

Proyecto Fin de Grado

Ingeniería de la Energía

Análisis termodinámico de procesos de desalación de agua de mar basados en ósmosis directa

Autor: Cristina García Martínez

Tutores: Dra. Lourdes García Rodríguez y Dr. Bartolomé Ortega Delgado

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

Sevilla, 2017



Proyecto Fin de Grado
Ingeniería de la Energía

Análisis termodinámico de procesos de desalación de agua de mar basados en ósmosis directa

Autor:

Cristina García Martínez

Tutores:

Dra. Lourdes García Rodríguez

Dr. Bartolomé Ortega Delgado

Dpto. de Ingeniería Energética
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla
Sevilla, 2017

Proyecto Fin de Grado: Análisis termodinámico de procesos de desalación de agua de mar basados en ósmosis directa

Autor: Cristina García Martínez

Tutores: Dra. Lourdes García Rodríguez y
Dr. Bartolomé Ortega Delgado

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

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2017

El Secretario del Tribunal

Agradecimientos

En primer lugar y cómo no, a mi padre, cuánto he aprendido de ti y cuánto me queda por aprender. Es verdad eso que dicen que los hijos son el reflejo de los padres, y creo que en ti he tenido el reflejo más bonito, de valentía, coraje, constancia, responsabilidad, amor, alegría y cariño. Por estar ahí cada día, por poner la tele en mute y escucharme, por librarme de los agobios y hacerme reír con las ocurrencias que solo a ti se te ocurren, por hacerlo todo más fácil.

A mi madre, mi ángel.

A Juanma, por perseguir mis sueños a mi lado, por no dejar que me rinda y por hacerme sentir un poquito más grande, más especial y sobre todo, más afortunada.

A mi familia y a mis amigas, destaco a Alicia, por ser el mayor tesoro que me llevo de esta etapa, por estar ahí cuando más lo he necesitado y ser protagonista de mis mejores anécdotas.

Finalmente, me gustaría expresar mi más profundo agradecimiento a mi tutora Lourdes García, gracias a su disposición y comprensión. Con sus consejos y correcciones he podido llevar a cabo este Trabajo.

Cristina García Martínez

Sevilla, 2017

Resumen

El presente proyecto tiene como objetivo una evaluación termodinámica de un conjunto de *draw solutions*, que pueden ser candidatas a ser utilizadas en la desalación de agua de mar a través de un proceso de ósmosis directa. Estas soluciones han sido tomadas de dos artículos: “*Thermo-responsive oligomeric poly(tetrabutylphosphoniumstyrenesulfonate)s as draw solutes for forward osmosis (FO) applications*” y “*A Simple Two-Parameter Correlation Model for Aqueous Electrolyte Solutions across a Wide Range of Temperatures*”, y el estudio se ha realizado distinguiendo las electrolíticas de las que no lo son.

En este trabajo se desarrolla y explica un software de cálculo genérico realizado por Cristina García Martínez y Lourdes García Rodríguez cuya función es analizar termodinámicamente *draw solutions* para poder evaluarlas de manera crítica y exhaustiva y así razonar cuál es la más viable para este tipo de tecnología.

Abstract

The present project has as objective a thermodynamic evaluation of a set of draw solutions that can be candidates to be used in the desalination of sea water through a process of forward osmosis. These solutions have been taken from two articles: "*Thermo-responsive oligomeric poly (tetrabutylphosphoniumstyrenesulfonates draw solutes for forward osmosis (FO) applications*" and "*A Simple Two-parameter Correlation Model for Aqueous Electrolyte Solutions across Wide Range of Temperatures*" , and the study has been made by distinguishing electrolytes from those that are not.

This work develops and explains a generic calculation software made by Cristina García Martínez and Lourdes García Rodríguez whose function is to analyze critically and exhaustively thermodynamically draw solutions to evaluate them and select which is the most viable for this type of technology.

