

Análisis Termodinámico de Soluciones Extractoras de Cloruros de Calcio y de Magnesio para Aplicaciones de Desalación de Agua de Mar basadas en Ósmosis Directa

Autor: Alberto Calado Ruz

Tutor: Dra. Lourdes García Rodríguez
Dr. Abel Riaza Frutos



Trabajo Fin de Grado
Grado en Ingeniería de Tecnologías Industriales

**Análisis Termodinámico de Soluciones Extractoras
de Cloruros de Calcio y de Magnesio para
Aplicaciones de Desalación de Agua de Mar
basadas en Ósmosis Directa**

Autor:

Alberto Calado Ruz

Tutor:

Dra. Lourdes García Rodríguez

Dr. Abel Rianza Frutos

Departamento de Ingeniería Energética
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2016

Trabajo Fin de Grado: Análisis Termodinámico de Soluciones Extractoras de Cloruros de Calcio y de Magnesio para Aplicaciones de Desalación de Agua de Mar basadas en Ósmosis Directa

Autor: Alberto Calado Ruz

Tutor: Dra. Lourdes García Rodríguez
Dr. Abel Rianza Frutos

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

A mi familia

Agradecimientos

Que hoy pueda escribir estas palabras de agradecimiento con las que culminar este Trabajo Fin de Grado y así, graduarme como Ingeniero, se lo debo sobre todo a mis padres, porque estoy convencido de que sin su apoyo y cariño no hubiese sido posible, por toda una vida de esfuerzo y dedicación en beneficio de sus hijos.

Agradecer también el apoyo a mi familia; hermanos, tíos, primos y abuela, por saber reconocer el esfuerzo que tal mérito conlleva y por animarme a conseguirlo en el día a día.

Alberto Calado Ruz

Sevilla, 2016

Resumen

En este proyecto, se intentará razonar el interés de una tecnología en desarrollo como la ósmosis directa, alternativa a una tecnología ya existente (ósmosis inversa) para aplicaciones de desalación de agua de mar. Para ello, se realizará un análisis termodinámico de diferentes sustancias, cuyos coeficientes osmóticos y de actividad fueron evaluados mediante un modelo basado en el modelo de Pitzer, en un rango de temperaturas determinado.

Estas sustancias fueron propuestas en un artículo científico seleccionado de Forward Osmosis y con ellas se buscarán las condiciones de operación óptimas, para diferentes salinidades representativas del agua de mar, que hagan de esta tecnología una alternativa viable, en principio, puesto que los aspectos económicos quedan fuera del alcance de este proyecto.

ÍNDICE

Agradecimientos	I
Resumen	III
Índice	V
Índice de Tablas	VII
Índice de Figuras	XI
1 Introducción	1
2 Conceptos Termodinámicos	3
2.1. Equilibrio osmótico	3
2.1.1. Límite aislante	4
2.1.2. Límite móvil, diatérmico e impermeable	4
2.1.3. Límite semipermeable móvil	5
2.1.4. Límite semipermeable rígido	5
2.2. Presión osmótica	6
2.3. Ecuaciones de estado de disoluciones en función de los coeficientes característicos	7
2.3.1. Coeficiente osmótico del disolvente	7
2.3.2. Coeficiente de actividad del soluto	8
2.3.3. Propiedades termodinámicas molares parciales	9
3 Selección de draw solutions a analizar	11
3.1. Prueba del modelo	11
3.2. Conclusiones:	14
4 Cálculo del coeficiente osmótico y actividad del soluto	15
4.1. Modelo de dos parámetros	15
4.1.1. Coeficiente osmótico y de actividad de KCl	18
4.1.2. Coeficiente osmótico y de actividad de NaCl	21
4.1.3. Valoración de los resultados obtenidos	24
5 Energía mínima de separación de la draw solution	25
5.1. Incremento de desalación de la función de Gibbs para soluciones de NaCl	27
5.2. Incremento de desalación de la función de Gibbs para soluciones de KCl	28
5.3. Incremento de desalación de la función de Gibbs para soluciones de MgCl ₂	29
5.4. Incremento de desalación de la función de Gibbs para soluciones de CaCl ₂	30
5.5. Interpretación de los resultados obtenidos	31
6 Caracterización termodinámica de la ósmosis directa	33
6.1. Caracterización termodinámica del proceso de desalación	33
6.2. Análisis del equipo 1	38
6.3. Análisis del equipo 2	40
6.4. Energía de separación de solución de NaCl ($r_1 = r_2 = 0,45$)	41
6.5. Energía de separación de solución de KCl ($r_1 = r_2 = 0,45$)	42
6.6. Energía de separación de solución de MgCl ₂ ($r_1 = r_2 = 0,45$)	43
6.7. Energía de separación de solución de CaCl ₂ ($r_1 = r_2 = 0,45$)	43
6.8. Comparación de resultados. Energía de la desalación ($r=0,45$) frente energía de separación de la draw solution ($r_1 = r_2 = 0,45$)	44
6.8.1. NaCl	44

6.8.2. KCl	45
6.8.3. MgCl ₂	47
6.8.4. CaCl ₂	48
6.9. Variación del porcentaje de extracción en la ósmosis directa	49
6.9.1. Energía de separación de solución de NaCl variando el porcentaje de extracción	50
6.9.2. Energía de separación de solución de KCl variando el porcentaje de extracción	51
6.9.3. Energía de separación de solución de MgCl ₂ variando el porcentaje de extracción	52
6.9.4. Energía de separación de solución de CaCl ₂ variando el porcentaje de extracción	52
6.10. Comparación de resultados. Energía de la desalación (r=0,45) frente ósmosis directa con distinto porcentaje de extracción	53
6.10.1. NaCl	53
6.10.2. KCl	54
6.10.3. MgCl ₂	56
6.10.4. CaCl ₂	57
6.11. Análisis de resultados	59
6.12. Conclusiones	60
Anexo A: Propiedades termodinámicas del agua de mar	61
Anexo B: Presión de cada soluto cuando $\Delta G_{fo} > \Delta G_{desalación}$	63
Referencias	65

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros b y S para NaCl.	17
Tabla 2. Parámetros b y S para KCl.	17
Tabla 3. Parámetro b y S para MgCl ₂ .	17
Tabla 4. Parámetros b y S para CaCl ₂ .	18
Tabla 5. Coeficiente osmótico y de actividad de soluciones de KCl a 283.15 K.	18
Tabla 6. Coeficiente osmótico y de actividad de soluciones de KCl a 288.15 K.	18
Tabla 7. Coeficiente osmótico y de actividad de soluciones de KCl a 293.15 K.	19
Tabla 8. Coeficiente osmótico y de actividad de soluciones de KCl a 298.15 K.	19
Tabla 9. Coeficiente osmótico y de actividad de soluciones de KCl a 303.15 K.	19
Tabla 10. Coeficiente osmótico y de actividad de soluciones de NaCl a 283.15 K.	21
Tabla 11. Coeficiente osmótico y de actividad de soluciones de NaCl a 288.15 K.	21
Tabla 12. Coeficiente osmótico y de actividad de soluciones de NaCl a 293.15 K.	21
Tabla 13. Coeficiente osmótico y de actividad de soluciones de NaCl a 298.15 K.	22
Tabla 14. Coeficiente osmótico y de actividad de soluciones de NaCl a 303.15 K.	22
Tabla 15. Energía de separación del agua de mar en función de la salinidad para $r=0,45$ y $T=283,15K$	36
Tabla 16. Energía de separación del agua de mar en función de la salinidad para $r=0,45$ y $T=288,15K$	36
Tabla 17. Energía de separación del agua de mar en función de la salinidad para $r=0,45$ y $T=293,15K$	36
Tabla 18. Energía de separación del agua de mar en función de la salinidad para $r=0,45$ y $T=298,15K$	36
Tabla 19. Energía de separación del agua de mar en función de la salinidad para $r=0,45$ y $T=303,15K$	36
Tabla 20. Consumos representativos ósmosis inversa.	37
Tabla 21. Consumo medio teórico de la tecnología actual.	37
Tabla 22. Rendimiento exergético de la tecnología actual.	37
Tabla 23. Energía de separación y molalidad de solución de NaCl a diferentes salinidades del agua de mar para $T=283,15K$.	41
Tabla 24. Energía de separación y molalidad de solución de NaCl a diferentes salinidades del agua de mar para $T=288,15K$.	41
Tabla 25. Energía de separación y molalidad de solución de NaCl a diferentes salinidades del agua de mar para $T=293,15K$.	41
Tabla 26. Energía de separación y molalidad de solución de NaCl a diferentes salinidades del agua de mar para $T=298,15K$.	41
Tabla 27. Energía de separación y molalidad de solución de NaCl a diferentes salinidades del agua de mar para $T=303,15K$.	41
Tabla 28. Energía de separación y molalidad de solución de KCl a diferentes salinidades del agua de mar para $T=283,15K$.	42
Tabla 29. Energía de separación y molalidad de solución de KCl a diferentes salinidades del agua de mar para $T=288,15K$.	42

Tabla 30. Energía de separación y molalidad de solución de KCl a diferentes salinidades del agua de mar para T=293,15K.	42
Tabla 31. Energía de separación y molalidad de solución de KCl a diferentes salinidades del agua de mar para T=298,15K.	42
Tabla 32. Energía de separación y molalidad de solución de KCl a diferentes salinidades del agua de mar para T=303,15K.	42
Tabla 33. Energía de separación y molalidad de solución de MgCl ₂ a diferentes salinidades del agua de mar para T=273,15K.	43
Tabla 34. Energía de separación y molalidad de solución de MgCl ₂ a diferentes salinidades del agua de mar para T=298,15K.	43
Tabla 35. Energía de separación y molalidad de solución de CaCl ₂ a diferentes salinidades del agua de mar para T=303,15K.	43
Tabla 36. Energía de separación y molalidad de solución de CaCl ₂ a diferentes salinidades del agua de mar para T=313,15K.	43
Tabla 37. Energía de separación y molalidad de solución de NaCl a diferentes salinidades del agua de mar para T=283,15K.	50
Tabla 38. Energía de separación y molalidad de solución de NaCl a diferentes salinidades del agua de mar para T=288,15K.	50
Tabla 39. Energía de separación y molalidad de solución de NaCl a diferentes salinidades del agua de mar para T=293,15K.	50
Tabla 40. Energía de separación y molalidad de solución de NaCl a diferentes salinidades del agua de mar para T=298,15K.	50
Tabla 41. Energía de separación y molalidad de solución de NaCl a diferentes salinidades del agua de mar para T=303,15K.	50
Tabla 42. Energía de separación y molalidad de solución de KCl a diferentes salinidades del agua de mar para T=283,15K.	51
Tabla 43. Energía de separación y molalidad de solución de KCl a diferentes salinidades del agua de mar para T=288,15K.	51
Tabla 44. Energía de separación y molalidad de solución de KCl a diferentes salinidades del agua de mar para T=293,15K.	51
Tabla 45. Energía de separación y molalidad de solución de KCl a diferentes salinidades del agua de mar para T=298,15K.	51
Tabla 46. Energía de separación y molalidad de solución de KCl a diferentes salinidades del agua de mar para T=303,15K.	51
Tabla 47. Energía de separación y molalidad de solución de MgCl ₂ a diferentes salinidades del agua de mar para T=273,15K.	52
Tabla 48. Energía de separación y molalidad de solución de MgCl ₂ a diferentes salinidades del agua de mar para T=298,15K.	52
Tabla 49. Energía de separación y molalidad de solución de CaCl ₂ a diferentes salinidades del agua de mar para T=303,15K.	52
Tabla 50. Energía de separación y molalidad de solución de CaCl ₂ a diferentes salinidades del agua de mar para T=313,15K.	52
Tabla 51. Comparación resultados NaCl.	59
Tabla 52. Comparación resultados KCl.	59
Tabla 53. Comparación resultados MgCl ₂ .	59

Tabla 54. Comparación resultados CaCl_2 .	59
Tabla 55. Densidad del agua de mar a diferentes temperatura y salinidad.	61
Tabla 56. Coeficiente osmótico del agua de mar a diferente temperatura y salinidad.	61
Tabla 57. Presiones de la solución de la DS de NaCl a diferentes salinidades y temperaturas	63
Tabla 58. Presiones de la solución de la DS de KCl a diferentes salinidades y temperaturas	63
Tabla 59. Presiones de la solución de la DS de MgCl_2 a diferentes salinidades y temperaturas	63
Tabla 60. Presiones de la solución de la DS de CaCl_2 a diferentes salinidades y temperaturas	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema del proceso de desalación basado en Forward Osmosis.	1
Figura 2. Esquema del proceso de desalación (FO) de la planta de Yale.	2
Figura 3. Límite entre dos subsistemas.	3
Figura 4. Solución en equilibrio osmótico.	6
Figura 5. Magnitudes molares parciales del disolvente en función del coeficiente osmótico.	9
Figura 6. Magnitudes molares parciales del soluto en función del coeficiente de actividad.	10
Figura 7. Comparación de los resultados experimentales y las predicciones del modelo para (a) factor de separación de la solución extractora y (b) factor de separación de la solución de alimentación, para una recuperación $R=0.5$.	12
Figura 8. Variación del rechazo al soluto para una concentración dada en (a) en la solución extractora y (b) solución de alimentación	12
Figura 9. Variación del rechazo al soluto para (a) solución extractora y para (b) solución de alimentación en función de la relación de flujo, β .	13
Figura 10. Variación del coeficiente osmótico de soluciones de KCl con la concentración a diferentes temperaturas.	20
Figura 11. Variación del coeficiente de actividad de soluciones de KCl con la concentración a diferentes temperaturas.	20
Figura 12. Variación del coeficiente osmótico de soluciones de NaCl con la concentración a diferentes temperaturas.	23
Figura 13. Variación del coeficiente de actividad de soluciones de NaCl con la concentración a diferentes temperaturas.	23
Figura 14. Variación del coeficiente osmótico y de actividad para solución de NaCl a 298.15K [8]	24
Figura 15. Variación del coeficiente osmótico y de actividad para solución de NaCl a 298.15K (Modelo de dos parámetros).	24
Figura 16. Corrientes e interacciones que intervienen en la extracción del disolvente.	25
Figura 17. Incremento de la desalación de la función de Gibbs en función de la concentración de soluciones de NaCl a diferentes temperaturas.	27
Figura 18. Incremento de la desalación de la función de Gibbs en función de la conversión r de soluciones de NaCl a diferentes temperaturas.	28
Figura 19. Incremento de la desalación de la función de Gibbs en función de la concentración de soluciones de KCl a diferentes temperaturas.	28
Figura 20. Incremento de la desalación de la función de Gibbs en función de la conversión r de soluciones de KCl a diferentes temperaturas.	29
Figura 21. Incremento de la desalación de la función de Gibbs en función de la concentración de soluciones de $MgCl_2$ a diferentes temperaturas.	29
Figura 22. Incremento de la desalación de la función de Gibbs en función de la conversión r de soluciones de $MgCl_2$ a diferentes temperaturas.	30
Figura 23. Incremento de la desalación de la función de Gibbs en función de la concentración de soluciones de $CaCl_2$ a diferentes temperaturas.	30

Figura 24. Incremento de la desalación de la función de Gibbs en función de la conversión r de soluciones de CaCl_2 a diferentes temperaturas.	31
Figura 25. Energía de desalación del agua de mar en función de la razón de conversión r a diferentes temperaturas para una salinidad $S=0,025$ kg/kg.	34
Figura 26. Energía de desalación del agua de mar en función de la razón de conversión r , a diferentes temperaturas para una salinidad $S=0,035$ kg/kg.	34
Figura 27. Energía de desalación del agua de mar en función de la razón de conversión r a diferentes temperaturas para una salinidad $S=0,040$ kg/kg.	35
Figura 28. Energía de desalación del agua de mar en función de la salinidad a diferentes temperaturas para $r=0,45$.	35
Figura 29. Corrientes en el equipo 1.	38
Figura 30. Evolución de la presión osmótica de cada corriente que atraviesa el equipo 1.	38
Figura 31. Corrientes en el equipo 2.	40
Figura 32. Energía de desalación y energía de separación por ósmosis directa (NaCl) para $S=0,025$	44
Figura 33. Energía de desalación y energía de separación por ósmosis directa (NaCl) para $S=0,035$ kg/kg.	44
Figura 34. Energía de desalación y energía de separación por ósmosis directa (NaCl) para $S=0,040$ kg/kg.	45
Figura 35. Energía de desalación y energía de separación por ósmosis directa (KCl) para $S=0,025$ kg/kg.	45
Figura 36. Energía de desalación y energía de separación por ósmosis directa (KCl) para $S=0,035$ kg/kg.	46
Figura 37. Energía de desalación y energía de separación por ósmosis directa (KCl) para $S=0,040$ kg/kg.	46
Figura 38. Energía de desalación y energía de separación por ósmosis directa (MgCl_2) para $S=0,025$ kg/kg.	47
Figura 39. Energía de desalación y energía de separación por ósmosis directa (MgCl_2) para $S=0,035$ kg/kg.	47
Figura 40. Energía de desalación y energía de separación por ósmosis directa (MgCl_2) para $S=0,040$ kg/kg.	48
Figura 41. Energía de desalación y energía de separación por ósmosis directa (CaCl_2) para $S=0,25$ kg/kg.	48
Figura 42. Energía de desalación y energía de separación por ósmosis directa (CaCl_2) para $S=0,035$ kg/kg.	49
Figura 43. Energía de desalación y energía de separación por ósmosis directa (CaCl_2) para $S=0,040$ kg/kg.	49
Figura 32. Energía de desalación ($r=0,45$) y energía de separación por ósmosis directa (NaCl) para $S=0,025$ kg/kg. ($r_1=r_2=0,41$)	53
Figura 33. Energía de desalación ($r=0,45$) y energía de separación por ósmosis directa (NaCl) para $S=0,035$ kg/kg. ($r_1 = r_2 = 0,43$)	53
Figura 34. Energía de desalación ($r=0,45$) y energía de separación por ósmosis directa (NaCl) para $S=0,040$ kg/kg. ($r_1 = r_2 = 0,42$)	54
Figura 35. Energía de desalación ($r=0,45$) y energía de separación por ósmosis directa (KCl) para $S=0,025$ kg/kg. ($r_1 = r_2 = 0,43$)	54
Figura 36. Energía de desalación ($r=0,45$) y energía de separación por ósmosis directa (KCl) para $S=0,035$ kg/kg. ($r_1 = r_2 = 0,42$)	55
Figura 37. Energía de desalación ($r=0,45$) y energía de separación por ósmosis directa (KCl) para	

S=0,040 kg/kg. ($r_1 = r_2 = 0,42$)	55
Figura 38. Energía de desalación ($r=0,45$) y energía de separación por ósmosis directa (MgCl_2) para S=0,025 kg/kg. ($r_1=0,45$; $r_2 = 0,44$)	56
Figura 39. Energía de desalación ($r=0,45$) y energía de separación por ósmosis directa (MgCl_2) para S=0,035 kg/kg. ($r_1=0,45$; $r_2 = 0,42$)	56
Figura 40. Energía de desalación ($r=0,45$) y energía de separación por ósmosis directa (MgCl_2) para S=0,040 kg/kg. ($r_1=0,45$; $r_2 = 0,42$)	57
Figura 41. Energía de desalación ($r=0,45$) y energía de separación por ósmosis directa (CaCl_2) para S=0,25 kg/kg. ($r_1 = r_2 = 0,40$).	57
Figura 42. Energía de desalación ($r=0,45$) y energía de separación por ósmosis directa (CaCl_2) para S=0,035 kg/kg. ($r_1 = r_2 = 0,41$).	58
Figura 43. Energía de desalación ($r=0,45$) y energía de separación por ósmosis directa (CaCl_2) para S=0,040 kg/kg. ($r_1 = r_2 = 0,43$).	58

1 INTRODUCCIÓN

La ósmosis es un fenómeno físico-químico por el que se produce la difusión de un disolvente a través de una membrana semipermeable entre dos disoluciones con distintas concentraciones. En función de la presión aplicada al sistema podemos diferenciar entre ósmosis directa (forward osmosis, FO) e inversa (reverse osmosis, RO).

El proceso de ósmosis directa utiliza el gradiente de presión osmótica generado entre una solución altamente concentrada, denominada solución extractora, conocida como draw solution, y otra más diluida, denominada solución de alimentación o feed solution, para provocar la difusión del agua a través de una membrana semipermeable desde la solución de alimentación hasta la solución extractora. Como 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, por lo tanto, cesa el flujo de agua.

La ósmosis directa presenta ciertas analogías con los procesos de ósmosis inversa ya que en ambos procesos el agua atraviesa una membrana semipermeable, mientras que las sales disueltas permanecen retenidas por la membrana. No obstante, la fuerza impulsora en la ósmosis directa viene de la diferencia de potencial químico entre la solución de alimentación y la disolución extractora a ambos lados de la membrana mientras que en el caso de la ósmosis inversa, es necesaria la aplicación de una presión hidráulica suficientemente elevada en el lado de la disolución más concentrada para vencer la diferencia de presión osmótica y que se produzca el paso del agua desde la solución de mayor concentración a la de menor concentración, por lo que en el caso de la FO se produce un gran ahorro energético [1].

En este trabajo, se analizarán diferentes draw solutions, las cuales fueron propuestas en un artículo científico seleccionado de forward osmosis [10] y el objetivo será evaluarlas mediante un análisis termodinámico con el fin de establecer las condiciones de operación que hagan de la forward osmosis una alternativa viable, en principio, a los procesos de desalación actuales.

En la *Figura 1* se muestra un esquema con los diferentes equipos y corrientes que intervienen en el proceso de desalación por ósmosis directa.

En el equipo 1 es donde se produce la extracción del disolvente del agua de mar, diluyéndose así la draw solution y concentrándose el agua de mar, obteniéndose salmuera. En el equipo 2, mediante la aportación de calor o trabajo, se produce la extracción del disolvente de la draw solution diluida, obteniéndose por un lado agua pura y por otro la draw solution concentrada, que vuelve a ser recirculada al equipo 1.

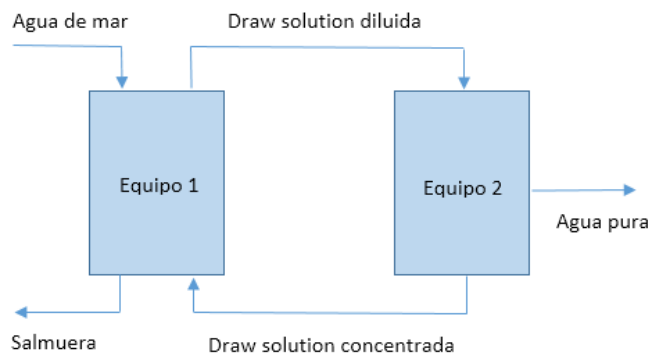


Figura 1. Esquema del proceso de desalación basado en Forward Osmosis.

En 2005, investigadores de la Universidad de Yale, en EE.UU., construyeron una planta a escala piloto para demostrar el proceso de desalación por ósmosis directa. Este proyecto, dirigido a disminuir los costes de la desalación, utiliza el sistema $\text{NH}_3/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ como solución extractora de forma que se consigue una solución muy concentrada, con una alta presión osmótica, que favorece la difusión a través de la membrana del agua contenida en el agua de mar. Otra de las ventajas que presenta esta draw solution es la facilidad para separar sus solutos mediante la aplicación de calor, por lo que facilita el proceso de extracción de producto (agua pura).

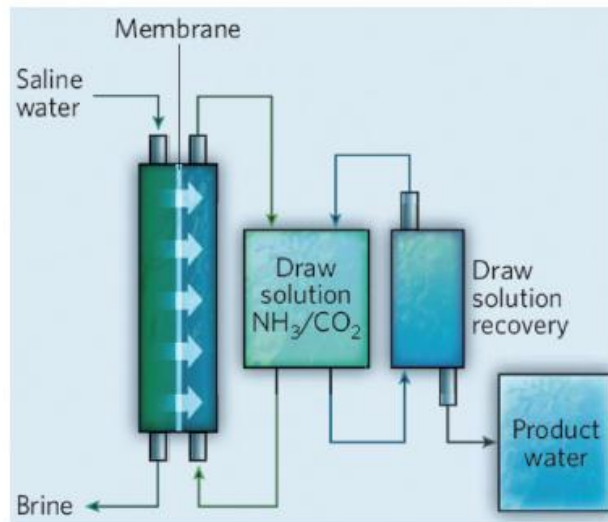


Figura 2. Esquema del proceso de desalación (FO) de la planta de Yale.

Esta tecnología ha presentado gran actividad investigadora en muchos campos de la ciencia e ingeniería, incluyendo entre ellos el tratamiento de aguas residuales, la desalación, el procesado de comida y la producción de energía eléctrica. La búsqueda de membranas con alta permeabilidad, alto rechazo a los solutos, alta estabilidad química y alta resistencia mecánica resulta fundamental para el desarrollo de la forward osmosis.

