quad (5)$$

Con todo ello, los resultados que se obtienen son bastante diferentes a los obtenidos en el caso molar.

Fig 31. Representación de la presión osmótica entre la molalidad de los solutos de soluciones extractoras simples y de mezclas



Los valores de la gráfica representan el valor de una constante característica de cada solución y representa la presión osmótica entre la molalidad de la misma. Para ello, se han dividido los valores de presión osmótica que se daban en la figura 6 entre la molalidad de cada uno haciendo uso de la ecuación 5. Se ha tenido que diferenciar cada solución por el tipo de electrolito que contenía, catalogándose como electrolito fuerte (NH₄Cl, KCl y NaCl), electrolito débil (NH₄CO₃, NH₄NO₃ y KNO₃), electrolitos que no son 1-1 ((NH₄)₂HPO₄ y K₂SO₄) y no electrolíticos (urea).

Esta constante característica de cada soluto va a ser de gran interés en el siguiente apartado, pues facilita mucho el cálculo de la ΔG_{sep}.

5.3 Discusión de la expresión de la energía mínima de separación.

Ventajas o inconvenientes que presenta

Durante todo el trabajo se ha hablado de la energía mínima de separación, ΔG_{sep} . Esto ha sido debido a que se trataba de un caso de separación en solución extractora durante un proceso de ósmosis directa.

La expresión refleja el trabajo mínimo de separación para la extracción de un volumen de disolvente puro V_A^* , a unas determinadas temperatura y presión, con un ratio de conversión r (en este caso el del equipo 2), a partir de una Draw Solution diluida. Si esta expresión se define en función de la molalidad del soluto (b_B), quedaría como:

$$\Delta G_{sep}(T, p, I^{DSd}, r) = V_A^* \cdot \frac{b_B^{DSd}}{r} \cdot \int_{b_B^{DSd}}^{b_B^{DSc}} \frac{\pi(T, p, b_B)}{b_B^2} \cdot db_B \quad (6)$$

En la discusión del artículo acerca del estudio sobre el comportamiento de algunas soluciones extractoras, formadas por la combinación de bicarbonato de amonio y ocho sales inorgánicas del equipo del doctor Pan Li, se añadió una gráfica de barras que representaba el valor de una constante según cada DS seleccionada. Esa constante resultaba de dividir la presión osmótica entre la molalidad de la solución, lo cual lleva a poder expresar la presión osmótica como:

$$\pi(T, p, b_B) = cte \cdot b_B \quad (7)$$

Esta *cte* es característica del soluto, al menos en un cierto rango de concentraciones, y debería medirse experimentalmente en cada caso.

Así, la expresión anterior queda:

$$\Delta G_{sep}(T, p, I^{DSd}, r) = V_A^* \cdot \frac{b_B^{DSd}}{r} \cdot cte \cdot [\ln b_B]_{b_B^{DSd}}^{b_B^{DSc}} \quad (8)$$

Ahora, la energía mínima de separación es función de las molalidades de las Draw Solution concentrada y diluida. Como, además, la molalidad de la concentrada es función de la diluida gracias a la fuerza iónica y el ratio de conversión (esto puede observarse en la página 24, en las ecuaciones para el cálculo de la energía mínima de separación), podemos decir que ΔG_{sep} es sólo función del volumen de disolvente puro, ratio de conversión ($r_{equipo2}$) y molalidad de la Draw Solution diluida. En los cálculos realizados, no se ha tomado la molalidad de DSd como variable de optimización, y en su lugar se ha tomado la diferencia de presión osmótica a la entrada (π_{DSd}), que, como se observa, es función de la citada b_B^{DSd} .

Esta es una de las ventajas que tiene esta ecuación, pues se conocen los valores típicos de conversión en equipos de desalación, lo que nos permite dar un valor a “ r ” y que así el problema solo tenga como variable la molalidad del soluto.

También podría verse esto como una desventaja, pues limita demasiado las posibilidades de mejora y la disminución del consumo de energía. Como se ha explicado, el agua pasa por la membrana semipermeable debido a que la concentración en el otro lado es mayor, por lo que los

valores de molalidad también quedan un poco limitados por esta condición, pues la presión siempre debe ser mayor en el lado de la DS.

Otra opción sería mirar más allá y tratar de aumentar los valores de los ratios de conversión, pero esta opción parece más complicada debido a que el potencial de mejora está muy determinado por la degradación o polarización de las membranas.