ÍNDICE

| | |
|--|-------------|
| Agradecimientos | 7 |
| Resumen | 9 |
| Abstract | xi |
| Índice de Figuras | xv |
| Índice de Tablas | xvii |
| Notación | xix |
| 1 Introducción | 21 |
| 1.1 <i>Estado actual de la tecnología</i> | 22 |
| 1.2 <i>El futuro de la desalación</i> | 25 |
| 1.3 <i>Objetivo</i> | 25 |
| 1.4 <i>Estudio y desarrollo de una planta de desalación mediante FO por la Universidad de Yale</i> | 25 |
| 1.5 <i>Desalación de agua de mar basada en osmosis directa</i> | 28 |
| 1.6 <i>Comparación entre ósmosis directa y ósmosis inversa</i> | 29 |
| 1.7 <i>Conceptos básicos</i> | 31 |
| 1.1.1 <i>Equilibrio osmótico</i> | 31 |
| 1.1.2 <i>Presión osmótica</i> | 32 |
| 2 Propiedades del agua de mar | 35 |
| 2.1 <i>Ecuaciones de estado para el agua pura</i> | 36 |
| 2.1.1 <i>Densidad del agua pura</i> | 36 |
| 2.1.2 <i>Entalpía másica del agua pura</i> | 36 |
| 2.1.3 <i>Entropía másica del agua pura</i> | 36 |
| 2.2 <i>Ecuaciones de estado para el agua de mar</i> | 37 |
| 2.2.2 <i>Densidad del agua de mar</i> | 37 |
| 2.2.3 <i>Capacidad térmica másica isóbara para el agua de mar</i> | 37 |
| 2.2.4 <i>Entalpía másica del agua de mar</i> | 38 |
| 2.2.5 <i>Entropía másica del agua de mar</i> | 38 |
| 2.3 <i>Ecuaciones de estado para el tratamiento de disoluciones</i> | 39 |
| 2.3.2 <i>Coefficiente osmótico del disolvente</i> | 39 |
| 2.3.3 <i>Coefficiente de actividad de soluto</i> | 40 |
| 3 Membrana | 41 |
| 3.1 <i>Introducción</i> | 42 |
| 3.2 <i>Historia</i> | 44 |
| 3.3 <i>Limitaciones del proceso</i> | 45 |
| 3.3.1 <i>Concentración de polarización</i> | 45 |
| 3.3.2 <i>Ensuciamiento de las membranas</i> | 46 |
| 3.3.3 <i>Difusión inversa del soluto</i> | 48 |
| 3.3.4 <i>Draw Solution</i> | 48 |
| 3.4 <i>Avances desarrollados en las membranas</i> | 50 |
| 3.5 <i>Configuraciones de las membranas</i> | 54 |
| 3.5.1 <i>Configuración plana</i> | 54 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.5.2 | Configuración tubular | 54 |
| 3.5.3 | Configuración de fibra hueca | 55 |
| 3.5.4 | Configuración de arrollamiento en espiral | 56 |
| 4 | Aplicaciones de la Tecnología de OD | 59 |
| 4.1 | <i>Tratamiento, purificación y desalinización de agua</i> | 60 |
| 4.2 | <i>Concentración de alimentos</i> | 61 |
| 4.3 | <i>Industria farmacéutica</i> | 61 |
| 4.4 | <i>Generación de energía</i> | 61 |
| 4.5 | <i>Fertilizante</i> | 62 |
| 4.6 | <i>Bolsas de hidratación</i> | 62 |
| 5 | Sostenibilidad en la Desalinización de Agua de Mar | 63 |
| 5.1 | <i>Dilución osmótica para la conservación de la energía</i> | 64 |
| 5.2 | <i>Ósmosis en la ingeniería para la protección ambiental</i> | 64 |
| 5.3 | <i>Membranas en el mar: Residuos de combustibles</i> | 66 |
| 5.4 | <i>Aumento de la ósmosis para recursos hídricos en la agricultura</i> | 68 |
| 5.5 | <i>Panorama</i> | 70 |
| 6 | Evaluación de solutos para OD en Aplicaciones de Desalación | 71 |
| 6.1 | <i>Solutos no electrolíticos</i> | 71 |
| 6.2 | <i>Solutos electrolíticos</i> | 76 |
| 7 | Comparación de Solutos | 79 |
| 7.1 | <i>Solutos no electrolíticos</i> | 79 |
| 7.1.1 | PSSP5 | 79 |
| 7.1.2 | PSSP11 | 80 |
| 7.2 | <i>Solutos electrolíticos Tipo 1-1 [20]</i> | 81 |
| 7.2.1 | NaCl | 81 |
| 7.2.2 | KF | 82 |
| 7.2.3 | HBr | 82 |
| 8 | Viabilidad de la aplicación de la OD a la desalación de agua de mar | 85 |
| 9 | Conclusiones | 87 |
| | Referencias | 89 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1-1: Agua en el planeta. Proceso de desalinización [1] | 21 |
| Figura 1-2: Escasez de agua prevista para 2040 [2] | 22 |
| Figura 1-3: Capacidad de agua desalada instalada en el mundo (1980 – 2015) [4] | 23 |
| Figura 1-4: Capacidad de agua desalada instalada en España (1970 – 2010) [4] | 24 |
| Figura 1-5: Esquema del nuevo proceso de desalación de ósmosis directa de Yale [7] | 26 |
| Figura 1-6: Comparación del proceso de OD y OI [5] | 28 |
| Figura 1-7: Esquema de funcionamiento global de una planta de ósmosis directa | 28 |
| Figura 1-8: Relación presión osmótica-energía necesaria [8] | 30 |
| Figura 1-9: Solución en equilibrio osmótico | 33 |
| Figura 3-1: Representación del funcionamiento de las membranas | 41 |
| Figura 3-2: Tecnologías de separación | 43 |
| Figura 3-3: Membrana de película delgada tipo FO-1 | 52 |
| Figura 3-4: Membrana de película delgada tipo FO-2 | 52 |
| Figura 3-5: Configuración tubular de la membrana | 55 |
| Figura 3-6: Configuración de fibra hueca de la membrana | 55 |
| Figura 3-7: Configuración en espiral de la membrana | 56 |
| Figura 3-8: Esquema de funcionamiento de las membranas arrolladas en espiral | 57 |
| Figura 4-1: Campos de aplicación de la ósmosis directa | 59 |
| Figura 4-2: Esquema de producción de agua | 60 |
| Figura 4-3: Esquema 2 unidades OD + 1 unidad OI | 60 |
| Figura 4-4: Representación esquemática de una planta de generación de energía mediante PRO | 61 |
| Figura 4-5: OD para producir fertilizantes | 62 |
| Figura 4-6: Bolsas de hidratación de HTI | 62 |
| Figura 5-1: Aplicaciones de la FO | 65 |
| Figura 5-2: Esquema del sistema de producción de algas | 67 |
| Figura 5-3: Uso del agua durante el siglo pasado y FO | 68 |
| Figura 6-1: Comportamiento de la viscosidad de distintas DS | 72 |
| Figura 6-2: Comportamiento de la presión osmótica de SSP, PSSP5, PSSP6, PSSP11 | 72 |
| Figura 8-1: Esquema de funcionamiento de FO | 85 |
| Figura 8-2: Evolución de la presión osmótica de cada corriente que atraviesa el equipo | 85 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 3-1: Propiedades básicas de los procesos de separación con membranas [10] | 43 |
| Tabla 3-2: Ensuciamiento | 47 |
| Tabla 3-3: DS utilizados en ósmosis directa y sus métodos de recuperación | 49 |
| Tabla 3-4: Características generales de las DS que afectan al rendimiento de la FO y su impacto | 50 |
| Tabla 3-5: Evolución de las membranas | 51 |
| Tabla 3-6: Índices de rechazo típicos en una membrana en ósmosis | 53 |
| Tabla 6-1: Síntesis y propiedades de SSP y PSSP | 72 |
| Tabla 6-2: Presión osmótica, flujo de agua permeable y flujo inverso de soluto | 73 |