Los investigadores aseguran que este proceso utiliza aproximadamente 25-45% de la energía térmica requerida en la destilación mediante múltiples efectos (MED), la tecnología de desalación más eficiente actualmente. Además, defienden que el consumo eléctrico de la ósmosis directa es aproximadamente el 21% del consumo eléctrico requerido por MED y del 9% del consumo requerido por la ósmosis inversa.

La combinación de bajos costes de energía, alto porcentaje de extracción del disolvente y la minimización de la descarga de salmuera hacen de la forward osmosis un proceso de desalación muy útil.

2 CONCEPTOS TERMODINÁMICOS

En este capítulo se definirán los conceptos termodinámicos necesarios para el entendimiento del posterior análisis de la tecnología. Estos conceptos son el equilibrio osmótico, donde se analizará el equilibrio entre dos subsistemas para límites de diferentes características, la presión osmótica y dos coeficientes característicos, el coeficiente osmótico y el coeficiente de actividad del soluto, a partir de los cuales se expresarán las ecuaciones de estado de las disoluciones. [8]

2.1. Equilibrio osmótico

Las condiciones de equilibrio de un sistema aislado, formado por dos subsistemas, α y β , definidos por las variables extensivas energía termodinámica, volumen y cantidad de materia, se determinan según la naturaleza de su límite común, $L^{\alpha\rightleftharpoons\beta}$, pudiendo ser éste rígido o móvil, adiabático o diatérmico, impermeable o semipermeable.

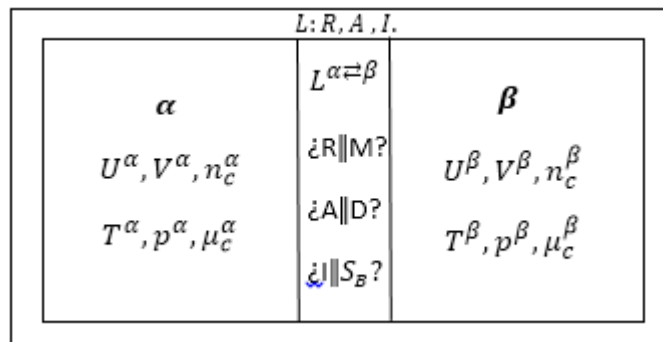


Figura 3. Límite entre dos subsistemas.

El equilibrio de un sistema aislado se describe termodinámicamente por su entropía, donde la variación de entropía del sistema es la suma de las entropías de los dos subsistemas, α y β . Al tratarse de un sistema aislado, las variaciones de las variables de estado de cada subsistema son iguales y opuestas a las del otro. De esta forma, la variación de entropía del conjunto puede expresarse en función de las variaciones de las variables de estado de uno de los subsistemas. Las siguientes expresiones desarrollan matemáticamente lo antedicho:

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

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

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

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

$$dS = dS^\alpha + dS^\beta = dU^\alpha \cdot \left(\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) + dV^\alpha \cdot \left(\frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} \right) - \sum_c dn_B^\alpha \cdot \left(\frac{\mu_B^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu_B^\beta}{T^\beta} \right)$$

2.1.1 Límite aislante

Si el límite entre ambos subsistemas es aislante, las variaciones de las variables de estado del subsistema α son nulas; la variación de entropía una vez alcanzado el equilibrio será nula.

$$\zeta L^{\alpha \rightleftharpoons \beta} \equiv R, A, I? \Rightarrow dU^\alpha = 0; dV^\alpha = 0; dn_B^\alpha = 0$$

$$\zeta \text{Equilibrio?} \Rightarrow dS = 0$$

De este modo, las variables intensivas de cada subsistema no están relacionadas, siendo generalmente distintas (los potenciales químicos no tendrán relación).

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

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

2.1.2 Límite móvil, diatérmico e impermeable

Si el límite entre subsistemas es móvil, diatérmico e impermeable, en general habrá interacciones térmicas y mecánicas entre ellos, por lo que ahora variarán las variables de estado del subsistema α .

$$\zeta L^{\alpha \rightleftharpoons \beta} \equiv M, D, I? \Rightarrow dU^\alpha \neq 0; dV^\alpha \neq 0; dn_B^\alpha = 0$$

$$\zeta \text{Equilibrio?} \Rightarrow dS = 0$$

Alcanzado el equilibrio entre ambos subsistemas, temperaturas y presiones de α y β serán iguales, aunque los potenciales químicos no tendrán relación. Otras combinaciones de propiedades del límite intermedio impermeable son deducidas de la misma forma a las anteriores.

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

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

2.1.3 Límite semipermeable móvil

Si el límite entre subsistemas es semipermeable a un componente (diatérmico) y móvil, las variaciones de las variables de estado del subsistema α no serán nulas. Las temperaturas y presiones de α y β serán iguales al alcanzado el equilibrio, con diferencia nula de potenciales químicos del componente al cual el límite es semipermeable.

$$\dot{\iota} L^{\alpha \rightleftharpoons \beta} \equiv M, S_B \Rightarrow D? \Rightarrow dU^\alpha \neq 0; dV^\alpha \neq 0; dn_B^\alpha \neq 0; dn_A^\alpha = 0$$

$$\dot{\iota} \text{Equilibrio?} \Rightarrow dS = 0$$

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

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

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

2.1.4 Límite semipermeable rígido

Cuando el límite entre subsistemas es semipermeable a un componente (diatérmico), y además es rígido, el equilibrio que se establezca se denomina “osmótico”.

$$\dot{\iota} L^{\alpha \rightleftharpoons \beta} \equiv R, S_B \Rightarrow D? \Rightarrow dU^\alpha \neq 0; dV^\alpha = 0; dn_B^\alpha \neq 0; dn_A^\alpha = 0$$

$$\dot{\iota} \text{Equilibrio?} \Rightarrow dS = 0$$

En el equilibrio existe igualdad de temperaturas y diferencia nula de potencial químico del componente al cual el límite es semipermeable, mientras que no existe igualdad entre presiones, ni entre las diferencias de los potenciales químicos del resto de componentes.

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

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

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

El equilibrio osmótico se basa en el principio del aumento de entropía de sistemas aislados. Este principio dice que un sistema aislado que no está en equilibrio evoluciona aumentando su entropía hasta alcanzar un máximo, al permanecer su energía termodinámica constante, consecuencia del nulo intercambio de calor y trabajo.

$$\left. \begin{array}{l} dS^S > \frac{d'Q_{irr}^{S \rightleftharpoons RQ}}{T^{RQ}} \\ d'Q_{irr}^{S \rightleftharpoons RQ} = dU^S - d'W_{irr}^{S \rightleftharpoons RW} \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} T^{RQ} \cdot dS^S > dU^S - d'W_{irr}^{S \rightleftharpoons RW} \\ d'Q_{irr}^{S \rightleftharpoons RQ} = 0; d'W_{irr}^{S \rightleftharpoons RW} = 0 \Rightarrow dU^S = 0 \end{array} \right\} dS^S > 0$$

2.2. Presión osmótica

En la siguiente figura se representa un sistema en el que una solución (disolvente A y soluto B) de molalidad b_B , se encuentra en equilibrio osmótico con su disolvente puro. Ambos subsistemas se encuentran a la misma temperatura y a una presión de equilibrio para cada subsistema. El objetivo será calcular la diferencia de presiones $\pi = p^\beta - p^\alpha$, denominada presión osmótica.

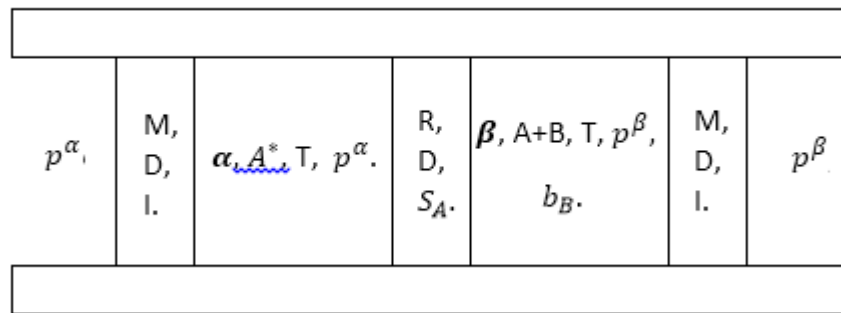


Figura 4. Solución en equilibrio osmótico.

En el equilibrio osmótico la diferencia del potencial químico del disolvente en la solución y puro es nula. Esta diferencia se puede expresar en función del coeficiente osmótico del disolvente en la solución.

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

Esta expresión se formula explícitamente según la presión osmótica en forma de cocientes de valor unidad.

$$\frac{\varphi(T, p^\beta, b_B) \cdot M_A \cdot b_B \cdot R \cdot T}{\int_{p^\beta - \pi}^{p^\beta} V_A^{\alpha*}(T, p) \cdot dp} = 1$$

Mediante la aplicación del teorema del valor medio podemos calcular el valor de la presión osmótica. En las aplicaciones técnicas de desalación la presión del disolvente puro suele ser la ambiental.

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

2.3. Ecuaciones de estado de disoluciones en función de los coeficientes característicos

2.3.1. Coeficiente osmótico del disolvente

El “coeficiente osmótico” de un disolvente en una solución se define como el factor de corrección del logaritmo natural del cociente de actividades absolutas, para igual temperatura y presión, de una solución muy diluida respecto al disolvente puro.

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

El coeficiente osmótico del disolvente de una solución binaria se puede expresar en función de los volúmenes molares parciales o en función de las entalpías molares parciales dependiendo de si se deriva parcialmente con la presión o la temperatura:

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

$$\left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial \varphi(T, p, b_B)}{\partial p} \right)_{T, b_B} &= - \frac{V_A(T, p, b_B) - V_A^*(T, p)}{R \cdot T \cdot M_A \cdot b_B} \\ \left(\frac{\partial \varphi(T, p, b_B)}{\partial T} \right)_{p, b_B} &= \frac{H_A(T, p, b_B) - H_A^*(T, p)}{R \cdot T^2 \cdot M_A \cdot b_B} \end{aligned} \right.$$

2.3.2. Coeficiente de actividad del soluto

El “coeficiente de actividad”, γ_B , de un soluto en una solución es el factor de corrección del cociente de actividades absolutas, para igual temperatura y presión, de una solución muy diluida referida a la dilución infinita.

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

Del mismo modo que el coeficiente osmótico, éste se puede expresar en función de los volúmenes molares parciales o en función de las entalpías molares parciales dependiendo de si se deriva parcialmente con la presión o la temperatura:

$$\ln \gamma_B(T, p, b_B) = \frac{\mu_B(T, p, b_B) - \mu_B^\infty(T, p)}{R \cdot T} - \ln \frac{b_B}{b_B^\infty}$$

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

2.3.3. Propiedades termodinámicas molares parciales

En este apartado se dan a conocer las ecuaciones de estado, térmica, energética, entálpica, entrópica y exergética según las magnitudes molares de un componente de una mezcla o una solución en función de los coeficientes característicos. [8]

Soluciones: magnitudes molares parciales del disolvente en función del coeficiente osmótico.
$V_A(T, p, b_B) = -R \cdot T \cdot M_A \cdot b_B \cdot (\partial \varphi(T, p, b_B) / \partial p)_{T, b_B} + V_A^*(T, p)$
$U_A(T, p, b_B) - U_A(T^E, p^E, b_B^E) = \int_{T^E}^T C_{p,A}^\ominus(T) \cdot dT +$ $+ R \cdot T^2 \cdot M_A \cdot b_B \cdot (\partial \varphi(T, p, b_B) / \partial T)_{p, b_B} + \int_{p^\ominus}^p [V_A^*(T, p) - T \cdot (\partial V_A^*(T, p) / \partial T)_p] \cdot dp -$ $- R \cdot (T^E)^2 \cdot M_A \cdot b_B^E \cdot (\partial \varphi(T^E, p^E, b_B^E) / \partial T)_{p, b_B^E} - \int_{p^\ominus}^{p^E} [V_A^*(T^E, p) - T^E \cdot (\partial V_A^*(T^E, p) / \partial T)_p] \cdot dp +$ $+ R \cdot T \cdot p \cdot M_A \cdot b_B \cdot (\partial \varphi(T, p, b_B) / \partial p)_{T, b_B} - p \cdot V_A^*(T, p) -$ $- R \cdot T^E \cdot p^E \cdot M_A \cdot b_B^E \cdot (\partial \varphi(T^E, p^E, b_B^E) / \partial p)_{T, b_B^E} + p^E \cdot V_A^*(T^E, p^E)$
$H_A(T, p, b_B) - H_A(T^E, p^E, b_B^E) = \int_{T^E}^T C_{p,A}^\ominus(T) \cdot dT +$ $+ R \cdot T^2 \cdot M_A \cdot b_B \cdot (\partial \varphi(T, p, b_B) / \partial T)_{p, b_B} + \int_{p^\ominus}^p [V_A^*(T, p) - T \cdot (\partial V_A^*(T, p) / \partial T)_p] \cdot dp -$ $- R \cdot (T^E)^2 \cdot M_A \cdot b_B^E \cdot (\partial \varphi(T^E, p^E, b_B^E) / \partial T)_{p, b_B^E} - \int_{p^\ominus}^{p^E} [V_A^*(T^E, p) - T^E \cdot (\partial V_A^*(T^E, p) / \partial T)_p] \cdot dp$
$S_A(T, p, b_B) - S_A(T^E, p^E, b_B^E) = \int_{T^E}^T C_{p,A}^\ominus(T) / T \cdot dT +$ $+ R \cdot M_A \cdot b_B \cdot \varphi(T, p, b_B) + R \cdot T \cdot M_A \cdot b_B \cdot (\partial \varphi(T, p, b_B) / \partial T)_{p, b_B} - \int_{p^\ominus}^p (\partial V_A^*(T, p) / \partial T)_p \cdot dp -$ $- R \cdot M_A \cdot b_B^E \cdot \varphi(T^E, p^E, b_B^E) - R \cdot T^E \cdot M_A \cdot b_B^E \cdot (\partial \varphi(T^E, p^E, b_B^E) / \partial T)_{p, b_B^E} + \int_{p^\ominus}^{p^E} (\partial V_A^*(T^E, p) / \partial T)_p \cdot dp$
$Ex_{A,c}(T, p, b_B, T^E, p^E, b_B^E) = \int_{T^E}^T C_{p,A}^\ominus(T) \cdot (1 - T^E/T) \cdot dT +$ $+ \int_{p^\ominus}^p [V_A^*(T, p) - (T - T^E) \cdot (\partial V_A^*(T, p) / \partial T)_p] \cdot dp - \int_{p^\ominus}^{p^E} V_A^*(T^E, p) \cdot dp -$ $- R \cdot T^E \cdot M_A \cdot [\varphi(T, p, b_B) \cdot b_B - \varphi(T^E, p^E, b_B^E) \cdot b_B^E] + R \cdot T \cdot (T - T^E) \cdot M_A \cdot b_B \cdot (\partial \varphi(T, p, b_B) / \partial T)_{p, b_B} -$ $- (p - p^E) \cdot [-R \cdot T \cdot M_A \cdot b_B \cdot (\partial \varphi(T, p, b_B) / \partial p)_{T, b_B} + V_A^*(T, p)]$
$Ex_{A,g}(T, p, b_B, T^E, p^E, b_B^E) = \int_{T^E}^T C_{p,A}^\ominus(T) \cdot (1 - T^E/T) \cdot dT +$ $+ \int_{p^\ominus}^p [V_A^*(T, p) - (T - T^E) \cdot (\partial V_A^*(T, p) / \partial T)_p] \cdot dp - \int_{p^\ominus}^{p^E} V_A^*(T^E, p) \cdot dp -$ $- R \cdot T^E \cdot M_A \cdot [\varphi(T, p, b_B) \cdot b_B - \varphi(T^E, p^E, b_B^E) \cdot b_B^E] +$ $+ R \cdot T \cdot (T - T^E) \cdot M_A \cdot b_B \cdot (\partial \varphi(T, p, b_B) / \partial T)_{p, b_B}$

Figura 5. Magnitudes molares parciales del disolvente en función del coeficiente osmótico.

Soluciones: magnitudes molares parciales del soluto en función del coeficiente de actividad.

$$\begin{aligned}
 V_B(T, p, b_B) &= R \cdot T \cdot \left(\partial \ln \gamma_B(T, p, b_B) / \partial p \right)_{T, b_B} + V_B^\infty(T, p) \\
 U_B(T, p, b_B) - U_B(T^E, p^E, b_B^E) &= \int_{T^E}^T C_{p,B}^\ominus(T) \cdot dT - p \cdot V_B^\infty(T, p) + p^E \cdot V_B^\infty(T^E, p^E) - \\
 &\quad - R \cdot T^2 \cdot \left(\partial \ln \gamma_B(T, p, b_B) / \partial T \right)_{p, b_B} + \int_{p^\ominus}^p \left[V_B^\infty(T, p) - T \cdot \left(\partial V_B^\infty(T, p) / \partial T \right)_p \right] \cdot dp + \\
 &\quad + R \cdot (T^E)^2 \cdot \left(\partial \ln \gamma_B(T^E, p^E, b_B^E) / \partial T \right)_{p, b_B} - \int_{p^\ominus}^{p^E} \left[V_B^\infty(T^E, p) - T^E \cdot \left(\partial V_B^\infty(T^E, p) / \partial T \right)_p \right] \cdot dp - \\
 &\quad - R \cdot T \cdot p \cdot \left(\partial \ln \gamma_B(T, p, b_B) / \partial p \right)_{T, b_B} + R \cdot T^E \cdot p^E \cdot \left(\partial \ln \gamma_B(T^E, p^E, b_B^E) / \partial p \right)_{T, b_B} \\
 H_B(T, p, b_B) - H_B(T^E, p^E, b_B^E) &= \int_{T^E}^T C_{p,B}^\ominus(T) \cdot dT - \\
 &\quad - R \cdot T^2 \cdot \left(\partial \ln \gamma_B(T, p, b_B) / \partial T \right)_{p, b_B} + \int_{p^\ominus}^p \left[V_B^\infty(T, p) - T \cdot \left(\partial V_B^\infty(T, p) / \partial T \right)_p \right] \cdot dp + \\
 &\quad + R \cdot (T^E)^2 \cdot \left(\partial \ln \gamma_B(T^E, p^E, b_B^E) / \partial T \right)_{p, b_B} - \int_{p^\ominus}^{p^E} \left[V_B^\infty(T^E, p) - T^E \cdot \left(\partial V_B^\infty(T^E, p) / \partial T \right)_p \right] \cdot dp \\
 S_B(T, p, b_B) - S_B(T^E, p^E, b_B^E) &= \int_{T^E}^T \frac{C_{p,B}^\ominus(T)}{T} \cdot dT - R \cdot \ln \left[\frac{\gamma_B(T, p, b_B) \cdot b_B}{\gamma_B(T^E, p^E, b_B^E) \cdot b_B^E} \right] - \\
 &\quad - R \cdot T \cdot \left(\partial \ln \gamma_B(T, p, b_B) / \partial T \right)_{p, b_B} - \int_{p^\ominus}^p \left(\partial V_B^\infty(T, p) / \partial T \right) \cdot dp + \\
 &\quad + R \cdot T^E \cdot \left(\partial \ln \gamma_B(T^E, p^E, b_B^E) / \partial T \right)_{p, b_B} + \int_{p^\ominus}^{p^E} \left(\partial V_B^\infty(T^E, p) / \partial T \right) \cdot dp \\
 Ex_{B,c}(T, p, b_B, T^E, p^E, b_B^E) &= \int_{T^E}^T C_{p,B}^\ominus(T) \cdot (1 - T^E/T) \cdot dT + \\
 &\quad + \int_{p^\ominus}^p \left[V_B^\infty(T, p) - (T - T^E) \cdot \left(\partial V_B^\infty(T, p) / \partial T \right)_p \right] \cdot dp - \int_{p^\ominus}^{p^E} V_B^\infty(T^E, p) \cdot dp + \\
 &\quad + R \cdot T^E \cdot \ln \left[\frac{\gamma_B(T, p, b_B) \cdot b_B}{\gamma_B(T^E, p^E, b_B^E) \cdot b_B^E} \right] - R \cdot T \cdot (T - T^E) \cdot \left(\frac{\partial \ln \gamma_B(T, p, b_B)}{\partial T} \right)_{p, b_B} - \\
 &\quad - (p - p^E) \cdot \left[R \cdot T \cdot \left(\partial \ln \gamma_B(T, p, b_B) / \partial p \right)_{T, b_B} + V_B^\infty(T, p) \right] \\
 Ex_{B,a}(T, p, b_B, T^E, p^E, b_B^E) &= \int_{T^E}^T C_{p,B}^\ominus(T) \cdot (1 - T^E/T) \cdot dT + \\
 &\quad + \int_{p^\ominus}^p \left[V_B^\infty(T, p) - (T - T^E) \cdot \left(\partial V_B^\infty(T, p) / \partial T \right)_p \right] \cdot dp - \int_{p^\ominus}^{p^E} V_B^\infty(T^E, p) \cdot dp + \\
 &\quad + R \cdot T^E \cdot \ln \left[\frac{\gamma_B(T, p, b_B) \cdot b_B}{\gamma_B(T^E, p^E, b_B^E) \cdot b_B^E} \right] - R \cdot T \cdot (T - T^E) \cdot \left(\frac{\partial \ln \gamma_B(T, p, b_B)}{\partial T} \right)_{p, b_B}
 \end{aligned}$$

Figura 6. Magnitudes molares parciales del soluto en función del coeficiente de actividad.

3 SELECCIÓN DE DRAW SOLUTIONS A ANALIZAR

Existen varios factores que pueden influenciar el resultado del proceso de ósmosis directa y, en general, están relacionados con las características de las draw solutions, las propiedades de la membrana y las condiciones de operación.

En este capítulo, se realiza un resumen del análisis expuesto por Sherwood Benavides y William A. Phillip [10] en el cual, el rendimiento de un módulo de FO se expresa en función de su capacidad de recuperar el agua de una solución de alimentación y de su capacidad para minimizar el paso de solutos. Estos parámetros de rendimiento quedan definidos a través de dos factores; el porcentaje de extracción del disolvente y la tasa de separación, respectivamente. Un modelo analítico cuantifica los efectos de las propiedades de la membrana (por ejemplo, selectividad) y de las condiciones de operación (por ejemplo, la relación entre caudales de extracción y alimentación) sobre estos dos factores.

En un módulo de FO, la diferencia de presión osmótica generada a través de una membrana semipermeable por una solución de extracción se utiliza para extraer el agua de una corriente de alimentación. Después, la solución de extracción diluida se envía a otro subsistema del proceso que produce agua dulce y reconcentra la solución de extracción de modo que, la solución extractora puede ser reciclada.

El éxito del proceso depende, por una parte, del diseño de la membrana, que debe ser estable tanto mecánicamente como químicamente, con alta permeabilidad al agua, alto rechazo al soluto y sin soporte poroso con el fin de poder disminuir la polarización interna, y, por otra parte, la investigación debe fijarse en nuevas soluciones extractoras capaces de generar elevadas presiones osmóticas, que requieran un consumo energético mínimo para su regeneración y reconcentración, fácilmente separables del agua, con nula toxicidad y químicamente no reactiva con la membrana.

3.1. Prueba del modelo

Una serie de experimentos a escala de laboratorio se llevaron a cabo para probar la capacidad del modelo de análisis para predecir el porcentaje de extracción del disolvente, R , y la tasa de separación de soluto, S .

En estos experimentos, llevados a cabo en una célula de FO estándar, especies iónicas y no iónicas son usadas como solución de alimentación y de extracción. De los 4 pares de soluto estudiados, 3 muestran una buena concordancia entre el modelo y los resultados experimentales obtenidos, tal y como se puede apreciar en la Figura 6.

Podemos observar cómo en los experimentos en los que se utilizó KCl-NaCl, para la solución extractora, el factor de separación experimental presenta una desviación respecto al teórico obtenido. Esto posiblemente se deba a las interacciones electrostáticas entre solutos y a otros efectos de difusión entre cationes y aniones que tienen lugar durante el proceso. Además, el modelo se utiliza para cuantificar la selectividad de la membrana necesaria para lograr el rechazo adecuado al soluto de alimentación en aplicaciones de desalinización.