5.4 Proyecto MIDES

Desde el principio del trabajo, se ha hecho hincapié en el interés de reducir el gasto energético que supone la desalación. Como se ha visto, uno de los métodos es utilizar la ósmosis directa, aunque esta no está completamente desarrollada ni implantada en el mundo. Por ello, desde el Instituto IMDEA Agua, se está tratando el proyecto MIDES de desalinización microbiana. En este proyecto se construirá la mayor planta piloto del mundo de producción de agua potable con bajo consumo energético

Se trata de que con esta tecnología se intente satisfacer la creciente necesidad de recursos hídricos esenciales para el desarrollo humano, ambiental y económico. En el sistema MIDES, las celdas microbianas de desalinización eliminan los iones del agua salina en un proceso impulsado por bacterias electroactivas, sin aporte de energía externa, como un tratamiento previo a la ósmosis inversa. Se tratará de que estas bacterias electroactivas sean eficientes para convertir la materia orgánica en corriente eléctrica favoreciendo la migración de iones, para así poder reducir el consumo de energía de la RO, que llega a ser de hasta 10 veces mayor que los métodos convencionales.

Contará con instalaciones de prueba en Europa, norte de África y América del Sur y se desarrollará desde 2016 a 2020. Todo el trabajo será coordinado por FCC Aqualia, y lo primero será la validación de nuevos nanomateriales para el pretratamiento, así como con la selección de nuevas configuraciones de membranas y electrodos. El proyecto se centrará en la superación de las limitaciones actuales de la tecnología, como el bajo ratio de desalación, los grandes costes de fabricación, la contaminación biológica y la optimización de los procesos electroquímicos, tratando con todo ello mejorar la viabilidad de la tecnología.

Mientras que el objetivo de la Comisión Europea es que los requerimientos energéticos sean menores de 1 kWh/m^3 , el objetivo de MIDES es reducirlos a menos de 0.5 kWh/m^3 , siendo actualmente al menos 2.5 kWh/m^3

El proyecto fue presentado en junio en la conferencia de la Asociación Internacional del Agua (IWA) sobre las tecnologías de vanguardia, celebrada en Jerez de la Frontera. Paralelamente, se han obtenido los primeros resultados del proyecto, con especificaciones sobre la configuración de la celda de desalación, la naturaleza del cátodo y sobre las membranas de intercambio iónico.

5.5 Conclusiones y recomendaciones

- De los solutos analizados en este trabajo, se recomienda el que presenta menos energía mínima de separación, el NH_4Cl , seguido del KCl .
- El estudio presentado en este trabajo muestra que la recomendación de algunos científicos de emplear mezclas de solutos en las soluciones extractoras no tiene suficiente consistencia; por tanto, no se recomiendan las mezclas de los solutos analizados en este trabajo.
- Las aguas saladas de baja concentración son la principal oportunidad de desarrollo de los procesos de ósmosis directa. En este sentido, sería importante contar a nivel comercial con los pretratamientos del agua de mar que se están desarrollando actualmente, que logran su dilución sin aporte energético principal.

REFERENCIAS

Ortega Delgado, B. «Theoretical Analysis of High Efficient Multi-Effect Distillation Processes and their Integration into Concentrating Solar Power Plants». US. (2016, Septiembre)

García Rodríguez, M^a L. (2016) «FO Proceso Global de Desalación».

«Yale constructs forward osmosis desalination pilot plant » (2007, January). *Membrane Technology*. (pp 7-8)

Delgado Torres, Agustín M. (2006) «Diseño preliminar de un sistema de desalación por ósmosis inversa mediante energía solar térmica». (pp 314-321)

Gómez Camacho, C. (2012) «Termodinámica, 2º Curso de Grados en Ingeniería. Teoría y colección de ejercicios, enunciados y resueltos».

Sharqawy, M., Lienhard, J., Zubair, S. (2010) «Thermophysical properties of seawater: a review of existing correlations and data». *Desalination and Water Treatment*. (pp 354-380)

Ge, X., Wang, X., Zhang, M., Seetharaman, S. (2006) «A new three-particle-interaction model to predict the thermodynamic properties of different electrolytes». *J. Chem. Thermodynamics* 39 (2007). (pp 602-612)

Wilf, M. (2007) «The Guidebook to Membrane Desalination Technology. Reverse Osmosis, Nanofiltration and Hybrid Systems. Process, Design, Applications and Economics». (pp 471-485)

Liu, P., Gao, B., Shon, H., Ma, D., Rong H., Zhao, P., Zhao, S., Yue, Q., Li, Q. (2014) «Water flux behavior of blended solutions of ammonium bicarbonate mixed with eight salts respectively as draw solutions in forward osmosis». *Desalination* 353 (2014.) (pp 39-47)

El proyecto MIDES de desalinización microbiana construirá la mayor planta piloto del mundo de producción de agua potable con bajo consumo energético. (2016). <http://www.agua.imdea.org/>.