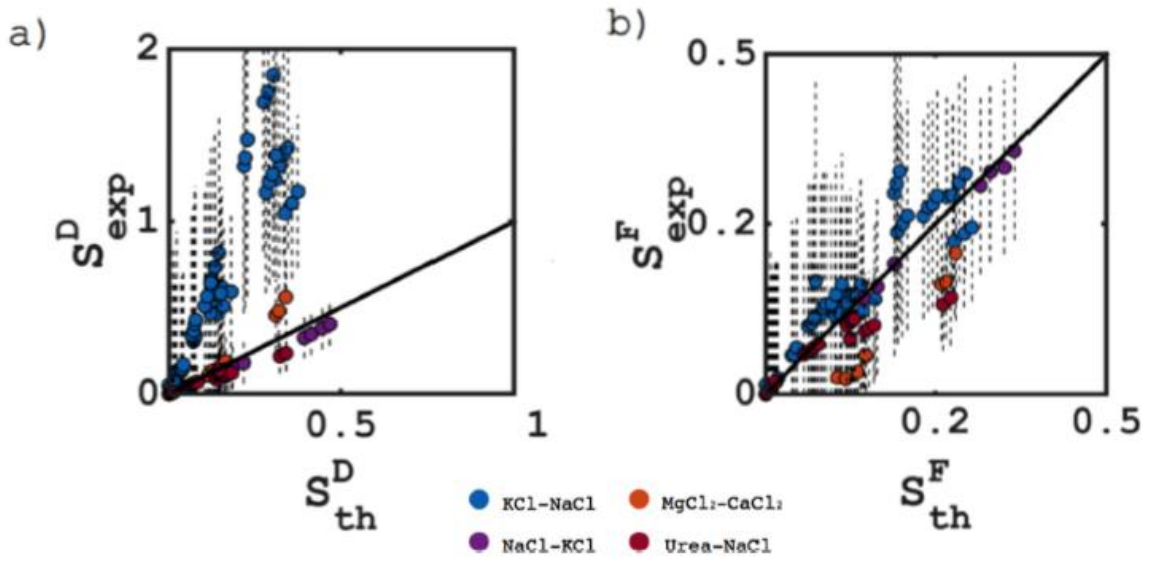


Figura 7. Comparación de los resultados experimentales y las predicciones del modelo para (a) factor de separación de la solución extractora y (b) factor de separación de la solución de alimentación, para una recuperación $R=0.5$.

En la siguiente figura se muestra la variación del rechazo al soluto en función de la selectividad de la membrana para un valor de concentración en la solución extractora y de alimentación constante:

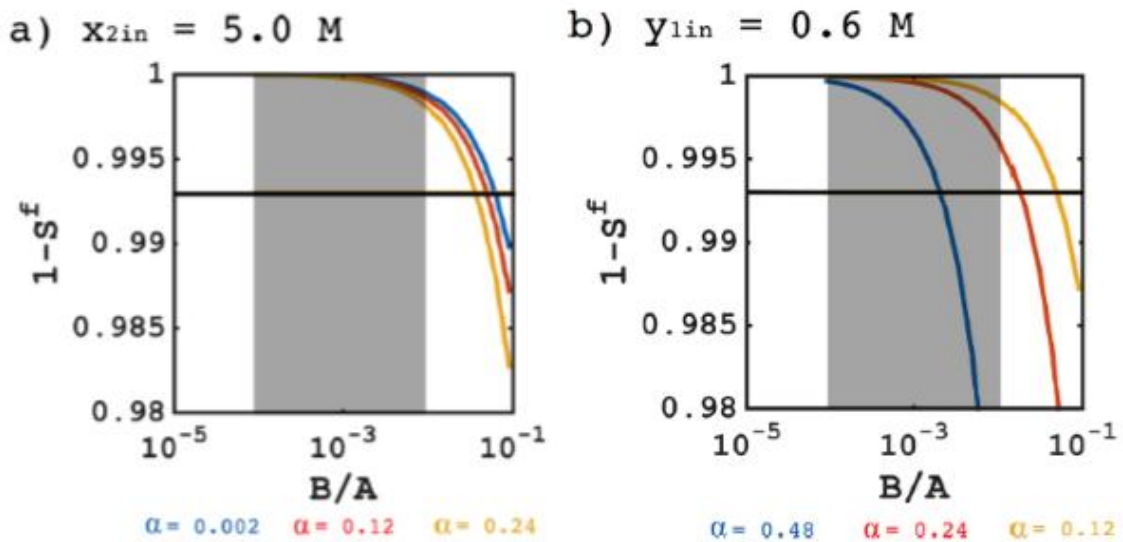


Figura 8. Variación del rechazo al soluto para una concentración dada en (a) en la solución extractora y (b) solución de alimentación

La línea horizontal corresponde a un rechazo del 99,3%. Este valor corresponde al valor necesario de rechazo para la desalinización de agua de mar por ósmosis inversa para producir un permeado de calidad aceptable en un solo paso. La región sombreada indica la selectividad de la membrana donde α es la relación de las concentraciones de entrada.

Se puede observar cómo, para una relación de concentraciones de entrada, α , dado, la disminución de la concentración de entrada de la corriente extractora tiene mayor impacto perjudicial sobre el rechazo de la solución alimentación que aumentar la concentración de entrada de la corriente de alimentación. Esto se puede atribuir a la disminución de la presión osmótica que resulta de la disminución de la concentración de solución extractora. Esta reducción de la fuerza motriz para la penetración del agua hace que se requiera más área de la membrana para lograr la recuperación deseada $R=50\%$.

Por lo tanto, el desarrollo de membranas selectivas es la forma más directa para mitigar este efecto y permitir un rango mayor de concentraciones de la solución de extracción manteniendo al mismo tiempo niveles manejables de fugas de la solución de alimentación.

La relación de las concentraciones de entrada, α , y la relación de flujo, β , son dos parámetros de funcionamiento que se pueden ajustar en un intento de maximizar el intercambio de agua y reducir al mínimo las fugas a través de la membrana.

En la siguiente figura se muestra la variación del rechazo de la solución extractora y de la de alimentación en función de β , para un valor de $R=0.5$ y un caudal de alimentación constante:

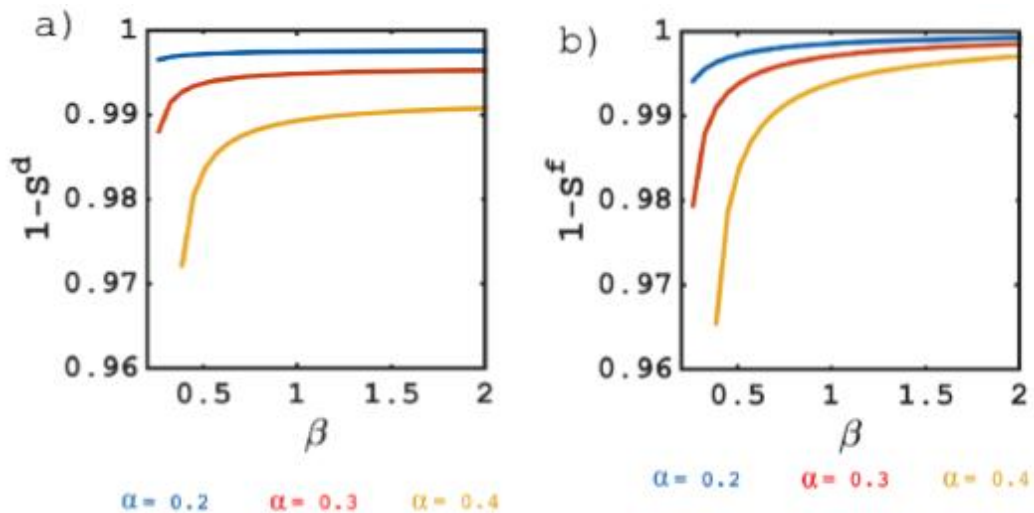


Figura 9. Variación del rechazo al soluto para (a) solución extractora y para (b) solución de alimentación en función de la relación de flujo, β .

Podemos observar cómo, a partir de cierto valor de β , conforme aumenta éste, aumenta el rechazo de la solución de alimentación. Esto se debe a que el volumen de la solución de extracción es mayor, diluyéndose menos por el agua que penetra a través de la membrana. Menos dilución de la solución de extracción ayuda a sostener una mayor fuerza motriz para la penetración del agua, lo que demuestra el rechazo de soluto. Sin embargo, nuevos aumentos de β no conducen a grandes aumentos en el rechazo del soluto porque la selectividad de la membrana comienza a dominar el rechazo de soluto.

3.2. Conclusiones:

En este estudio, se describe el rendimiento de un módulo de FO en términos de unos parámetros de operación como las concentraciones de entrada y los caudales de las corrientes de alimentación y extracción, y de las propiedades de la membrana, como la permeabilidad de disolvente y soluto. La teoría fue comprobada realizando una serie de experimentos que confirmaron la validez de las ecuaciones y reveló una deficiencia del modelo, donde las interacciones electrostáticas deben ser consideradas.

Este análisis reveló que la selectividad de la membrana controla el grado de las fugas de soluto. Por lo tanto, el desarrollo de membranas más selectivas ayudará a la mejora del proceso mediante el aumento del rechazo de soluto.

La solución pasa por encontrar un valor óptimo de la relación de flujo, β , a partir del cual las ganancias en el rechazo de soluto son poco considerables de manera que el coste general del proceso sea mínimo.

Podemos observar cómo en los experimentos en los que se utilizó KCl y NaCl como solución extractora, los resultados obtenidos son próximos al teórico calculado, por lo que centraremos nuestro proyecto en el estudio de estas sales. Además, realizaremos un estudio del comportamiento de otras soluciones extractoras analizadas en este capítulo como son el $MgCl_2$ y el $CaCl_2$.

4 CÁLCULO DEL COEFICIENTE OSMÓTICO Y ACTIVIDAD DEL SOLUTO

En muchos procesos industriales, las soluciones electrolíticas juegan un papel muy importante. La predicción de las propiedades termodinámicas resulta fundamental y como muestra de ello, muchos modelos empíricos, como el modelo de Pitzer, han sido desarrollados durante el siglo pasado.

En 1973, Pitzer formuló su modelo termodinámico, utilizando la ley de Debye-Hückel extendida y adicionando una serie de coeficientes en la concentración del electrolito, para representar las interacciones de corta y media distancia. Este sistema de ecuaciones es capaz de predecir propiedades de electrolitos en solución en un intervalo de altas concentraciones (hasta 4 o 6 mol/kg de disolvente).

4.1. Modelo de dos parámetros

Xinlei Ge y Xidong Wang [4] proponen un modelo, basado en el modelo de Pitzer, en el que las propiedades termodinámicas de las soluciones acuosas pueden ser correlacionadas en un rango de temperaturas a partir de dos parámetros. Estos parámetros son el parámetro de máxima aproximación b , y el parámetro de solvatación S y representan la interacción que se produce entre iones e iones-moléculas, respectivamente.

A partir de estos parámetros, se puede calcular el coeficiente de actividad y el coeficiente osmótico de la solución según las siguientes ecuaciones:

- Coeficiente de actividad: expresado en función de dos términos que representan la interacción de larga distancia (ión-ión) y corta distancia (ión-molécula):

$$\ln \gamma_{\pm} = \ln \gamma_{\pm}^{PDH} + \ln \gamma_{\pm}^{SV}$$

Donde:

$$\ln \gamma_{\pm}^{PDH} = -|z_+ z_-| \cdot A \left[\frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right]$$

$$\ln \gamma_{\pm}^{SV} = \frac{S}{T \cdot (v_+ + v_-)} \cdot I^{2n}$$

Expresados en función de:

- Carga de los iones, z_+ , z_- .
- Constante de Debye-Hückel, A:

$$A = \frac{1}{3} (2 \cdot \pi \cdot N_A \cdot d_w)^{1/2} \cdot \left(\frac{e^2}{D \cdot k \cdot T} \right)^{3/2}$$

Siendo:

- N_A : Número de Avogadro.
- d_w : densidad del agua.
- e : carga del electrón.
- D : Constante dieléctrica del solvente.
- k : Constante de Boltzmann.
- Fuerza iónica, I (mol/kg disolvente), expresada en función de la molalidad del soluto, b_B :

$$I = \frac{1}{2} \cdot [v_+ \cdot (z_+)^2 + v_- \cdot (z_-)^2] \cdot b_B$$

- Parámetro de máxima aproximación, b :

$$b(T/K) = b_0 + b_1 \cdot (\Delta T/K) + b_2 \cdot (\Delta T/K)^2 + b_3 \cdot (\Delta T/K)^3 + b_4 \cdot (\Delta T/K)^4$$

- Parámetro de solvatación, S :

$$S(T/K) = S_0 + S_1 \cdot (\Delta T/K) + S_2 \cdot (\Delta T/K)^2 + S_3 \cdot (\Delta T/K)^3 + S_4 \cdot (\Delta T/K)^4$$

- Coeficientes estequiométricos, v_+ , v_- .
- Parámetro de distancia, n (constante): $n = 0.645$

- Coeficiente osmótico:

$$\phi = 1 - |z_+ z_-| \cdot A \cdot \frac{1}{1 + bI^{1/2}} + \frac{S}{T \cdot (v_+ + v_-)} \cdot \frac{2n}{2n + 1} \cdot I^{2n}$$

A continuación, se muestra el valor de los parámetros b y S de los solutos a estudiar a diferentes temperaturas.

NaCl			
T (K)	Mmáx (mol/kg)	b	S
273,15	6	2,7351	31,9156
298,15	6	3,4933	37,2231
323,15	6	3,9455	40,3212
348,15	6	4,1673	41,5132
373,15	6	4,2989	41,054
398,15	6	4,6409	43,8045
423,15	6	4,3478	35,9084
448,15	6	4,2622	31,4942
473,15	6	4,0767	26,0093

Tabla 1. Parámetros b y S para NaCl.

KCl			
T (K)	Mmáx (mol/kg)	b	S
273,15	4	2,6809	2,5679
283,15	4	2,4142	7,8086
293,15	4	2,5439	9,557
298,15	4	2,7588	7,1139
303,15	4,286	0,8534	28,0495
313,15	4,286	1,1532	31,70917
323,15	4,286	1,4285	29,0971
333,15	4,286	1,3714	33,1968
343,15	4,286	1,0195	42,178

Tabla 2. Parámetros b y S para KCl.

$MgCl_2$			
T(K)	Mmáx (mol/kg)	b	S
273,15	4	3,5408	109,715
298,15	4	3,5159	110,9725

Tabla 3. Parámetro b y S para $MgCl_2$.

$CaCl_2$			
T(K)	Mmáx (mol/kg)	b	S
303,15	6,019	11,1224	76,3032
313,15	6,019	26,045	73,2034

Tabla 4. Parámetros b y S para $CaCl_2$.

4.1.1 Coeficiente osmótico y de actividad de KCl

En este apartado se calculan los coeficientes osmótico y de actividad para la solución acuosa de KCl. Además, se hará una comparativa de los resultados obtenidos por nuestro método de los dos parámetros (superíndice 1) con los resultados obtenidos experimentalmente (superíndice 2). [4]

283.15 K

KCl				
m (mol/kg)	ϕ^1	γ^1	ϕ^2	γ^2
0,1	0,9323	0.7819	0,9355	0.7806
0,2	0,9193	0.7331	0.9095	0.7102
0,3	0.912	0.7033	0.9035	0.6730
0,4	0.9073	0.682	0.9008	0.6474
0,5	0.9039	0.6656	0.8981	0.6278
0,6	0.9015	0.6522	0.8945	0.6117

Tabla 5. Coeficiente osmótico y de actividad de soluciones de KCl a 283.15 K.

288.15 K

KCl				
m (mol/kg)	ϕ^1	γ^1	ϕ^2	γ^2
0,1	0.9331	0.7835	0.9259	0.7679
0,2	0.9205	0.7353	0.9193	0.7134
0,3	0.9135	0.7061	0.9013	0.6809
0,4	0.909	0.6852	0.8966	0.6582

Tabla 6. Coeficiente osmótico y de actividad de soluciones de KCl a 288.15 K.

293.15 K

KCl				
m (mol/kg)	ϕ^1	γ^1	ϕ^2	γ^2
0,1	0.9324	0.7809	0.9284	0.773
0,2	0.9199	0.7327	0.9156	0.7229
0,3	0.9131	0.7035	0.9041	0.6887
0,4	0.9087	0.6826	0.8964	0.6642
0,5	0.9057	0.6666	0.8931	0.6468
0,6	0.9035	0.6537	0.8944	0.6352

Tabla 7. Coeficiente osmótico y de actividad de soluciones de KCl a 293.15 K.

298.15 K

KCl				
m (mol/kg)	ϕ^1	γ^1	ϕ^2	γ^2
0,1	0.9342	0.7839	0.927	0.7681
0,2	0.9225	0.9372	0.9137	0.7172
0,3	0.9161	0.7088	0.9055	0.6857
0,4	0.9119	0.6886	0.9005	0.6636
0,5	0.909	0.673	0.8986	0.6476
0,6	0.9069	0.6604	0.8996	0.6363

Tabla 8. Coeficiente osmótico y de actividad de soluciones de KCl a 298.15 K.

303.15 K

KCl				
m (mol/kg)	ϕ^1	γ^1	ϕ^2	γ^2
0,1	0.903	0,7283	0.9211	0.7671
0,2	0.8754	0,6563	0.9095	0.7150
0,3	0.8581	0,6111	0.9012	0.6821
0,4	0.8458	0,6	0.8962	0.6594
0,5	0.8365	0,6	0.8945	0.6434
0,6	0.8293	0,6	0.890	0,6323

Tabla 9. Coeficiente osmótico y de actividad de soluciones de KCl a 303.15 K.

Los coeficientes osmótico y de actividad de soluciones acuosas obtenidos en este trabajo se representan en función de la concentración en las siguientes figuras.

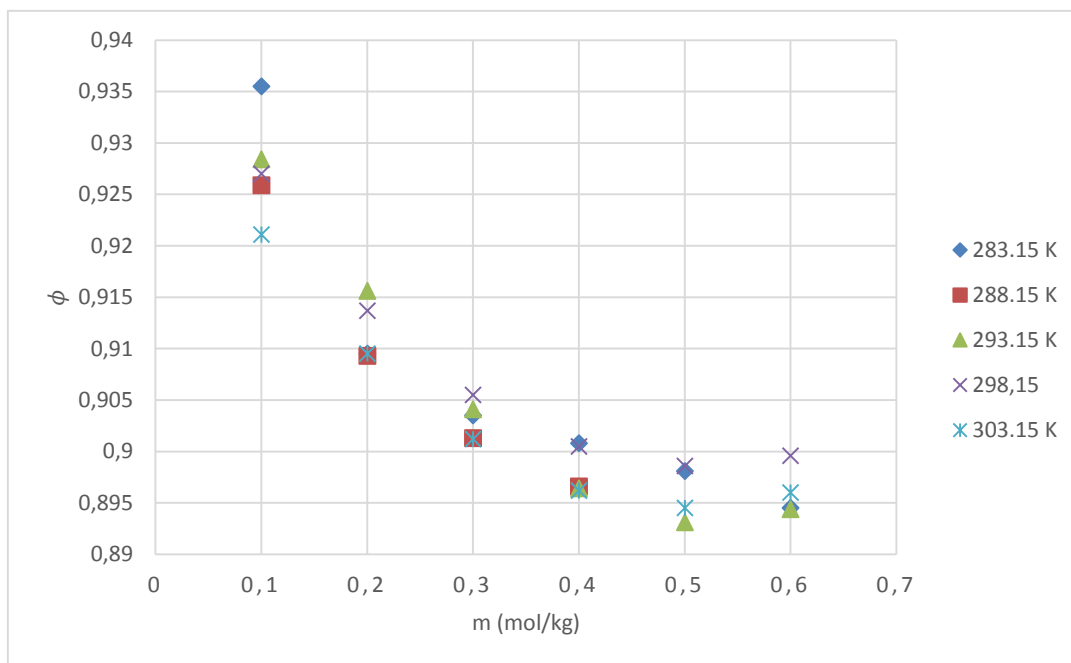


Figura 10. Variación del coeficiente osmótico de soluciones de KCl con la concentración a diferentes temperaturas.

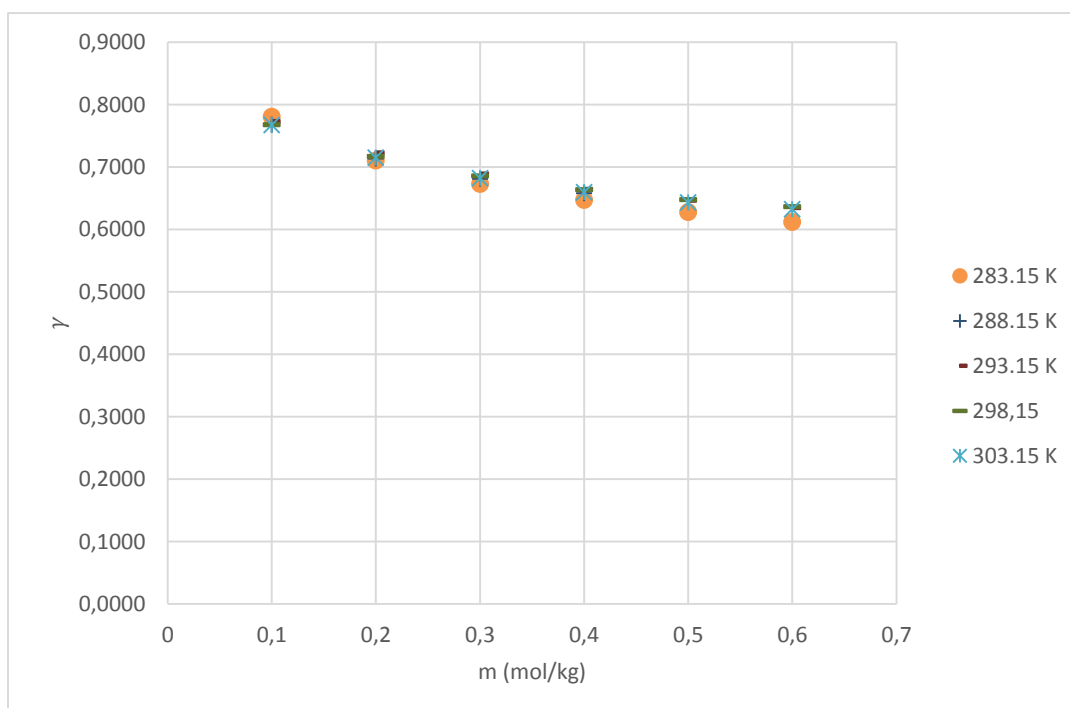


Figura 11. Variación del coeficiente de actividad de soluciones de KCl con la concentración a diferentes temperaturas.

4.1.2 Coeficiente osmótico y de actividad de NaCl

Se realizará el mismo procedimiento que en el apartado anterior para soluciones acuosas de NaCl. El superíndice 1 muestra los resultados obtenidos por el modelo de los dos parámetros, siendo comparado con los resultados experimentales (superíndice 2).

283.15 K

NaCl				
m (mol/kg)	ϕ^1	γ^1	ϕ^2	γ^2
0,1	0,9385	0,7915	0,9323	-
0,2	0,9299	0,7496	0,9225	-
0,3	0,9266	0,7256	0,9185	-
0,4	0,9255	0,7096	0,9172	-
0,5	0,9258	0,6981	0,9169	-
0,6	0,927	0,6896	0,91785	-

Tabla 10. Coeficiente osmótico y de actividad de soluciones de NaCl a 283.15 K.

288.15 K

NaCl				
m (mol/kg)	ϕ^1	γ^1	ϕ^2	γ^2
0,1	0,94	0,7945	0,9333	-
0,2	0,9321	0,7539	0,9252	-
0,3	0,9291	0,7308	0,91968	-
0,4	0,9284	0,7154	0,91856	-

Tabla 11. Coeficiente osmótico y de actividad de soluciones de NaCl a 288.15 K

293.15 K

NaCl				
m (mol/kg)	ϕ^1	γ^1	ϕ^2	γ^2
0,1	0,9426	0,7997	0,9323	-
0,2	0,9356	0,7612	0,9237	-
0,3	0,9332	0,7394	0,9203	-
0,4	0,9329	0,7251	0,91984	-
0,5	0,9338	0,715	0,9206	-
0,6	0,9355	0,7077	0,9223	-

Tabla 12. Coeficiente osmótico y de actividad de soluciones de NaCl a 293.15 K.

298.15 K

NaCl				
m (mol/kg)	ϕ^1	γ^1	ϕ^2	γ^2
0,1	0,943	0,8006	0,9319	-
0,2	0,9361	0,7623	0,9237	-
0,3	0,9338	0,7408	0,92078	-
0,4	0,9336	0,7266	0,92056	-
0,5	0,9346	0,7167	0,9218	-
0,6	0,9364	0,7095	0,924	-

Tabla 13. Coeficiente osmótico y de actividad de soluciones de NaCl a 298.15 K.

303.15 K

NaCl				
m (mol/kg)	ϕ^1	γ^1	ϕ^2	γ^2
0,1	0,9437	0,802	-	-
0,2	0,9371	0,7643	-	-
0,3	0,935	0,7431	-	-
0,4	0,9349	0,7293	-	-
0,5	0,9359	0,7196	-	-
0,6	0,9378	0,7126	-	-

Tabla 14. Coeficiente osmótico y de actividad de soluciones de NaCl a 303.15 K.

La representación de los resultados obtenidos se muestra en las siguientes figuras:

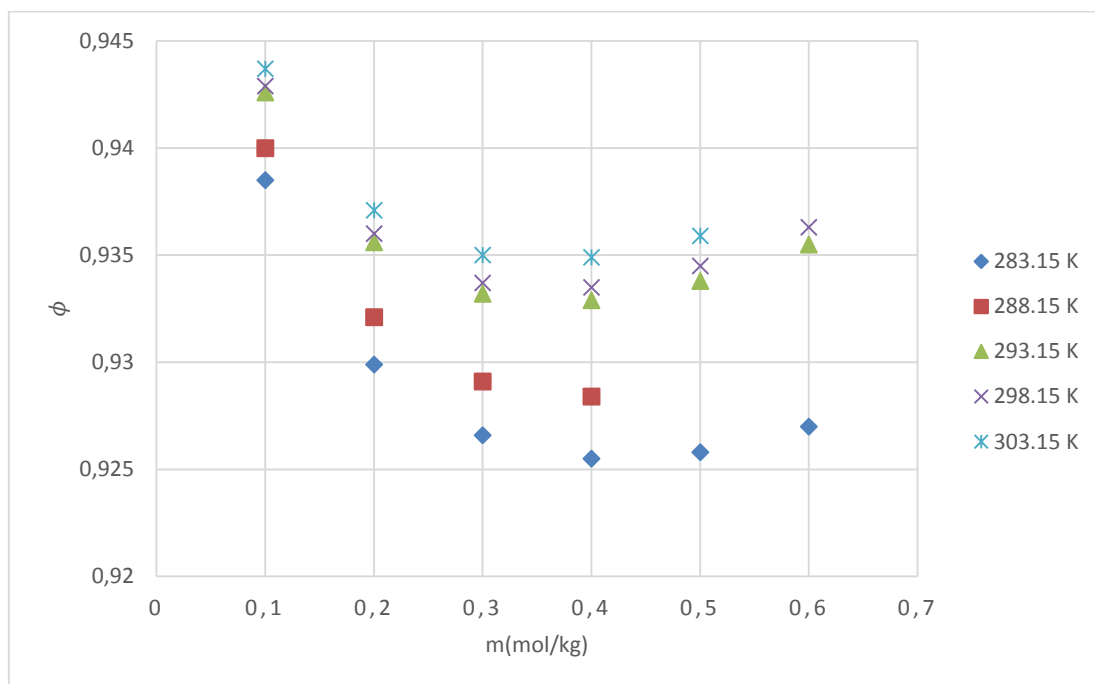


Figura 12. Variación del coeficiente osmótico de soluciones de NaCl con la concentración a diferentes temperaturas.

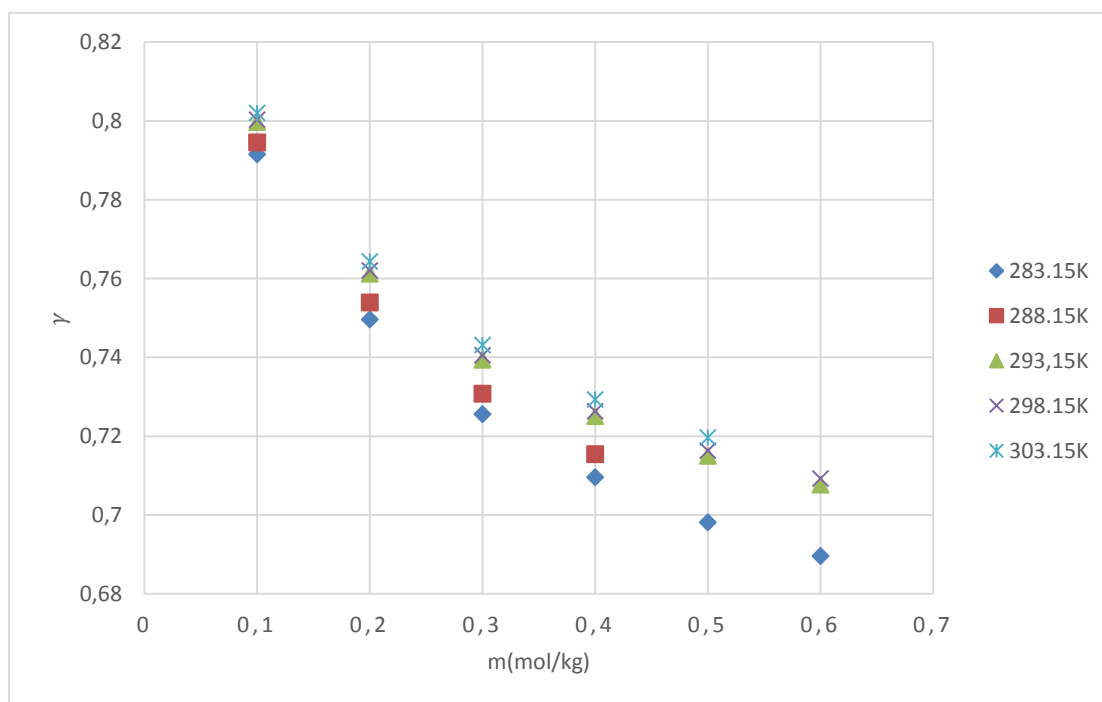


Figura 13. Variación del coeficiente de actividad de soluciones de NaCl con la concentración a diferentes temperaturas.

4.1.3 Valoración de los resultados obtenidos

Como se dijo al inicio de este capítulo, una de las ventajas del modelo de Pitzer es la posibilidad de predecir las propiedades termodinámicas de las soluciones acuosas a altos niveles de concentración. Sin embargo, las pocas referencias existentes sobre sistemas que trabajen con soluciones a diferentes temperaturas y altas concentraciones, limita la capacidad del modelo de los dos parámetros para ser contrastado. Es por esto por lo que no se ha analizado la evolución del coeficiente osmótico y de actividad para los otros solutos ($MgCl_2$ y $CaCl_2$).

Sin embargo, encontramos otros trabajos, también basados en Pitzer, que sí estudian el comportamiento a altas concentraciones para una temperatura fija (298.15 K) y que pueden servir como indicativo de que el modelo de este trabajo es válido. Es el caso del utilizado en [8], cuyos resultados podemos comparar en las siguientes figuras.

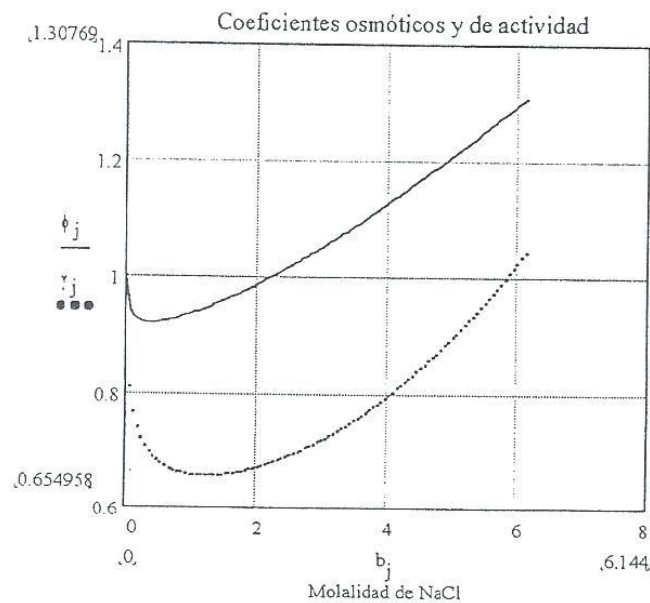


Figura 14. Variación del coeficiente osmótico y de actividad para solución de NaCl a 298.15K [8]

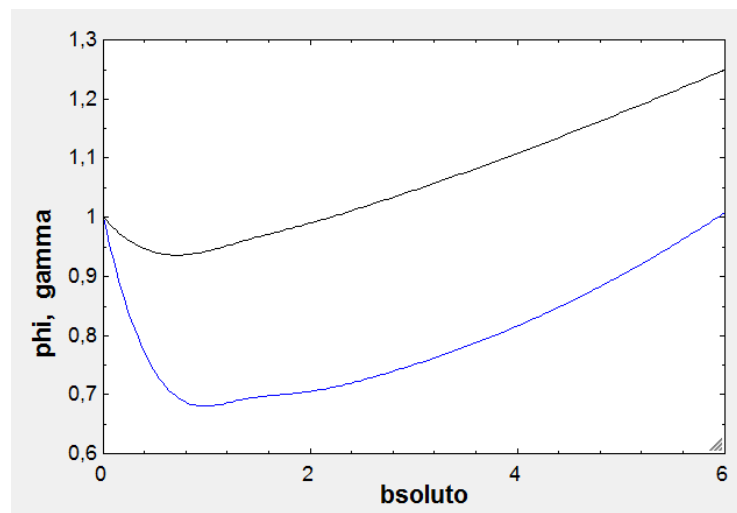


Figura 15. Variación del coeficiente osmótico y de actividad para solución de NaCl a 298.15K (Modelo de dos parámetros).

5 ENERGÍA MÍNIMA DE SEPARACIÓN DE LA DRAW SOLUTION

El objetivo de este capítulo será estudiar la energía mínima necesaria para la extracción del disolvente puro de una solución. Conseguir que la energía de separación de la solución sea lo menor posible será fundamental para hacer de la ósmosis directa una tecnología útil frente a la tecnología actual.

Para que se produzca dicha extracción de disolvente, el sistema debe interactuar con, al menos, dos reservorios de energía, uno de los cuales consideraremos que es el ambiente, con el que intercambia calor y trabajo, y el otro reservorio, que consideraremos de trabajo, pudiendo ser también de calor a una temperatura distinta a la del ambiente, o una combinación de ambos. [8]

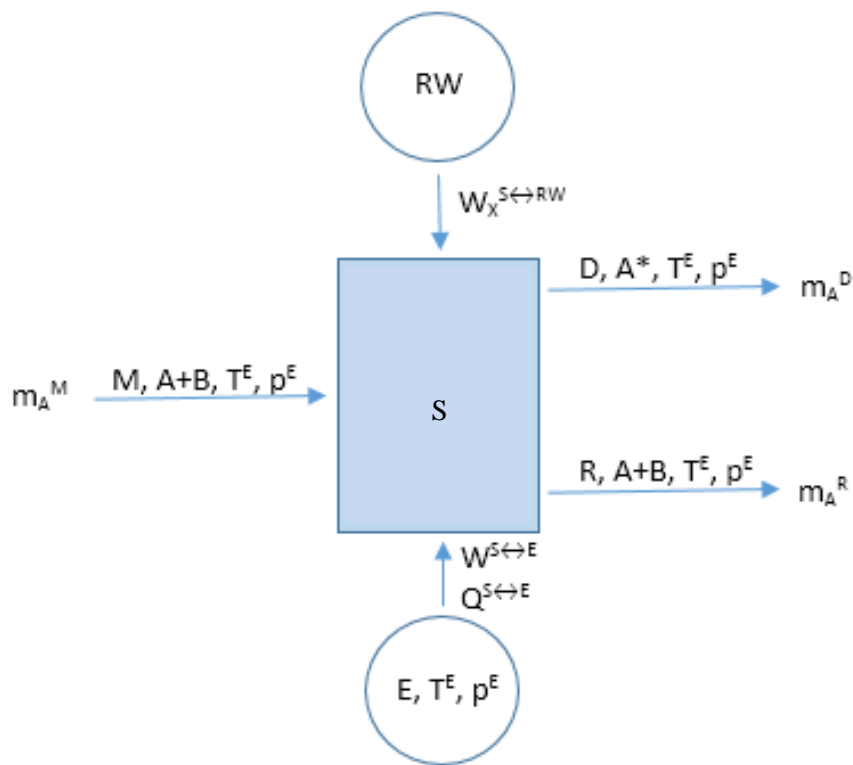


Figura 16. Corrientes e interacciones que intervienen en la extracción del disolvente.

Donde:

- A: disolvente.
- B: soluto.
- M: corriente de solución de alimentación.
- D: corriente de destilado.
- R: corriente de solución de rechazo.
- m_A^M : masa de disolvente A en la solución de alimentación M.
- m_A^D : masa de disolvente A en la corriente de destilado D.
- m_A^R : masa de disolvente A en la solución de rechazo R.

La interacción ambiental mecánica (WS↔E) se debe exclusivamente a la diferencia de volumen del destilado D más el rechazo R, menos el volumen de la alimentación M. La incidencia ambiental térmica (QS↔E) se debe tanto al funcionamiento del equipo como a la interacción del destilado D y el rechazo R con el ambiente para alcanzar su temperatura.

La máquina S está definida por su rendimiento exergético, η_x , y por su razón de conversión, r , definida como el cociente entre la masa de disolvente destilado m_A^D , y la masa de disolvente en la alimentación m_A^M .

Las magnitudes materiales está relacionadas por dos ecuaciones de conservación y por la razón de conversión, donde las tres magnitudes incógnita (m_A^M , m_A^R , b_B^R) se calculan a partir de las dos magnitudes dato (m_A^D y la molalidad de la corriente de alimentación, b_B^M) y de r . Los balances quedarían:

$$r = m_A^D / m_A^M$$

$$m_A^R = m_A^D \cdot (1 - r) / r$$

$$I^{DSc} = I^{DSd} / (1 - r)$$

La expresión del trabajo mínimo de separación para la extracción de una masa de disolvente puro m_A^D , a una determinada temperatura T y presión p, con una conversión r, a partir de una Draw Solution con estado inicial DSd es:

$$\Delta_{des}G(T, p, m_A^D, I^{DSd}, r \leq r^{sat}) = m_A^D \cdot R \cdot T \cdot \frac{2 \cdot (v_+ + v_-) \cdot I^{DSd}}{r \cdot [v_+ \cdot (z_+)^2 + v_- \cdot (z_-)^2]} \cdot \int_{I^{DSd}}^{I^{DSc}} \frac{\phi(T, p, I)}{I} \cdot dI$$

Donde la fuerza iónica se expresa en función de la molalidad del soluto b_B :

$$I = \frac{1}{2} \cdot [v_+ \cdot (z_+)^2 + v_- \cdot (z_-)^2] \cdot b_B$$

Particularizando estas expresiones para los diferentes solutos obtenemos la energía de separación de la DS:

· Solutos 1:1 (Ejemplo: $Na^+ + Cl^- = NaCl$):

$$\begin{aligned}v_+ &= 1 \\v_- &= 1 \\z_+ &= 1 \\z_- &= -1\end{aligned}$$

· Solutos 2:1 (Ejemplo: $Mg^{2+} + 2Cl^- = MgCl_2$):

$$\begin{aligned}v_+ &= 1 \\v_- &= 2 \\z_+ &= 2 \\z_- &= -1\end{aligned}$$

5.1. Incremento de desalación de la función de Gibbs para soluciones de NaCl

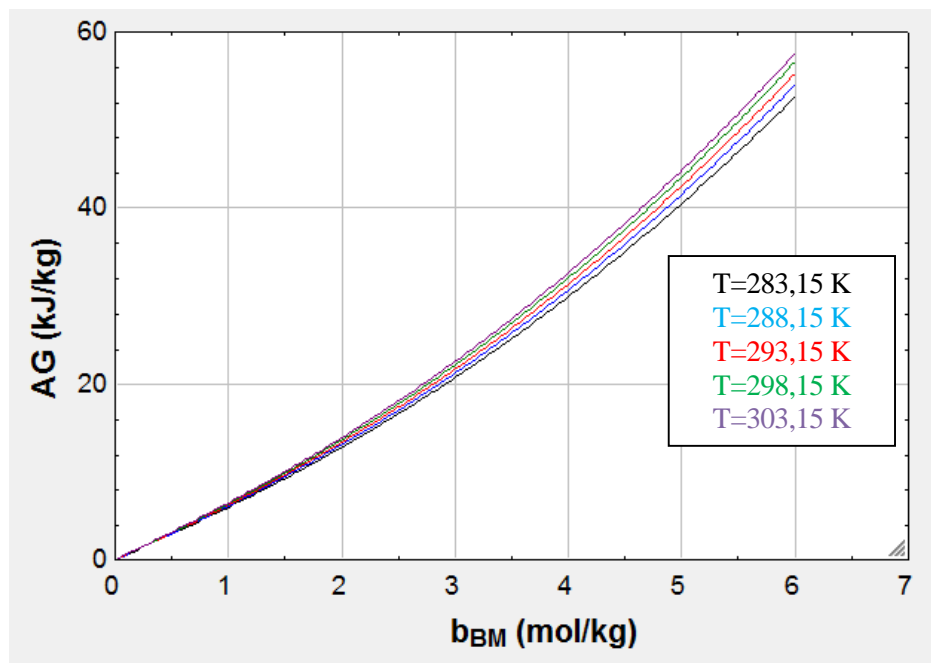


Figura 17. Incremento de la desalación de la función de Gibbs en función de la concentración de soluciones de NaCl a diferentes temperaturas.

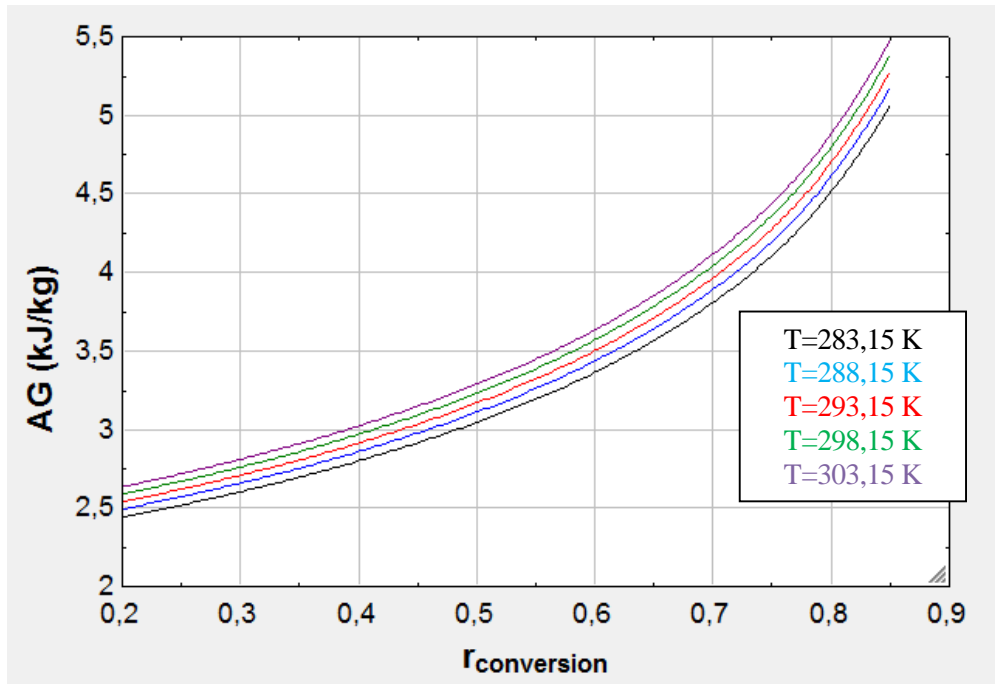


Figura 18. Incremento de la desalación de la función de Gibbs en función de la conversión r de soluciones de NaCl a diferentes temperaturas.

5.2. Incremento de desalación de la función de Gibbs para soluciones de KCl

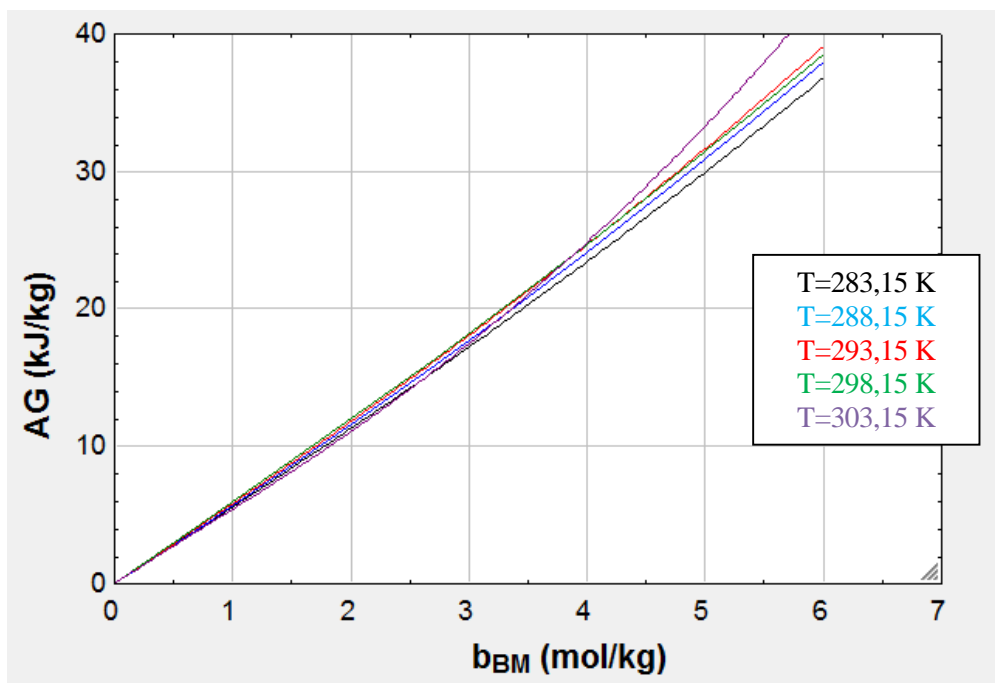


Figura 19. Incremento de la desalación de la función de Gibbs en función de la concentración de soluciones de KCl a diferentes temperaturas.

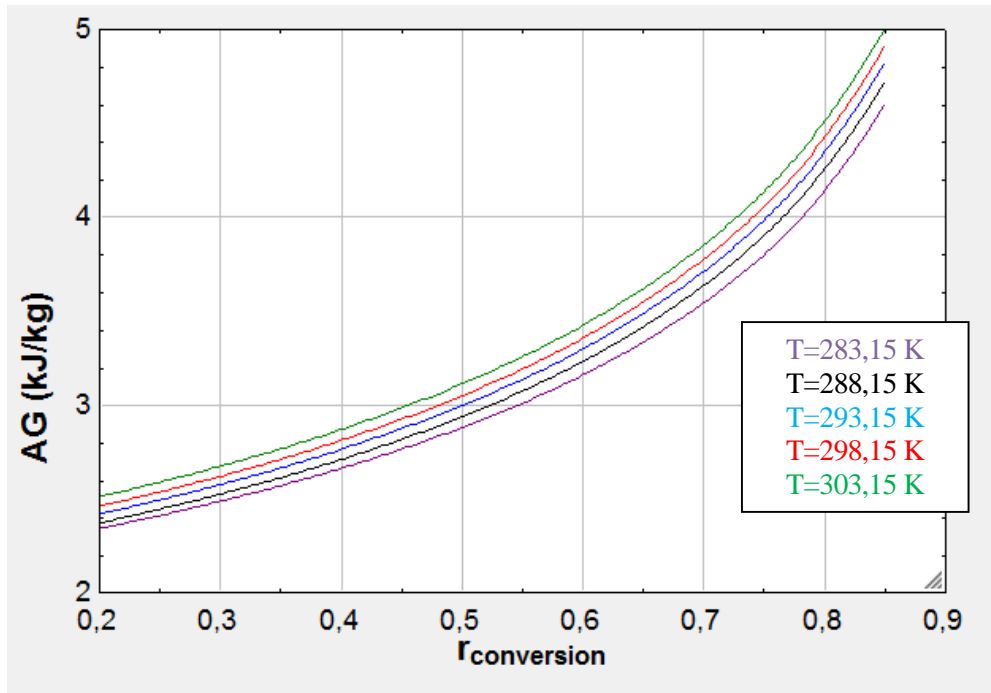


Figura 20. Incremento de la desalación de la función de Gibbs en función de la conversión r de soluciones de KCl a diferentes temperaturas.

5.3. Incremento de desalación de la función de Gibbs para soluciones de $MgCl_2$

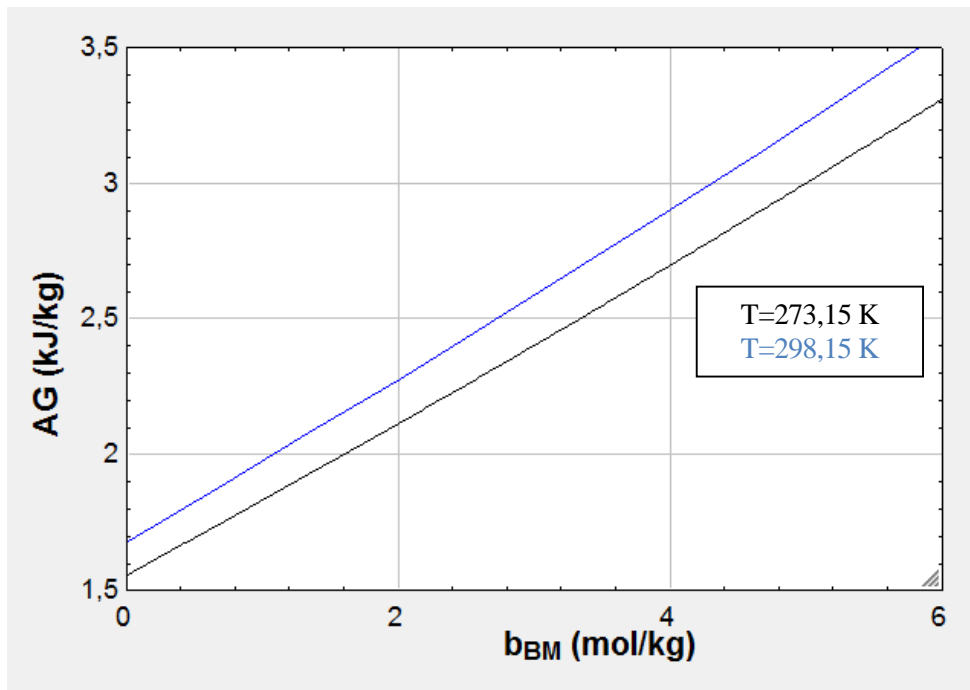


Figura 21. Incremento de la desalación de la función de Gibbs en función de la concentración de soluciones de $MgCl_2$ a diferentes temperaturas.

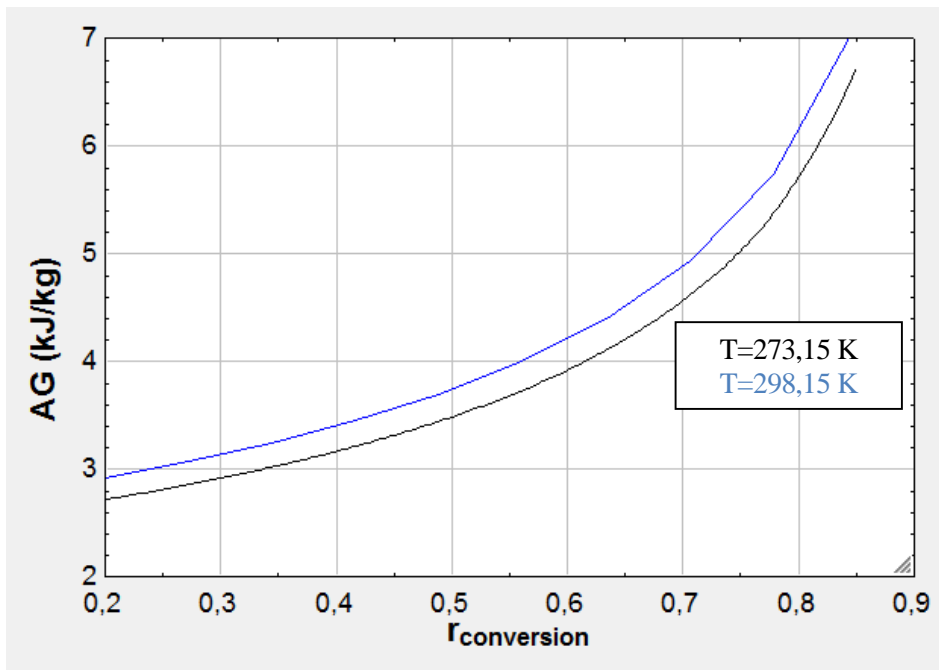


Figura 22. Incremento de la desalación de la función de Gibbs en función de la conversión r de soluciones de MgCl_2 a diferentes temperaturas.

5.4. Incremento de desalación de la función de Gibbs para soluciones de CaCl_2

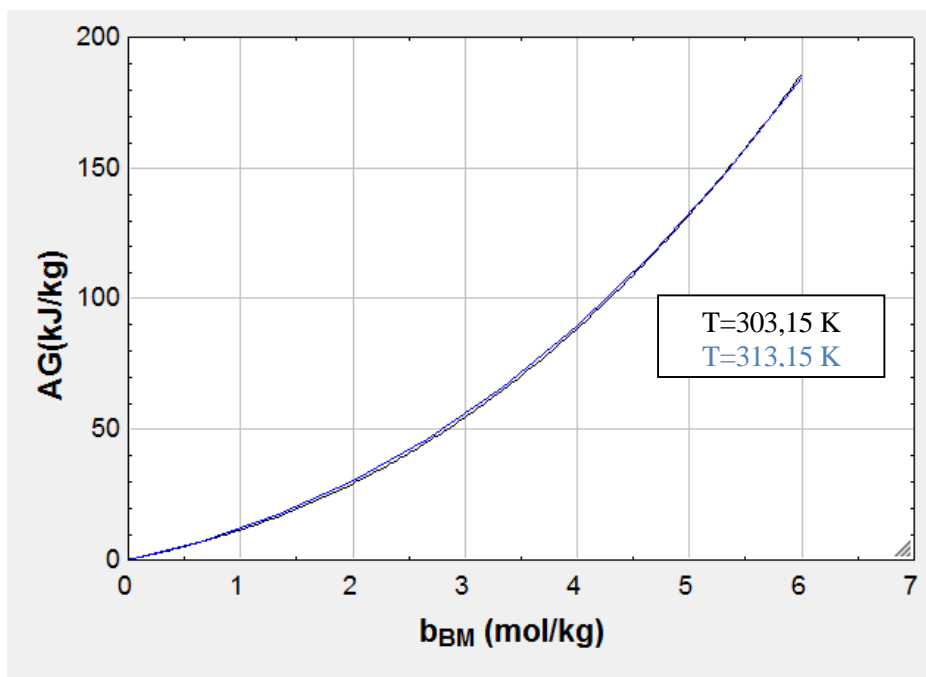


Figura 23. Incremento de la desalación de la función de Gibbs en función de la concentración de soluciones de CaCl_2 a diferentes temperaturas.

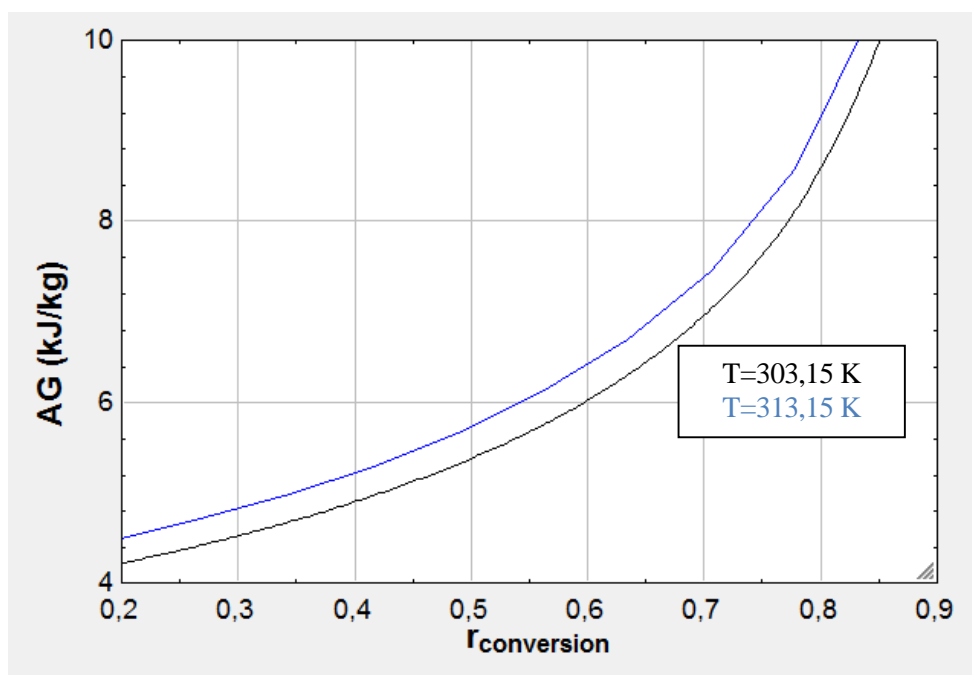


Figura 24. Incremento de la desalación de la función de Gibbs en función de la conversión r de soluciones de CaCl_2 a diferentes temperaturas.

5.5. Interpretación de los resultados obtenidos

A la vista de los resultados obtenidos, podemos observar la tendencia a aumentar de la energía de separación de la solución conforme lo hace la razón de conversión y su concentración. Esto se cumple tanto para todos los solutos estudiados.

En cuanto a la influencia de la temperatura, tal y como se muestra en las gráficas, cuanto mayor es ésta, mayor es el valor de la energía mínima de separación.

6 CARACTERIZACIÓN TERMODINÁMICA DE LA ÓSMOSIS DIRECTA

Como se ha visto anteriormente, en el proceso de desalación de agua de mar a partir de una solución extractora existen dos etapas; en la primera etapa (equipo1) se produce la dilución de la draw solution, y en la segunda (equipo2) se produce la separación del agua pura de la draw solution diluida.

En la primera parte de este capítulo se calculará el límite termodinámico de la desalación del agua de mar. Posteriormente, se realizará un análisis termodinámico de cada uno de los equipos que intervienen en el proceso de desalación con el objetivo de encontrar las condiciones de operación óptimas que hacen de una tecnología en desarrollo (Forward Osmosis) una alternativa viable a los métodos convencionales de desalación.

6.1 Caracterización termodinámica del proceso de desalación

Para calcular la energía de separación del agua de mar, hacemos uso de la expresión del incremento de la desalación de la función de Gibbs y particularizamos como si se tratase de un soluto del tipo 1:1:

$$\Delta_{des}G(T, p, m_A^D, I^{DSd}, r \leq r^{sat}) = m_A^D \cdot R \cdot T \cdot \frac{2 \cdot (v_+ + v_-) \cdot I^{DSd}}{r \cdot [v_+ \cdot (z_+)^2 + v_- \cdot (z_-)^2]} \cdot \int_{I^{DSd}}^{I^{DSc}} \frac{\phi(T, p, I)}{I} \cdot dI$$

Siendo:

- I^{DSd} : Fuerza iónica.
- r : cociente entre la cantidad de producto extraído y la cantidad de disolvente en la alimentación ($r = m_A^D / m_A^M$)
- ϕ : coeficiente osmótico del agua de mar. [1]

Para la concentración del agua de mar, se considerará la salinidad típica en diversas costas del mundo ($S = 0,025 \text{ kg/kg}$; $0,035 \text{ kg/kg}$; $0,040 \text{ kg/kg}$), por lo que se trata de un parámetro fijado por el lugar.

En las siguientes figuras se muestra la variación de la energía de separación del agua de mar en función de varios parámetros.

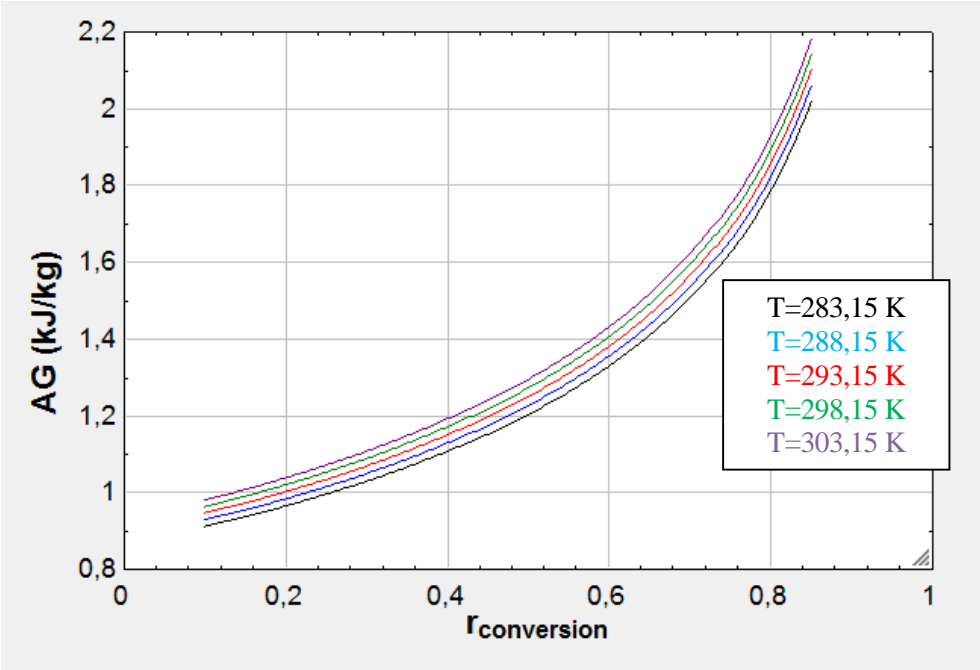


Figura 25. Energía de desalación del agua de mar en función de la razón de conversión r a diferentes temperaturas para una salinidad S=0,025 kg/kg.

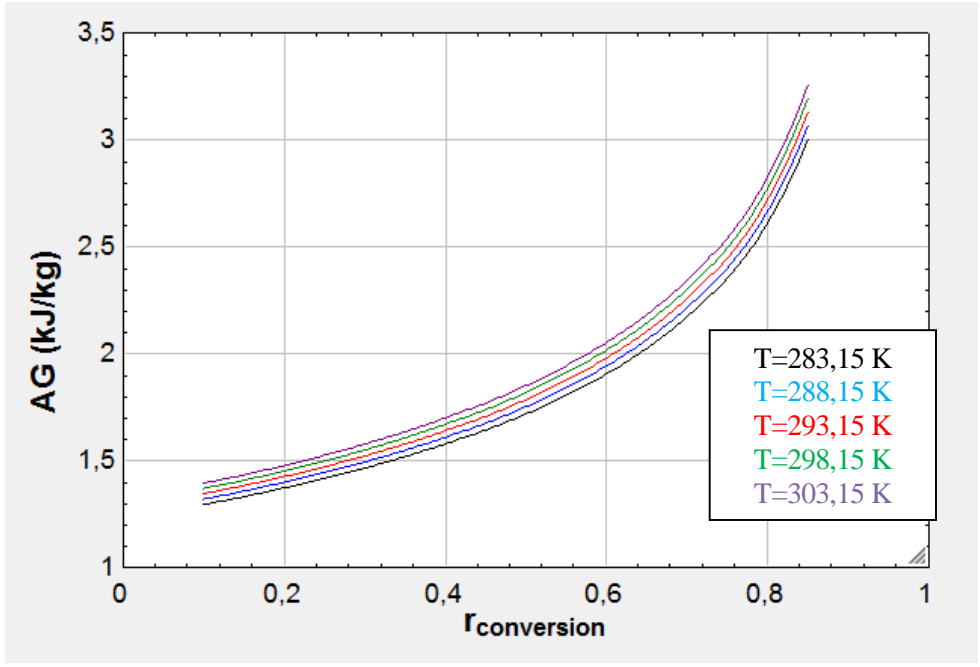


Figura 26. Energía de desalación del agua de mar en función de la razón de conversión r, a diferentes temperaturas para una salinidad S=0,035 kg/kg.

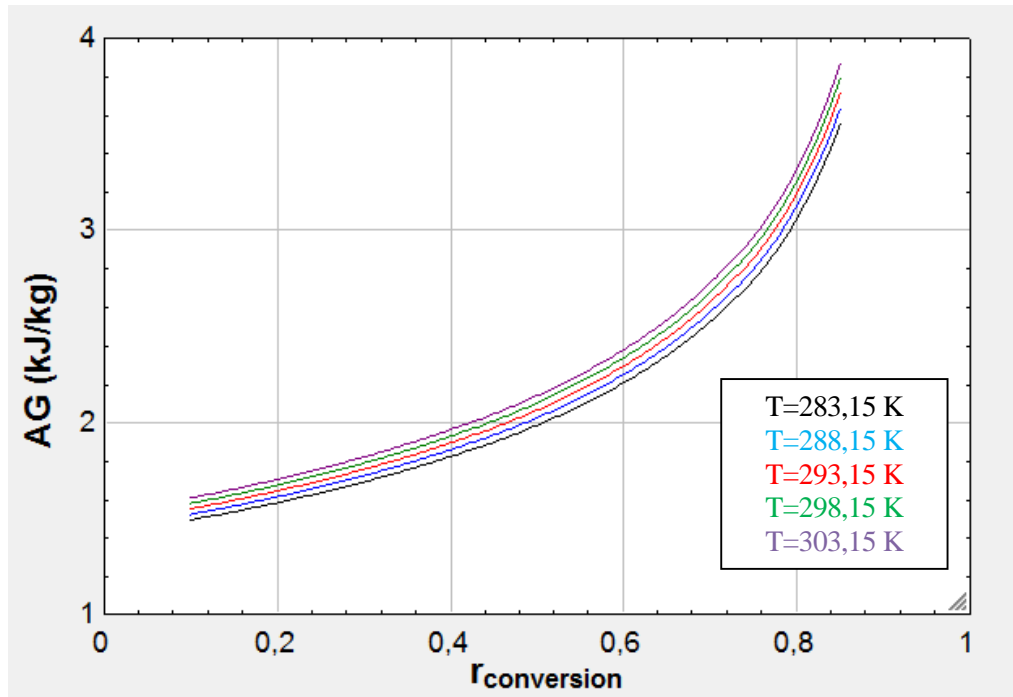


Figura 27. Energía de desalación del agua de mar en función de la razón de conversión r a diferentes temperaturas para una salinidad $S=0,040$ kg/kg.

Un valor típico de la razón de conversión en los procesos de desalación convencionales es $r=0,45$. Este valor nos servirá para poder comparar el límite termodinámico de la desalación con el límite termodinámico de la desalación basado en ósmosis directa.

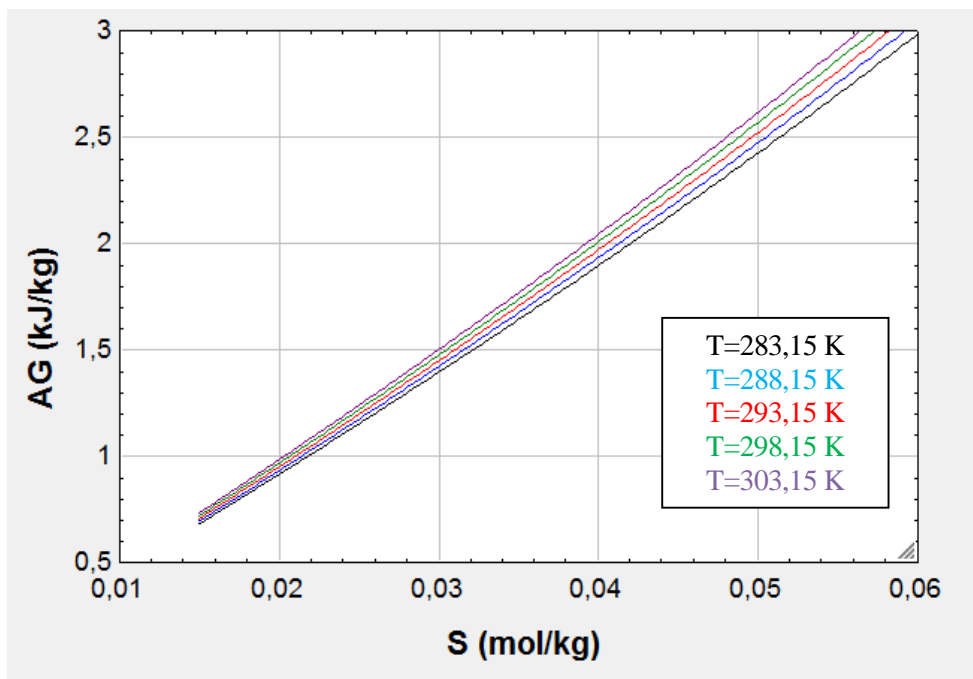


Figura 28. Energía de desalación del agua de mar en función de la salinidad a diferentes temperaturas para $r=0,45$.

A continuación se muestran el valor de la energía de separación ΔG (kJ/kg) del agua de mar, calculada a diferente temperatura y salinidad, para una razón de conversión constante ($r=0,45$).

T=283,15K	
S (kg/kg)	ΔG (kJ/kg)
0,025	2,306
0,035	3,287
0,04	3,795

Tabla 15. Energía de separación del agua de mar en función de la salinidad para $r=0,45$ y $T=283,15K$

T=288,15K	
S (kg/kg)	ΔG (kJ/kg)
0,025	2,35
0,035	3,351
0,04	3,869

Tabla 16. Energía de separación del agua de mar en función de la salinidad para $r=0,45$ y $T=288,15K$

T=293,15K	
S (kg/kg)	ΔG (kJ/kg)
0,025	2,395
0,035	3,415
0,04	3,943

Tabla 17. Energía de separación del agua de mar en función de la salinidad para $r=0,45$ y $T=293,15K$

T=298,15K	
S (kg/kg)	ΔG (kJ/kg)
0,025	2,438
0,035	3,477
0,04	4,016

Tabla 18. Energía de separación del agua de mar en función de la salinidad para $r=0,45$ y $T=298,15K$

T=303,15K	
S (kg/kg)	ΔG (kJ/kg)
0,025	2,481
0,035	3,539
0,04	4,088

Tabla 19. Energía de separación del agua de mar en función de la salinidad para $r=0,45$ y $T=303,15K$

Un parámetro que sirve para hacerse una idea del potencial de mejora de la tecnología es el rendimiento exergético. Este se calcula como el cociente de la energía de la desalación entre el consumo real de la tecnología actual.

Se toman como consumos representativos de la tecnología actual de desalación mediante ósmosis inversa los siguientes valores:

Salinidad (kg/kg)	Consumo (kWh/m ³)
0,025	1,8
0,035	2
0,040	2,5

Tabla 20. Consumos representativos ósmosis inversa.

Siendo el consumo medio teórico, para cada salinidad, de la tecnología actual:

S (kg/kg)	AG(kJ/kg)
0,025	2,437143
0,035	3,475571
0,04	4,014143

Tabla 21. Consumo medio teórico de la tecnología actual.

Se obtiene el rendimiento exergético:

S (Kg/Kg)	Rendimiento (%)
0,025	37,61
0,035	48,27
0,04	44,60

Tabla 22. Rendimiento exergético de la tecnología actual.

6.2. Análisis del equipo 1

En el equipo 1, el paso del agua de mar a través de la membrana hace que ésta se concentre, obteniéndose salmuera, y que la draw solution se diluya al ser rechazados sus sales y solutos, respectivamente. Este proceso será espontáneo si la presión osmótica en la corriente de la draw solution es mayor que en la corriente agua de mar/salmuera.

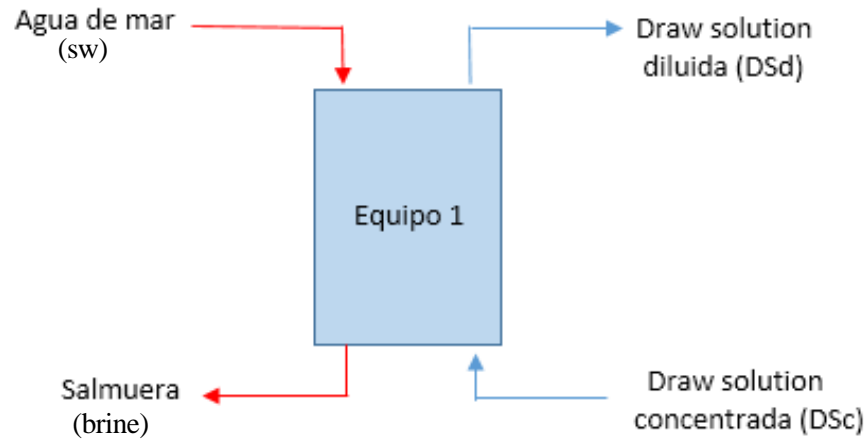


Figura 29. Corrientes en el equipo 1.

El análisis termodinámico del equipo 1 resulta fundamental en el estudio de la energía de separación debido a que éste impone una restricción al sistema, de manera que no todos los valores de los parámetros analizados en el capítulo anterior son válidos. Hay que tener en cuenta que el proceso en este equipo ha de ser espontáneo, por lo que hay estudiar la variación de la presión osmótica de las corrientes.

A continuación se muestra un gráfico representativo de la evolución de la presión osmótica en el equipo 1 para las diferentes corrientes:

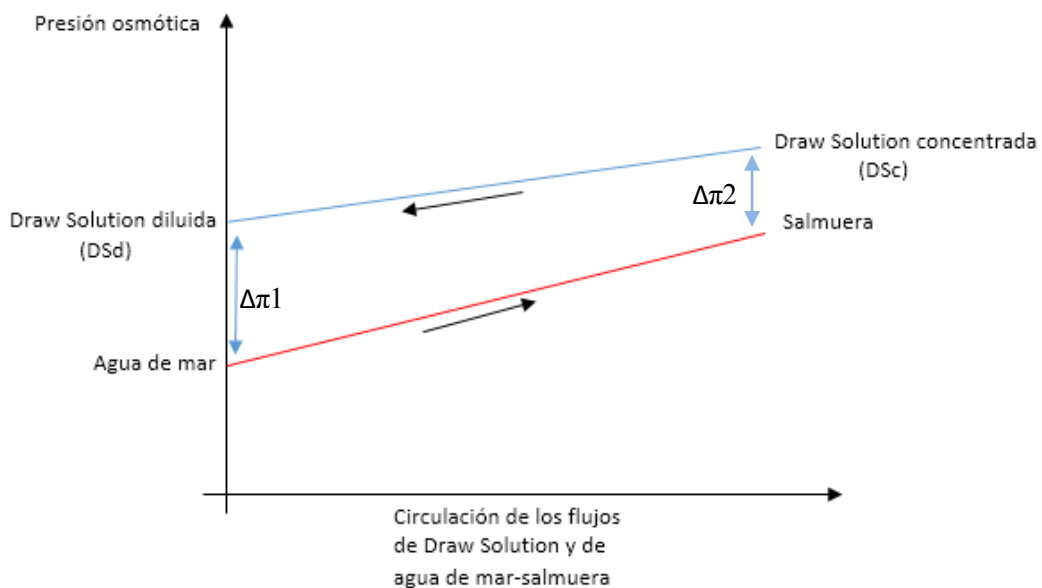


Figura 30. Evolución de la presión osmótica de cada corriente que atraviesa el equipo 1.

Se calcula la presión osmótica de una solución como:

$$\pi \approx \varphi \cdot \rho_A^* \cdot R \cdot T \cdot b_{\pm}$$

Donde:

- φ : coeficiente osmótico.
- ρ_A^* : densidad del agua pura.
- b_{\pm} = molalidad de la solución.

La molalidad de la solución es la que caracteriza la composición de la solución una vez que el soluto está ya disociado. Se expresa como:

$$b_{\pm} = (n_{B^+} + n_{B^-})/m_A$$

Donde:

$$n_{B^+} = v^+ \cdot n_B$$

$$n_{B^-} = v^- \cdot n_B$$

El balance de materia en el equipo 1 permitirá establecer las relaciones entre ambos equipos del proceso.

$$m_A^{sw} + m_A^{DSc} = m_A^{brine} + m_A^{DSd}$$

Donde:

$$m_A^{brine} = m_A^{sw} - m_A^{pasa}$$

Se supone que tanto las sales marinas como el soluto de la Draw Solution no atraviesan la membrana:

$$m_{sales}^{sw} = m_{sales}^{brine}$$

$$m_B^{DSc} = m_B^{DSd}$$

Por último, se establece la relación de conversión en el equipo 1, es decir, la cantidad de disolvente que atraviesa la membrana respecto la cantidad de agua de mar que entra en el equipo:

$$r1 = \frac{m_A^{pasa}}{m_A^{sw}}$$

6.3. Análisis del equipo 2

El segundo paso del análisis termodinámico será el de calcular el límite termodinámico de obtención de producto. Para ello, se hará uso de la expresión del incremento de desalación de la función de Gibbs, particularizando ahora para el equipo 2, siendo la corriente de entrada la corriente de Draw Solution diluida (DSd).

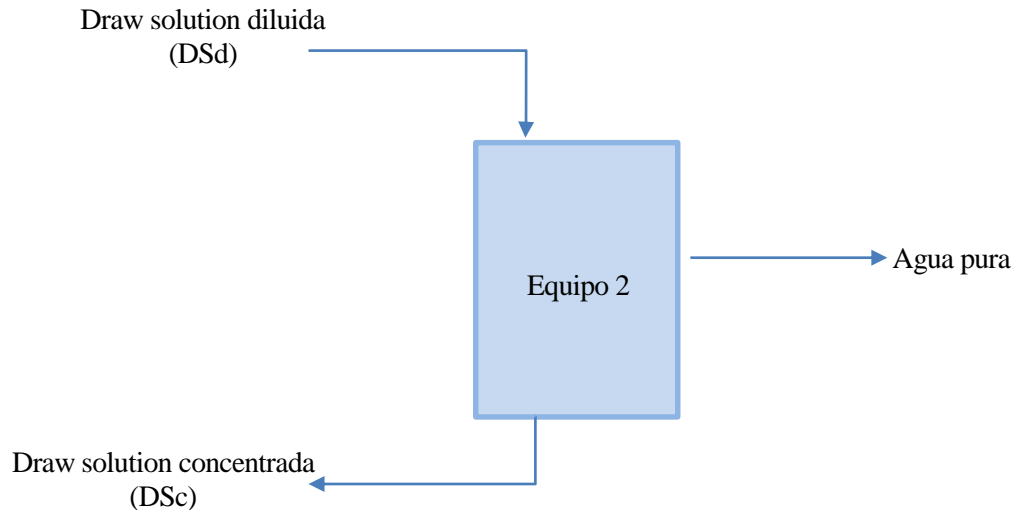


Figura 31. Corrientes en el equipo 2.

Calculamos la energía de separación mediante:

$$\Delta_{des}G(T, p, m_A^D, I^{DSd}, r \leq r^{sat}) = m_A^D \cdot R \cdot T \cdot \frac{2 \cdot (v_+ + v_-) \cdot I^{DSd}}{r \cdot [v_+ \cdot (z_+)^2 + v_- \cdot (z_-)^2]} \cdot \int_{I^{DSd}}^{I^{DSc}} \frac{\phi(T, p, I)}{I} \cdot dI$$

Siendo:

- I^{DSd} : fuerza iónica de la draw solution diluida.
- r : cociente entre la cantidad de producto extraído y la cantidad de disolvente que entra al equipo.
- ϕ : coeficiente osmótico.

Planteado el sistema de ecuaciones del equipo 1 y del equipo 2, se trata de obtener los valores de concentración de la draw solution diluida que minimicen el valor de la energía de separación siempre que el proceso en el equipo 1 sea espontáneo, es decir, que la diferencia de presión osmótica entre el agua la draw solution diluida y el agua de mar ($\Delta\pi_1$) y la diferencia de presión osmótica entre la draw solution concentrada y la salmuera ($\Delta\pi_2$) sea positiva.

Los valores de la energía de separación son calculados para una tasa de conversión constante e igual en ambos equipos ($r_1 = r_2 = 0,45$), cumpliéndose que la cantidad de disolvente que atraviesa la membrana es igual a la cantidad de producto extraído en el equipo 2, y a diferentes concentraciones del agua de mar para distintas temperaturas.

6.4. Energía de separación de solución de NaCl ($r_1 = r_2 = 0,45$)

T=283,15 K		
S (kg/kg)	b_DSd (mol/kg)	ΔG (KJ/kg)
0,025	0,4056	2,358
0,035	0,5689	3,323
0,040	0,6578	3,856

Tabla 23. Energía de separación y molalidad de solución de NaCl a diferentes salinidades del agua de mar para T=283,15K.

T=288,15 K		
S (kg/kg)	b_DSd (mol/kg)	ΔG (KJ/kg)
0,025	0,4056	2,408
0,035	0,5689	3,395
0,040	0,6578	3,94

Tabla 24. Energía de separación y molalidad de solución de NaCl a diferentes salinidades del agua de mar para T=288,15K.

T=293,15 K		
S (kg/kg)	b_DSd (mol/kg)	ΔG (KJ/kg)
0,025	0,4056	2,453
0,035	0,5689	3,459
0,040	0,6578	4,014

Tabla 25. Energía de separación y molalidad de solución de NaCl a diferentes salinidades del agua de mar para T=293,15K.

T=298,15 K		
S (kg/kg)	b_DSd (mol/kg)	ΔG (KJ/kg)
0,025	0,4056	2,5
0,035	0,5689	3,527
0,040	0,6578	4,094

Tabla 26. Energía de separación y molalidad de solución de NaCl a diferentes salinidades del agua de mar para T=298,15K.

T=303,15 K		
S (kg/kg)	b_DSd (mol/kg)	ΔG (KJ/kg)
0,025	0,4056	2,544
0,035	0,5689	3,59
0,040	0,6578	4,168

Tabla 27. Energía de separación y molalidad de solución de NaCl a diferentes salinidades del agua de mar para T=303,15K.

6.5. Energía de separación de solución de KCl ($r_1 = r_2 = 0,45$)

T=283,15 K		
S (kg/kg)	b_DSd (mol/kg)	ΔG (Kj/kg)
0,025	0,4133	2,334
0,035	0,5967	3,352
0,040	0,6911	3,878

Tabla 28. Energía de separación y molalidad de solución de KCl a diferentes salinidades del agua de mar para T=283,15K.

T=288,15 K		
S (kg/kg)	b_DSd (mol/kg)	ΔG (Kj/kg)
0,025	0,4133	2,38
0,035	0,5967	3,422
0,040	0,6911	3,96

Tabla 29. Energía de separación y molalidad de solución de KCl a diferentes salinidades del agua de mar para T=288,15K.

T=293,15 K		
S (kg/kg)	b_DSd (mol/kg)	ΔG (Kj/kg)
0,025	0,4133	2,422
0,035	0,5967	3,482
0,040	0,6911	4,03

Tabla 30. Energía de separación y molalidad de solución de KCl a diferentes salinidades del agua de mar para T=293,15K.

T=298,15 K		
S (kg/kg)	b_DSd (mol/kg)	ΔG (Kj/kg)
0,025	0,4133	2,472
0,035	0,5967	3,554
0,040	0,6911	4,112

Tabla 31. Energía de separación y molalidad de solución de KCl a diferentes salinidades del agua de mar para T=298,15K.

T=303,15 K		
S (kg/kg)	b_DSd (mol/kg)	ΔG (Kj/kg)
0,025	0,45	2,5
0,035	0,67	3,662
0,040	0,7833	4,262

Tabla 32. Energía de separación y molalidad de solución de KCl a diferentes salinidades del agua de mar para T=303,15K.

6.6 Energía de separación de solución de MgCl_2 ($r_1 = r_2 = 0,45$)

T=273,15 K		
S (kg/kg)	b_DSd (mol/kg)	ΔG (KJ/kg)
0,025	0,2782	2,215
0,035	0,3778	3,104
0,04	0,4444	3,736

Tabla 33. Energía de separación y molalidad de solución de MgCl_2 a diferentes salinidades del agua de mar para T=273,15K.

T=298,15 K		
S (kg/kg)	b_DSd (mol/kg)	ΔG (KJ/kg)
0,025	0,2782	2,386
0,035	0,4	3,556
0,04	0,4444	4,008

Tabla 34. Energía de separación y molalidad de solución de MgCl_2 a diferentes salinidades del agua de mar para T=298,15K.

6.7 Energía de separación de solución de CaCl_2 ($r_1 = r_2 = 0,45$)

303,15 K		
S (kg/kg)	b_DSd (mol/kg)	ΔG (KJ/kg)
0,025	0,2556	2,488
0,035	0,3556	3,53
0,04	0,4111	4,129

Tabla 35. Energía de separación y molalidad de solución de CaCl_2 a diferentes salinidades del agua de mar para T=303,15K.

313,15 K		
S (kg/kg)	b_DSd (mol/kg)	ΔG (KJ/kg)
0,025	0,2556	2,663
0,035	0,3556	3,771
0,04	0,4	4,278

Tabla 36. Energía de separación y molalidad de solución de CaCl_2 a diferentes salinidades del agua de mar para T=313,15K.

6.8. Energía de la desalación ($r=0,45$) frente energía de separación de la draw solution ($r_1 = r_2 = 0,45$)

6.8.1 NaCl

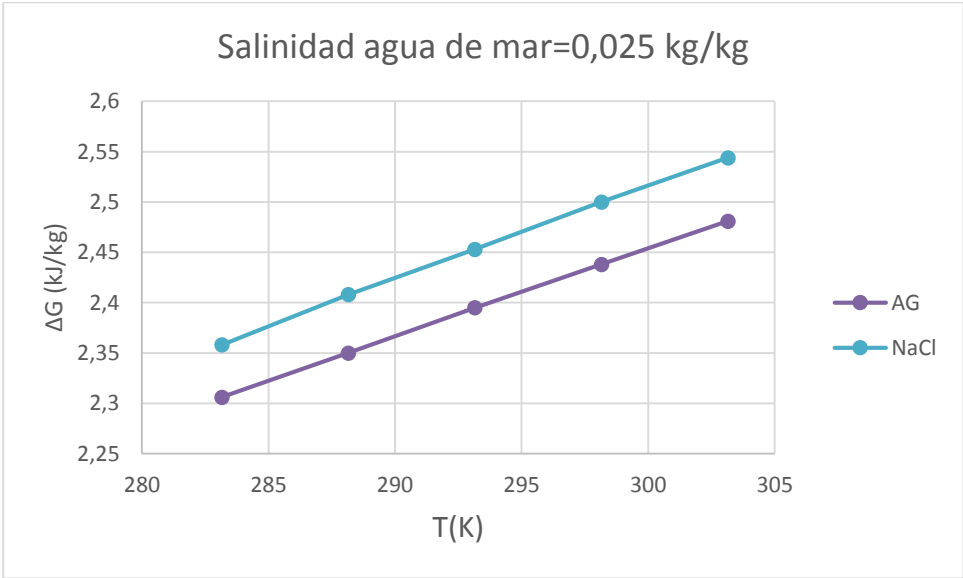


Figura 32. Energía de desalación y energía de separación por ósmosis directa (NaCl) para $S=0,025$

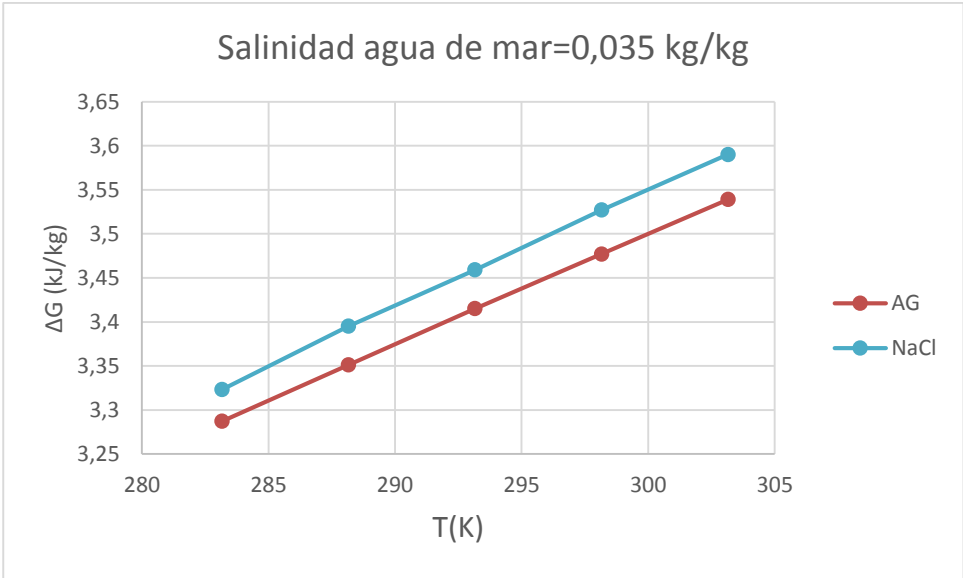


Figura 33. Energía de desalación y energía de separación por ósmosis directa (NaCl) para $S=0,035$ kg/kg.

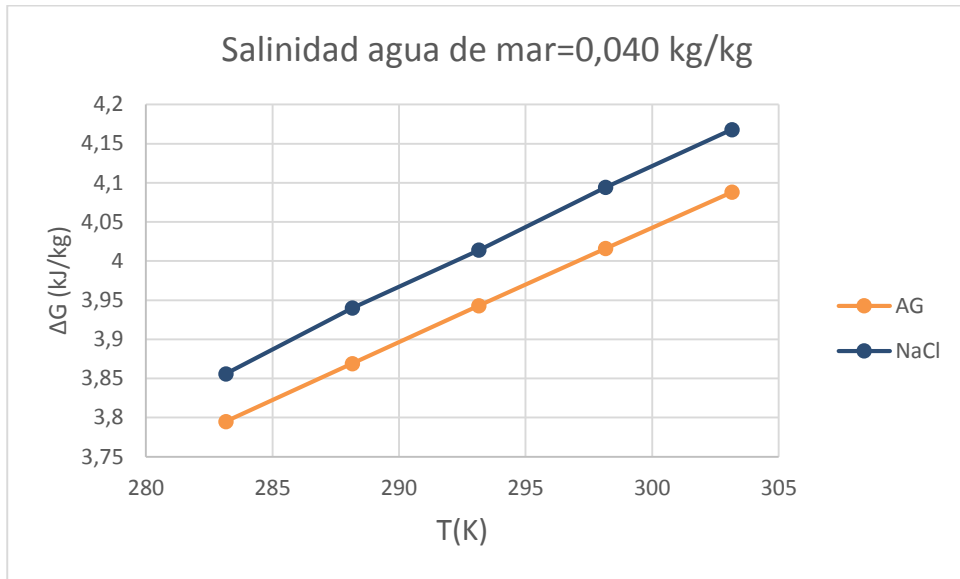


Figura 34. Energía de desalación y energía de separación por ósmosis directa (NaCl) para S=0,040 kg/kg.

6.8.2. KCl

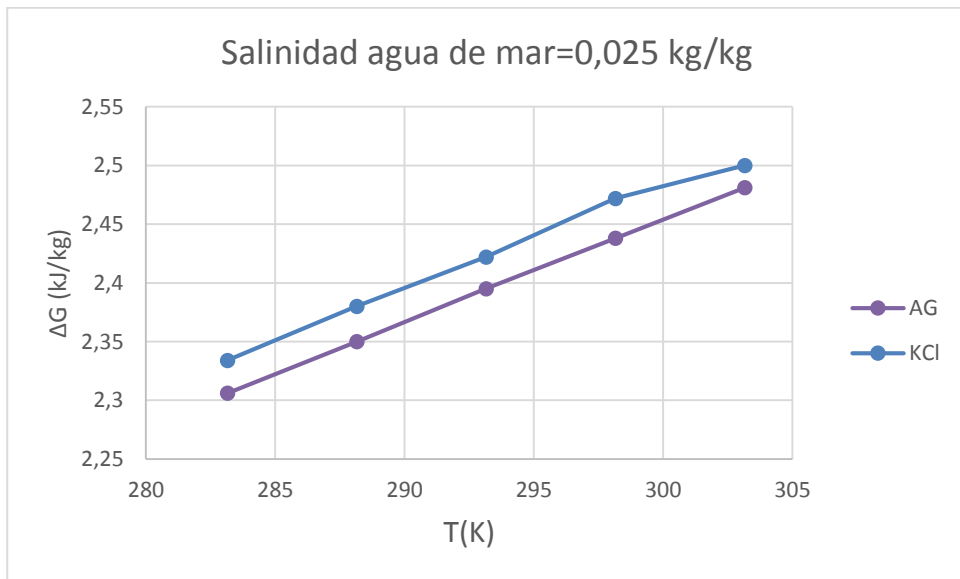


Figura 35. Energía de desalación y energía de separación por ósmosis directa (KCl) para S=0,025 kg/kg.

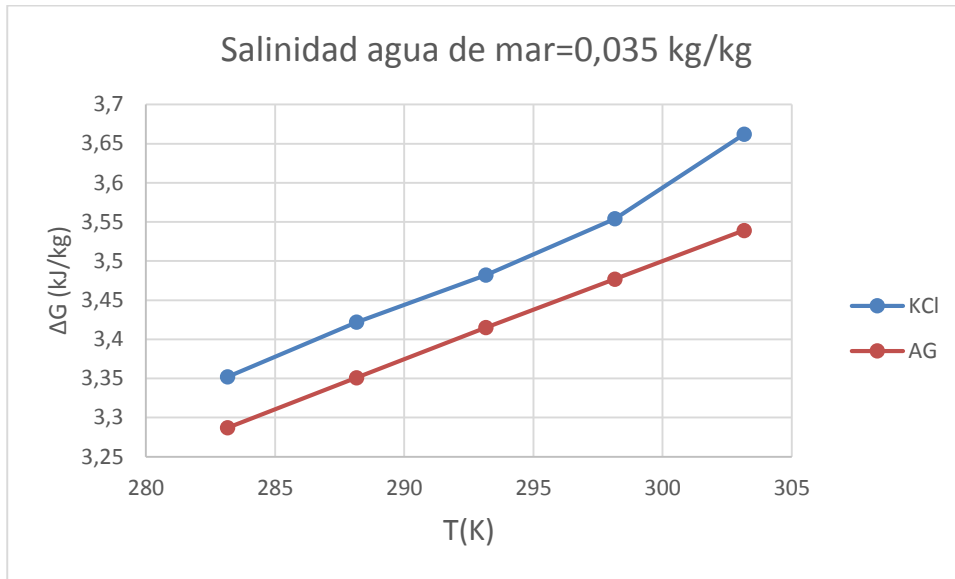


Figura 36. Energía de desalación y energía de separación por ósmosis directa (KCl) para S=0,035 kg/kg.

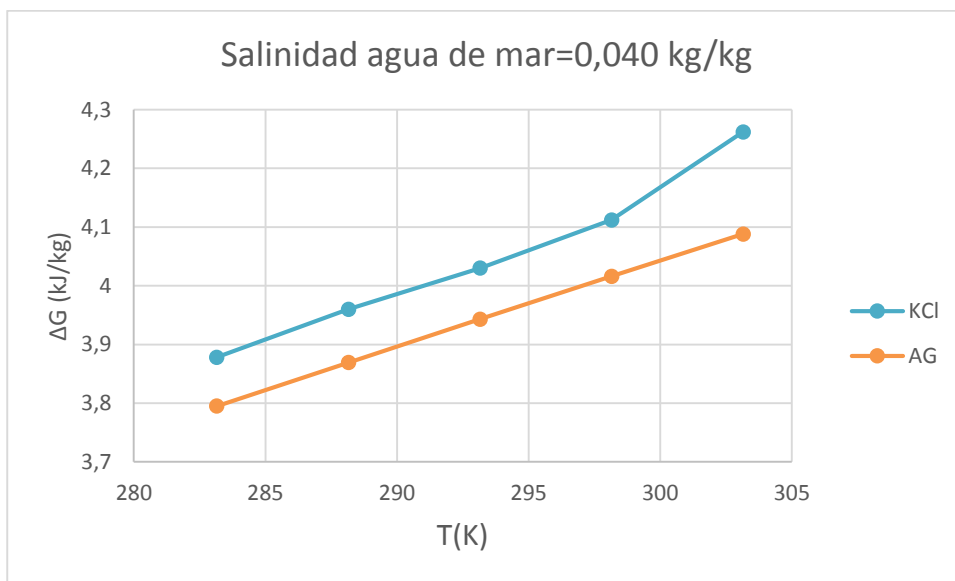


Figura 37. Energía de desalación y energía de separación por ósmosis directa (KCl) para S=0,040 kg/kg.

6.8.3. $MgCl_2$

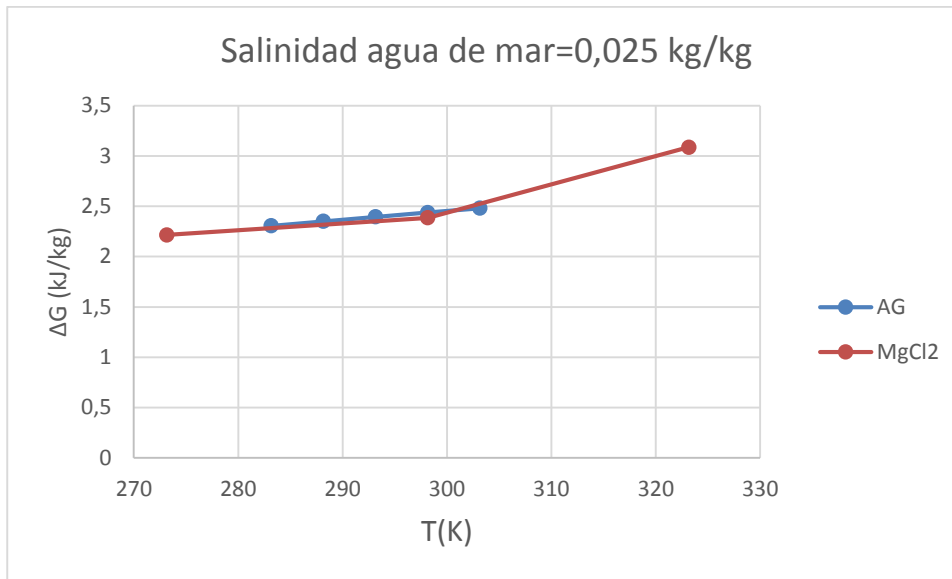


Figura 38. Energía de desalación y energía de separación por ósmosis directa ($MgCl_2$) para $S=0,025$ kg/kg.

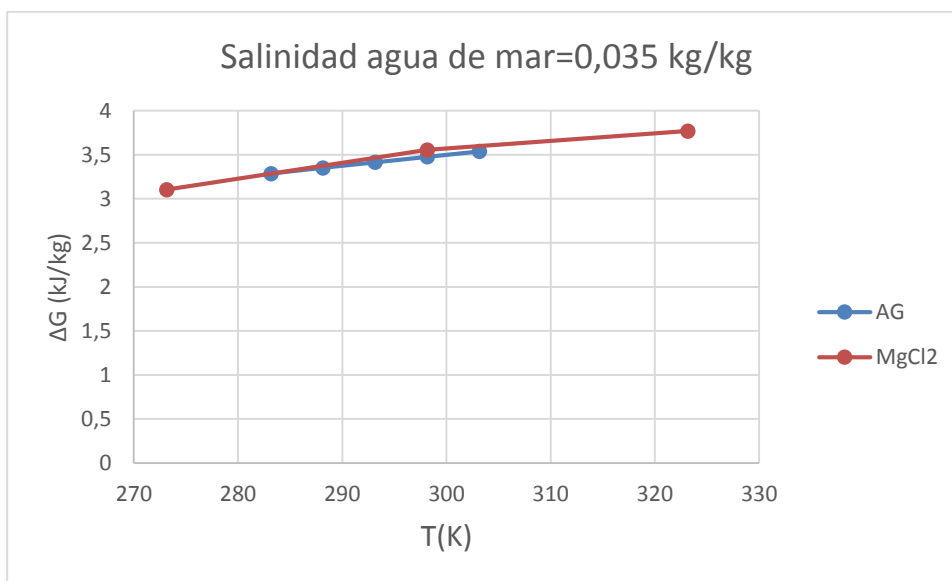


Figura 39. Energía de desalación y energía de separación por ósmosis directa ($MgCl_2$) para $S=0,035$ kg/kg.

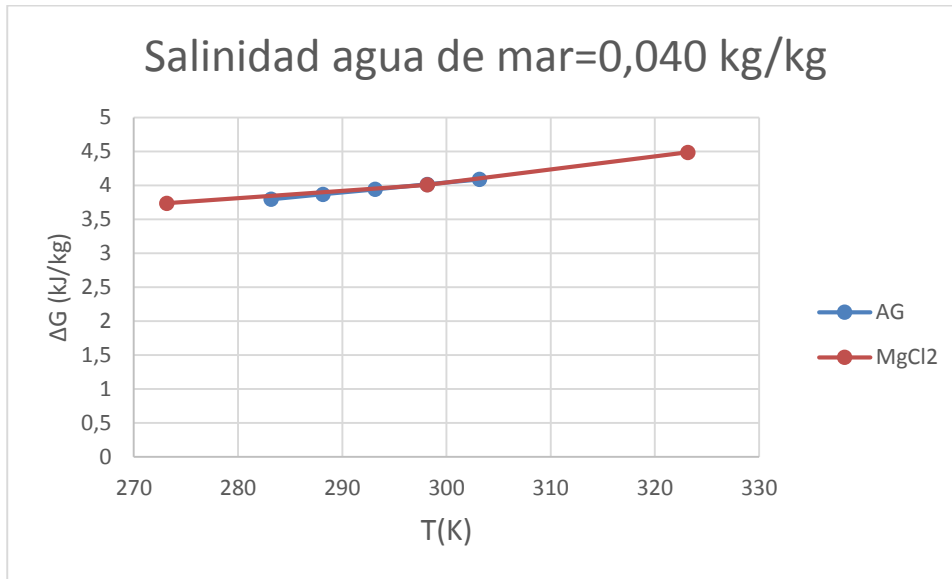


Figura 40. Energía de desalación y energía de separación por ósmosis directa ($MgCl_2$) para $S=0,040$ kg/kg.

6.8.4. $CaCl_2$

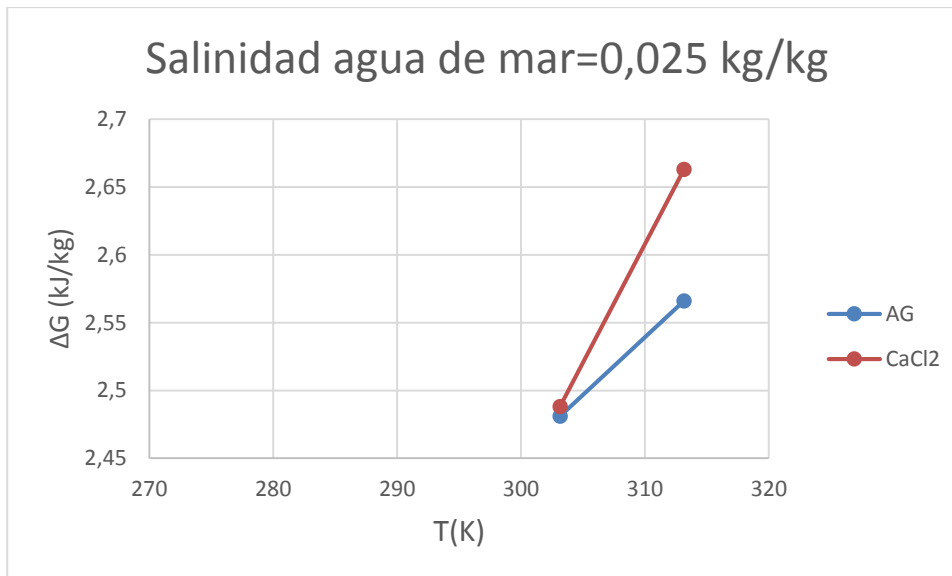


Figura 41. Energía de desalación y energía de separación por ósmosis directa ($CaCl_2$) para $S=0,25$ kg/kg.

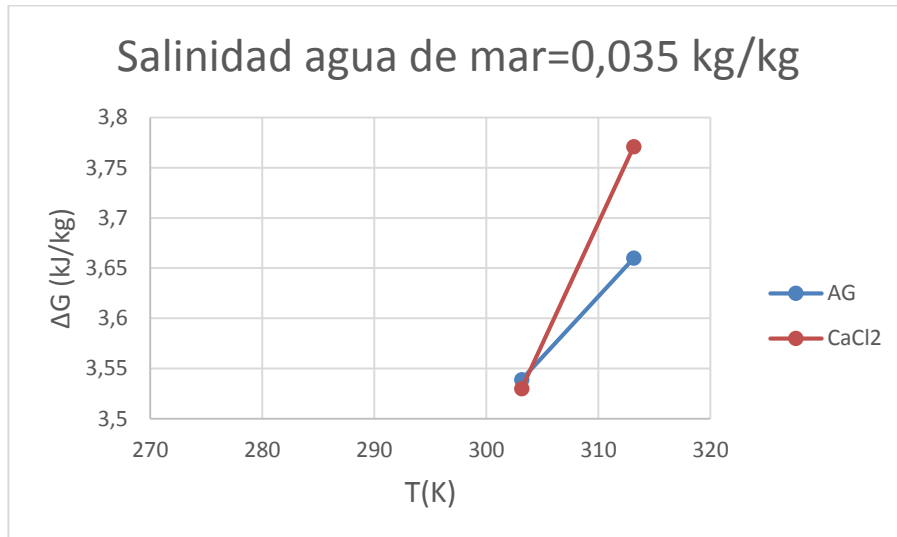


Figura 42. Energía de desalación y energía de separación por ósmosis directa (CaCl₂) para S=0,035 kg/kg.

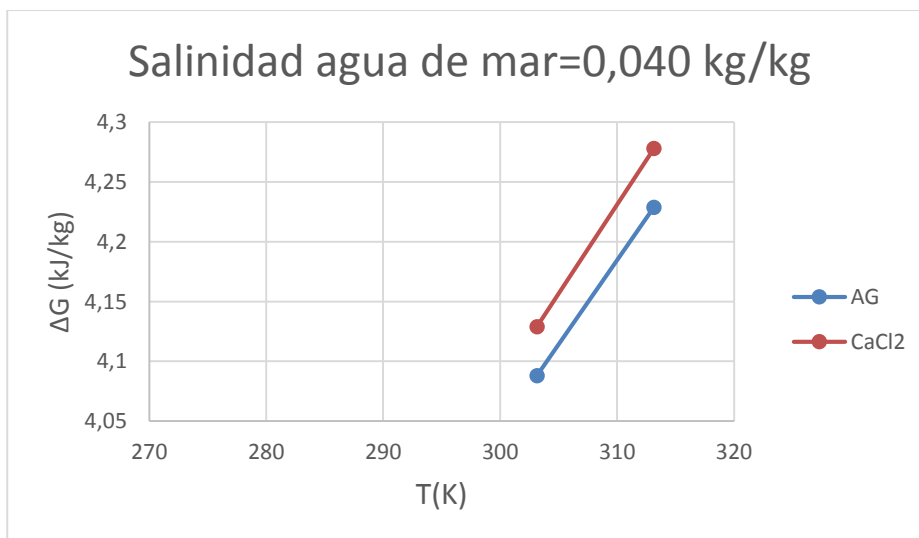


Figura 43. Energía de desalación y energía de separación por ósmosis directa (CaCl₂) para S=0,040 kg/kg.

6.9. Variación del porcentaje de extracción en la ósmosis directa

A la vista de los resultados obtenidos en el apartado anterior, podemos observar que la energía de separación de la draw solution que hace que se cumpla la espontaneidad en el equipo 1, para un porcentaje de extracción del disolvente $r=45\%$, es mayor en todos los solutos estudiados que la energía de la desalación que caracteriza a la tecnología actual, siendo el MgCl₂ el que tiene valores más cercanos a esta última.

En el capítulo anterior, se vio la influencia que tiene variar el porcentaje de extracción del disolvente sobre la energía mínima de separación, siendo ésta mayor cuanto mayor es r . Por ello, se intentará disminuir el valor de la energía de separación de la draw solution disminuyendo el valor de r en el equipo 2, con el objetivo de encontrar la condición límite que hace que la energía de separación de la DS esté por debajo de la energía de la desalación y que se cumpla la espontaneidad en el equipo 1.

Cabe destacar que una disminución de r_2 no supone una disminución de la cantidad de producto obtenido, puesto que ésta está fijada por r_1 al imponerse:

$$m_A^{pasa} = m_A^D.$$

6.9.1. Energía de separación de solución de NaCl variando el porcentaje de extracción

En el caso del NaCl, no encontramos valores de r_2 que hagan que la energía de separación de la draw solution esté por debajo de la energía de la desalación y que se cumpla la restricción de espontaneidad en el equipo 1. Por ello, se ha optado por una alternativa; al disminuir el porcentaje de disolvente que atraviesa la membrana r_1 , a la par que lo hace r_2 , ya encontramos condiciones de operación que cumplan las restricciones anteriormente descritas. El análisis en este caso será comparar si la disminución porcentual de la cantidad de producto extraído (respecto a $r=0,45$), producida por una disminución de r_1 , es menor que la disminución porcentual de la energía de separación de la DS requerida.

T=283,15 K				
r1	r2	S (kg/kg)	b_DSd (mol/kg)	ΔG (KJ/kg)
0,41	0,41	0,025	0,4056	2,283
0,43	0,43	0,035	0,5689	3,268
0,42	0,42	0,040	0,6578	3,761

Tabla 37. Energía de separación y molalidad de solución de NaCl a diferentes salinidades del agua de mar para T=283,15K

T=288,15 K				
r1	r2	S (kg/kg)	b_DSd (mol/kg)	ΔG (KJ/kg)
0,41	0,41	0,025	0,4056	2,331
0,43	0,43	0,035	0,5689	3,339
0,42	0,42	0,040	0,6578	3,843

Tabla 38. Energía de separación y molalidad de solución de NaCl a diferentes salinidades del agua de mar para T=288,15K

T=293,15 K				
r1	r2	S (kg/kg)	b_DSd (mol/kg)	ΔG (KJ/kg)
0,41	0,41	0,025	0,4056	2,375
0,43	0,43	0,035	0,5689	3,402
0,42	0,42	0,040	0,6578	3,916

Tabla 39. Energía de separación y molalidad de solución de NaCl a diferentes salinidades del agua de mar para T=293,15K

T=298,15 K				
r1	r2	S (kg/kg)	b_DSd (mol/kg)	ΔG (KJ/kg)
0,41	0,41	0,025	0,4056	2,421
0,43	0,43	0,035	0,5689	3,469
0,42	0,42	0,040	0,6578	3,993

Tabla 40. Energía de separación y molalidad de solución de NaCl a diferentes salinidades del agua de mar para T=298,15K

T=303,15 K				
r1	r2	S (kg/kg)	b_DSd (mol/kg)	ΔG (KJ/kg)
0,41	0,41	0,025	0,4056	2,463
0,43	0,43	0,035	0,5689	3,53
0,42	0,42	0,040	0,6578	4,064

Tabla 41. Energía de separación y molalidad de solución de NaCl a diferentes salinidades del agua de mar para T=303,15K

6.9.2. Energía de separación de solución de KCl variando el porcentaje de extracción

La solución de KCl tiene un comportamiento muy parecido al de la solución de NaCl, por lo que haremos un análisis similar.

T=283,15 K				
r1	r2	S (kg/kg)	b_DSd (mol/kg)	ΔG (Kj/kg)
0,43	0,43	0,025	0,4133	2,297
0,42	0,42	0,035	0,5967	3,274
0,42	0,42	0,040	0,6911	3,787

Tabla 42. Energía de separación y molalidad de solución de KCl a diferentes salinidades del agua de mar para T=283,15K

T=288,15 K				
r1	r2	S (kg/kg)	b_DSd (mol/kg)	ΔG (Kj/kg)
0,43	0,43	0,025	0,4133	2,343
0,42	0,42	0,035	0,5967	3,342
0,42	0,42	0,040	0,6911	3,866

Tabla 43. Energía de separación y molalidad de solución de KCl a diferentes salinidades del agua de mar para T=288,15K

T=293,15 K				
r1	r2	S (kg/kg)	b_DSd (mol/kg)	ΔG (Kj/kg)
0,43	0,43	0,025	0,4133	2,383
0,42	0,42	0,035	0,5967	3,4
0,42	0,42	0,040	0,6911	3,934

Tabla 44. Energía de separación y molalidad de solución de KCl a diferentes salinidades del agua de mar para T=293,15K

T=298,15 K				
r1	r2	S (kg/kg)	b_DSd (mol/kg)	ΔG (Kj/kg)
0,43	0,43	0,025	0,4133	2,433
0,42	0,42	0,035	0,5967	3,47
0,42	0,42	0,040	0,6911	4,015

Tabla 45. Energía de separación y molalidad de solución de KCl a diferentes salinidades del agua de mar para T=298,15K

T=303,15 K				
r1	r2	S (kg/kg)	b_DSd (mol/kg)	ΔG (Kj/kg)
0,43	0,43	0,025	0,45	2,461
0,42	0,42	0,035	0,67	3,578
0,42	0,42	0,040	0,7833	4,164

Tabla 46. Energía de separación y molalidad de solución de KCl a diferentes salinidades del agua de mar para T=303,15K

6.9.3. Energía de separación de solución de $MgCl_2$ variando el porcentaje de extracción

En la solución de $MgCl_2$ sí se encuentran condiciones de operación que cumplan la espontaneidad del equipo 1 con tan solo variar el porcentaje de extracción en el equipo 2, por lo que no habrá pérdida de producto respecto al proceso de desalación convencional con $r=0,45$.

T=273,15 K				
r1	r2	S (kg/kg)	b_DSd (mol/kg)	ΔG (KJ/kg)
0,45	0,44	0,025	0,2782	2,195
0,45	0,42	0,035	0,3778	3,019
0,45	0,42	0,04	0,4444	3,63

Tabla 47. Energía de separación y molalidad de solución de $MgCl_2$ a diferentes salinidades del agua de mar para T=273,15K.

T=298,15 K				
r1	r2	S (kg/kg)	b_DSd (mol/kg)	ΔG (KJ/kg)
0,45	0,44	0,025	0,2782	2,365
0,45	0,42	0,035	0,4	3,459
0,45	0,42	0,04	0,4444	3,896

Tabla 48. Energía de separación y molalidad de solución de $MgCl_2$ a diferentes salinidades del agua de mar para T=298,15K.

6.9.4. Energía de separación de solución de $CaCl_2$ variando el porcentaje de extracción

En el $CaCl_2$ será necesario el porcentaje de agua que atraviesa la membrana y el porcentaje de extracción en el equipo 2, por lo que habrá una pérdida de agua pura obtenida respecto al proceso de desalación convencional.

303,15 K				
r1	r2	S (kg/kg)	b_DSd (mol/kg)	ΔG (KJ/kg)
0,40	0,40	0,025	0,2556	2,387
0,41	0,41	0,035	0,3556	3,41
0,43	0,43	0,04	0,4111	4,056

Tabla 49. Energía de separación y molalidad de solución de $CaCl_2$ a diferentes salinidades del agua de mar para T=303,15K.

313,15 K				
r1	r2	S (kg/kg)	b_DSd (mol/kg)	ΔG (KJ/kg)
0,40	0,40	0,025	0,2556	2,554
0,41	0,41	0,035	0,3556	3,644
0,43	0,43	0,04	0,4	4,203

Tabla 50. Energía de separación y molalidad de solución de $CaCl_2$ a diferentes salinidades del agua de mar para T=313,15K.

6.10. Comparación de resultados. Energía de la desalación ($r=0,45$) frente ósmosis directa con distinto porcentaje de extracción

6.10.1. NaCl

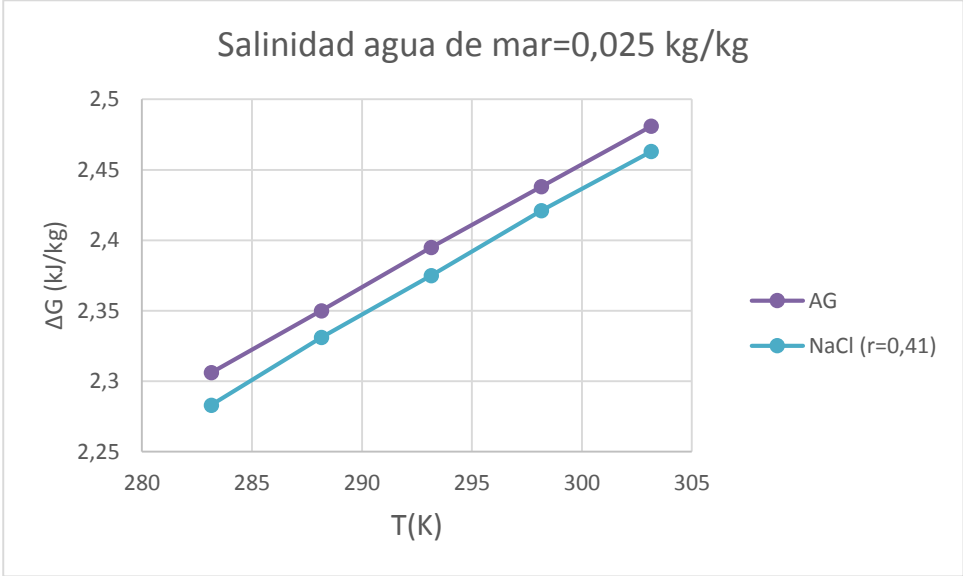


Figura 44. Energía de desalación ($r=0,45$) y energía de separación por ósmosis directa (NaCl) para $S=0,025$ kg/kg. ($r_1=r_2=0,41$)

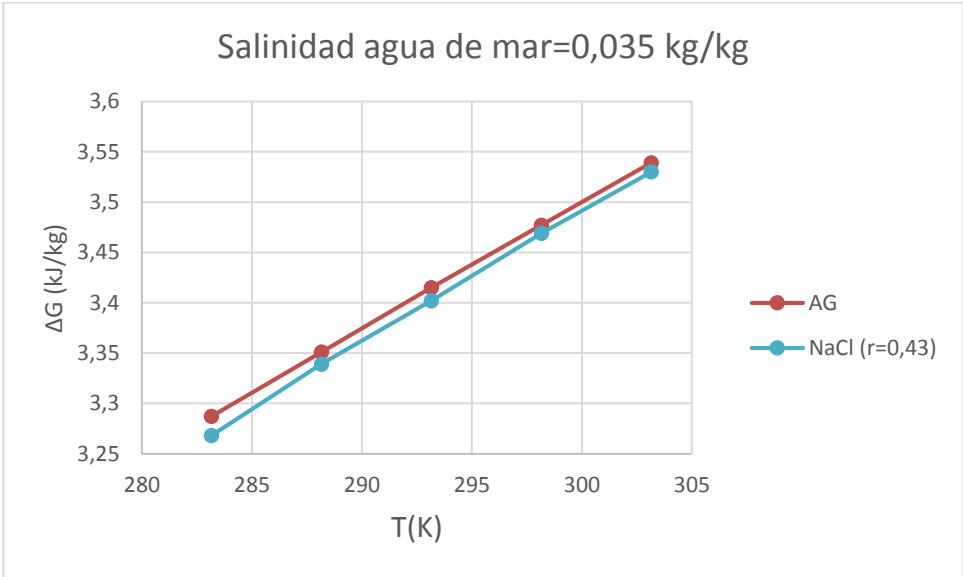


Figura 45. Energía de desalación ($r=0,45$) y energía de separación por ósmosis directa (NaCl) para $S=0,035$ kg/kg. ($r_1 = r_2 = 0,43$)

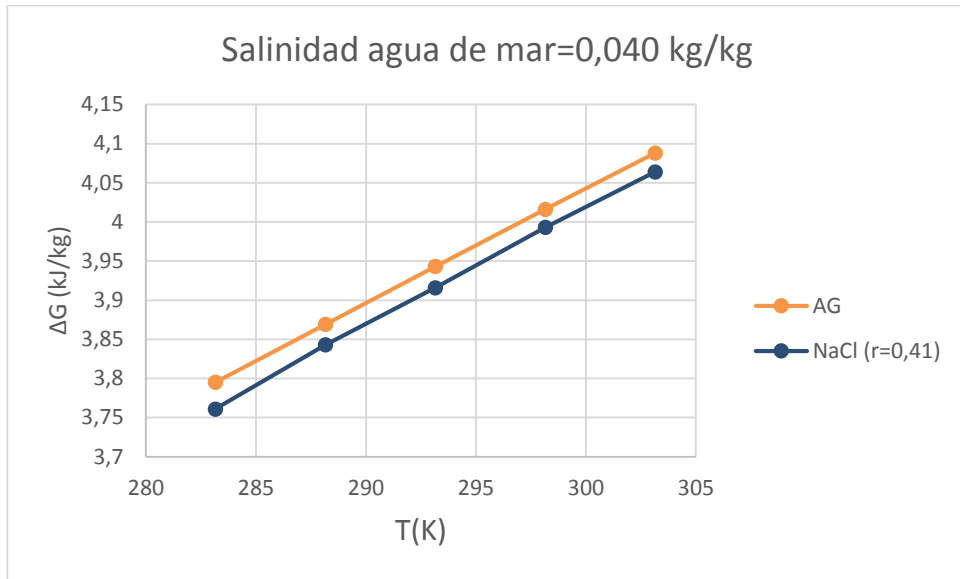


Figura 46. Energía de desalación ($r=0,45$) y energía de separación por ósmosis directa (NaCl) para $S=0,040$ kg/kg. ($r_1 = r_2 = 0,42$)

6.10.2. KCl

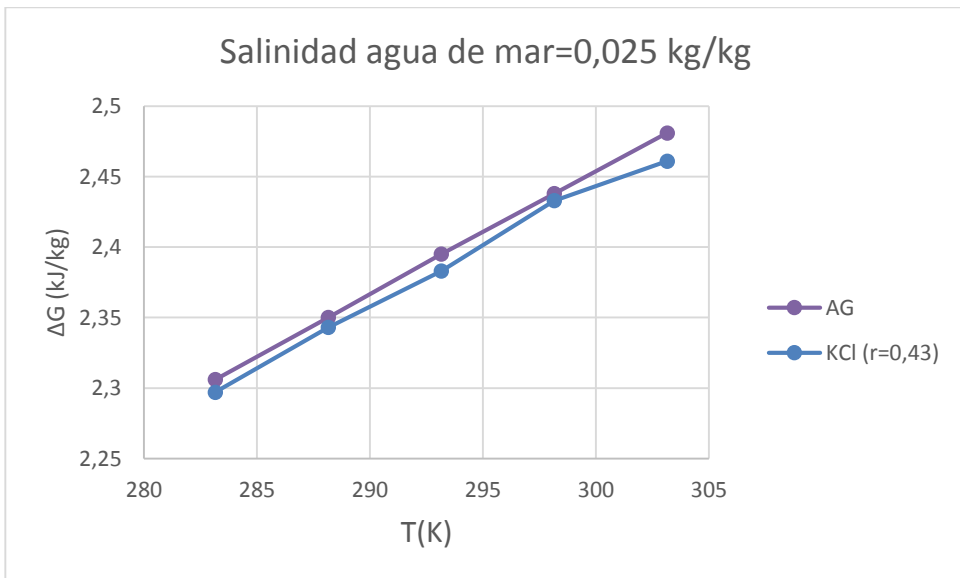


Figura 47. Energía de desalación ($r=0,45$) y energía de separación por ósmosis directa (KCl) para $S=0,025$ kg/kg. ($r_1 = r_2 = 0,43$)

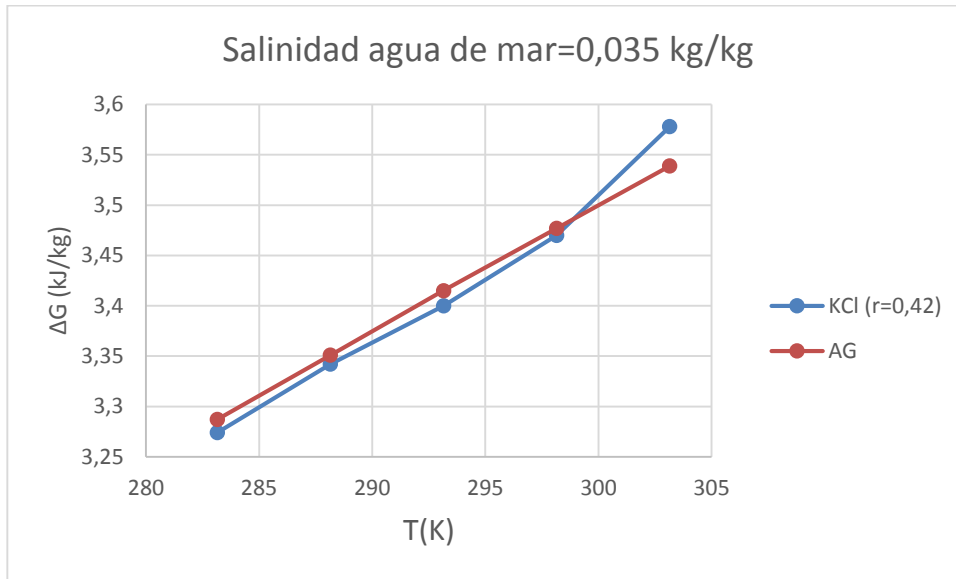


Figura 48. Energía de desalación ($r=0,45$) y energía de separación por ósmosis directa (KCl) para $S=0,035$ kg/kg. ($r_1 = r_2 = 0,42$)

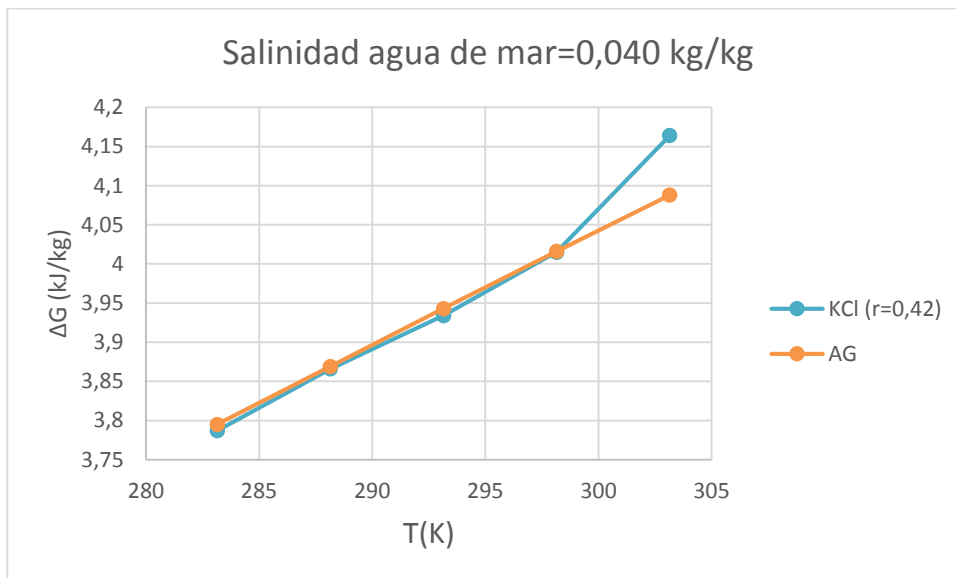


Figura 49. Energía de desalación ($r=0,45$) y energía de separación por ósmosis directa (KCl) para $S=0,040$ kg/kg. ($r_1 = r_2 = 0,42$)

6.10.3. MgCl₂

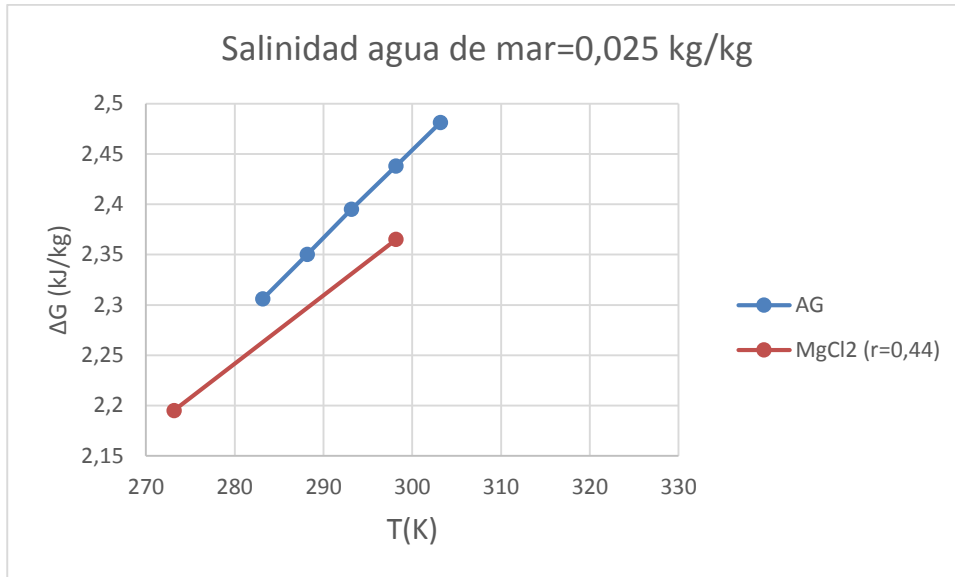


Figura 50. Energía de desalación ($r=0,45$) y energía de separación por ósmosis directa (MgCl_2) para $S=0,025$ kg/kg. ($r_1=0,45$; $r_2 = 0,44$)

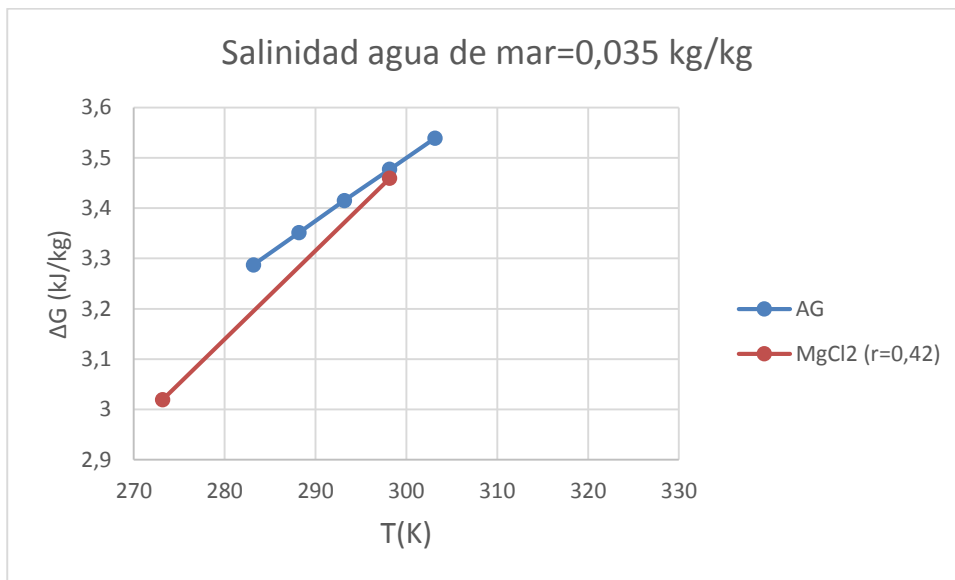


Figura 51. Energía de desalación ($r=0,45$) y energía de separación por ósmosis directa (MgCl_2) para $S=0,035$ kg/kg. ($r_1=0,45$; $r_2 = 0,42$)

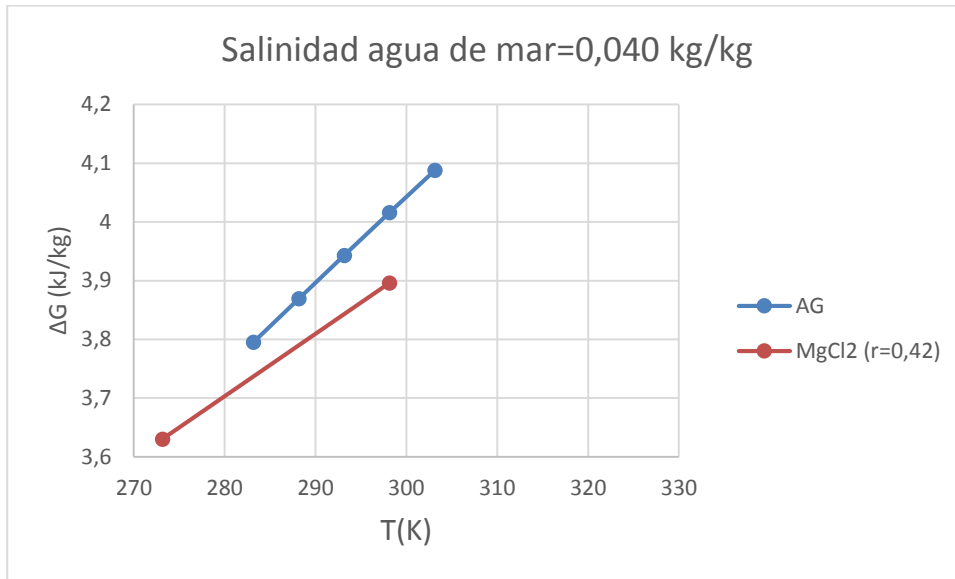


Figura 52. Energía de desalación ($r=0,45$) y energía de separación por ósmosis directa (MgCl_2) para $S=0,040$ kg/kg. ($r_1=0,45$; $r_2 = 0,42$)

6.10.4. CaCl_2

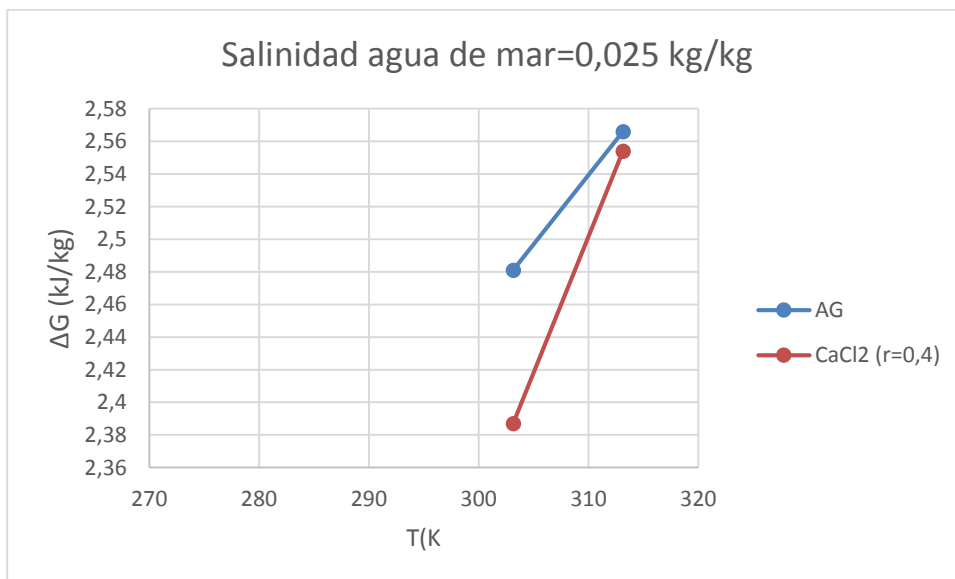


Figura 53. Energía de desalación ($r=0,45$) y energía de separación por ósmosis directa (CaCl_2) para $S=0,25$ kg/kg. ($r_1 = r_2 = 0,40$).

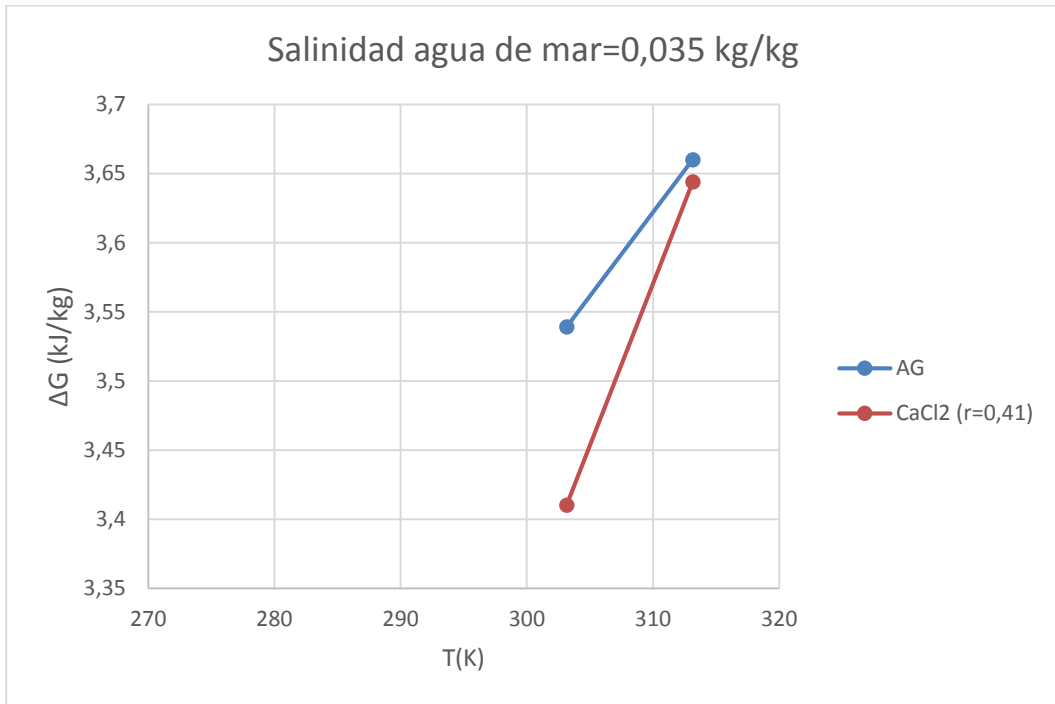


Figura 54. Energía de desalación ($r=0,45$) y energía de separación por ósmosis directa (CaCl_2) para $S=0,035$ kg/kg. ($r_1 = r_2 = 0,41$).

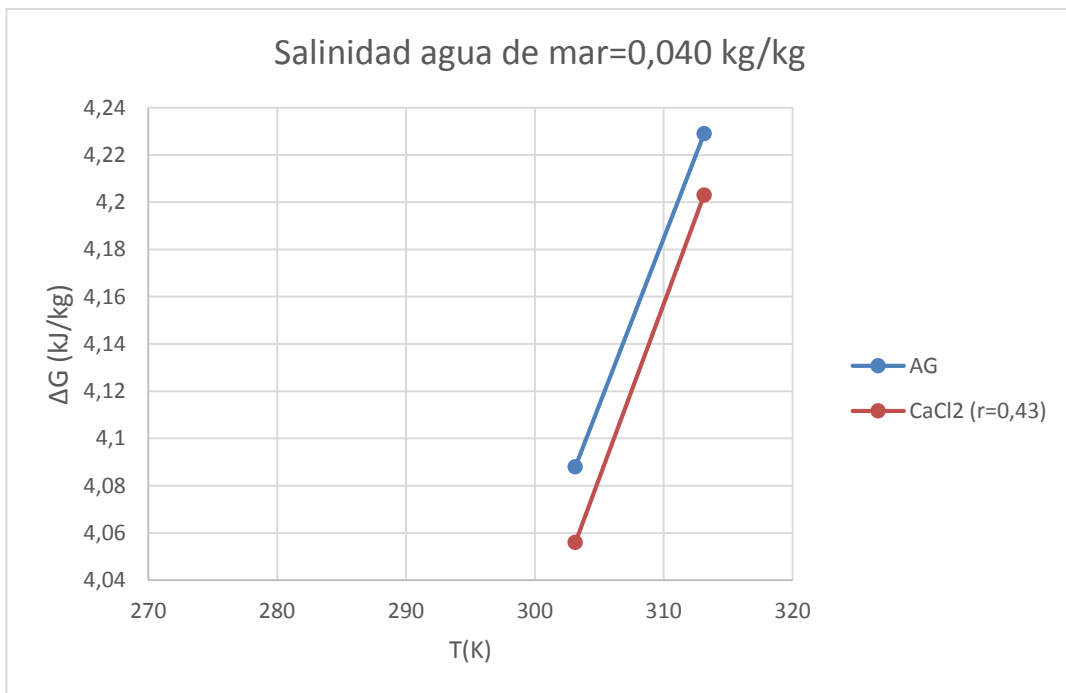


Figura 55. Energía de desalación ($r=0,45$) y energía de separación por ósmosis directa (CaCl_2) para $S=0,040$ kg/kg. ($r_1 = r_2 = 0,43$).

6.11. Análisis de resultados

En este apartado, se comparará la pérdida porcentual de la cantidad de agua pura obtenida por el proceso de forward osmosis, para aquellos solutos en los que fue necesaria dicha disminución para cumplir las restricciones del equipo 1, con la disminución porcentual de la energía de separación de la DS. En el caso del $MgCl_2$, no fue necesario disminuir r_1 , por lo que la cantidad de producto obtenido por la forward osmosis es la misma que la obtenida por los procesos de desalación convencionales, es decir, se podrán comparar los límites termodinámicos de ambos procesos para una misma cantidad de agua pura extraída.

NaCl

S (kg/kg)	Disminución AG (%)	Disminución producto (%)
0,03	3,18	4,00
0,04	1,65	2,00
0,04	2,47	3,00

Tabla 51. Comparación resultados NaCl.

KCl

S (kg/kg)	Disminución AG (%)	Disminución producto (%)
0,03	1,58	2,00
0,04	2,34	3,00
0,04	2,35	3,00

Tabla 52. Comparación resultados KCl.

MgCl₂

S (kg/kg)	Disminución AG (%)
0,025	0,891
0,035	2,733
0,04	2,815

Tabla 53. Comparación resultados MgCl₂.

CaCl₂

S (kg/kg)	Disminución AG (%)	Disminución producto (%)
0,03	4,08	5,00
0,04	3,38	4,00
0,04	1,76	2,00

Tabla 54. Comparación resultados CaCl₂.

6.12. Conclusiones

El análisis termodinámico de los solutos NaCl, KCl y CaCl₂, muestra que, para establecer condiciones de operación en las que $\Delta G_{DESALACIÓN} > \Delta G_{FO}$, con una extracción de disolvente $r=45\%$, es necesario disminuir r_{FO} para cumplir con la espontaneidad del equipo 1, con lo que se produciría una disminución de agua pura obtenida.

El estudio revela que, para los tres solutos, esa disminución de producto es mayor (porcentualmente) que la disminución de ΔG_{FO} , por lo que podríamos decir que la forward osmosis tendría pocas opciones de tener un sitio en el mercado de la desalación con esas draw solutions.

Sin embargo, no ocurre lo mismo para el MgCl₂, donde si encontramos condiciones de operación que satisfacen las restricciones del sistema, alcanzando un rendimiento exergético del 41%. Esto convierte al MgCl₂ en un posible candidato para hacer de la forward osmosis una alternativa viable a la tecnología actual existente, en principio, puesto que habría que tener en cuenta los aspectos económicos del proceso, que quedan fuera del alcance de este proyecto.

No olvidemos que los valores tabulados del MgCl₂ para el modelo de los dos parámetros, modelo utilizado para predecir el comportamiento de sus propiedades termodinámicas, corresponden únicamente a dos temperaturas (273, 15 K y 298,15 K). Por ello, el uso de modelos que permitan conocer sus propiedades termodinámicas con mayor exactitud para temperaturas dentro de ese rango, en el que se encuentran la mayoría de los mares de nuestro planeta, será primordial para realizar un análisis de la tecnología con mayor precisión.

ANEXO A: PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DEL AGUA DE MAR

Densidad (kg/m³)			
T (K)	Salinidad (kg/kg)		
	0,025	0,035	0,040
283,15	1019,100	1026,936	1030,854
288,15	1018,283	1026,040	1029,918
293,15	1017,226	1024,910	1028,753
298,15	1015,941	1023,561	1027,371
303,15	1014,443	1022,005	1025,786

Tabla 55. Densidad del agua de mar a diferentes temperatura y salinidad.

Coefficiente osmótico			
T (K)	Salinidad (kg/kg)		
	0,025	0,035	0,040
283,15	0,8997	0,9029	0,9051
288,15	0,9011	0,9049	0,9067
293,15	0,9024	0,9057	0,9080
298,15	0,9034	0,9068	0,9091
303,15	0,9041	0,9082	0,9100

Tabla 56. Coeficiente osmótico del agua de mar a diferente temperatura y salinidad.

ANEXO B: PRESIÓN DE CADA SOLUTO CUANDO

$$\Delta G_{FO} > \Delta G_{DESALACIÓN}$$

NaCl

S (Kg/Kg)	b (mol/kg)	P(bar)				
0,025	0,413	17,69	18,056	18,38	18,70	19,01
0,035	0,596	24,85	25,36	25,82	26,28	26,71
0,04	0,691	28,78	29,38	29,91	30,46	30,95
		10°C	15°C	20°C	25°C	30°C

Tabla 57. Presiones de la solución de la DS de NaCl a diferentes salinidades y temperaturas

KCl

S (Kg/Kg)	b (mol/kg)	P(bar)				
0,025	0,413	17,62	17,96	18,24	18,60	18,97
0,035	0,596	25,30	25,79	26,21	26,72	26,72
0,04	0,691	29,24	29,81	30,31	30,90	32,21
		10°C	15°C	20°C	25°C	30°C

Tabla 58. Presiones de la solución de la DS de KCl a diferentes salinidades y temperaturas

MgCl₂

S (Kg/Kg)	b (mol/kg)	P(bar)	
0,025	0,278	16,97	18,25
0,035	0,377	23,63	27,02
0,04	0,444	28,35	30,38
		0°C	25°C

Tabla 59. Presiones de la solución de la DS de MgCl₂ a diferentes salinidades y temperaturas

CaCl₂

S (Kg/Kg)	b (mol/kg)	P(bar)	
0,025	0,278	18,63	19,82
0,035	0,377	26,37	28,03
0,04	0,444	30,81	30,81
		30°C	40°C

Tabla 60. Presiones de la solución de la DS de CaCl₂ a diferentes salinidades y temperaturas

REFERENCIAS

- [1] **Mostafa H. Sharqawy, John H. Lienhard V., Syed M. Zubair. 2010.** *Thermophysical properties of seawater: a review of existing correlations and data.* Massachusetts, USA: Desalination and Water Treatment, 2010. 16: 354–380.
- [2] **Xinlei Ge, Xidong Wang. 2009.** *A Simple Two-Parameter Correlation Model for Aqueous Electrolyte Solutions across a Wide Range of Temperatures.* Beijing, China: Journal of Chemical & Engineering Data, 2009. 54: 179-186 .
- [3] **Xinlei Ge, Xidong Wang, Mei Zhang. 2006.** *A new three-particle-interaction model to predict the thermodynamic properties of different electrolytes.* Beijing, China: Journal of Chemical Thermodynamics, 2007. 39: 602-612.
- [4] **Rozo Balceró, Ana Patricia. 2011.** *Influencia de la temperatura y longitud de cadena en los coeficientes osmótico y de actividad de sales de amonio cuaternario en solución acuosa.* Universidad Nacional de Colombia, Colombia: Facultad de Ciencias. 2011: Tesis Doctoral.
- [5] **Quintana Portilla, María Cora. 2013.** *Contribución al diseño de procesos avanzados de separación mediante ósmosis directa.* Universidad de Cantabria, España: Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación. 2013: Trabajo Fin de Carrera.
- [6] **Eliseo Amado G, Luis H. Blanco. 2009.** *Aplicación del modelo de interacción iónica de Pitzer a coeficientes osmóticos de soluciones de KCl en función de la temperatura.* Universidad de Pamplona, España: Facultad de Ciencias Básicas. Revista BISTUA. ISSN 0120-4211.
- [7] **Francesc Xavier Simon. 2014.** *Ósmosis directa: proceso y aplicaciones.* ResearchGate: <https://www.researchgate.net/publication/263505688>
- [8] **Gómez Camacho, Carlos. 2012.** *Apuntes de la Asignatura Termodinámica: Sección 11ª. Potencial Químico, Equilibrio y Estabilidad en Sistemas Compuestos.* Universidad de Sevilla, Sevilla, España: Escuela Técnica Superior de Ingeniería, 2012.
- [9] **Francesc Xavier Simon. 2014.** *Ósmosis directa: proceso y aplicaciones.* ResearchGate: <https://www.researchgate.net/publication/263505688>
- [10] **Sherwood Benavides, William A. Phillip, 2016.** *Water recovery and solute rejection in forward osmosis modules: Modeling and bench-scale experiments.* University of Notre Dame, Notre Dame, USA: Journal of Membrane Science, 2016. 505: 26-35.

- [11] **Bedolla Hernández, María. 2007.** *Coefficientes de actividad y osmótico en soluciones de electrolitos fuertes del tipo 1:3, 1:4,2:1, 2:2, 3:1, 3:2 Y 4:1 a 298.15 K, usando una ecuación modificada de Pitzer.* Universidad Autónoma de Tlaxcala, México: Facultad de Ciencias. Básicas, Ingeniería y Tecnología, 2007: Tesis Doctoral.