Notación

| | |
|-------|--|
| MSF | Destilación súbita por efecto flash |
| MED | Destilación multiefecto |
| MVC | Compresión mecánica de vapor |
| OI | Ósmosis inversa |
| OD | Ósmosis directa |
| PRO | Ósmosis por presión retardada |
| FO | Forward osmosis (OD) |
| RO | Reverse osmosis (OI) |
| IDA | International Desalination Association |
| DS | Draw solution (solución de extracción) |
| FS | Feed solution (solución de alimentación) |
| DSd | Draw solution diluida |
| DSc | Draw solution concentrada |
| UF | Ultrafiltración |
| MD | Destilación por membrana |
| L | Límite |
| CP | Polarización por concentración |
| CA | Acetato de celulosa |
| Q | Caudal |
| J_w | Coefficiente de flujo |
| BW | Brine water (agua salada) |

1 INTRODUCCIÓN

Entendida como uno de los elementos más importantes para la supervivencia, el agua dulce es, sin duda, necesaria y útil en un sinnúmero de formas para la continuación de la vida en el planeta.

No cualquier tipo de agua sirve para el hombre, ya que en el mundo, de un total del 100%, un 97.5% es salada frente a un 2.5% que es dulce. La salinidad del agua de mar es de media superior al 3 por ciento, cosa que la hace no apta para el consumo humano, agrícola o industrial. Del agua dulce, el 69.7% está retenida en casquetes polares, un 30% está almacenada subterráneamente y sólo un 0.3% es la cantidad disponible para el consumo humano.

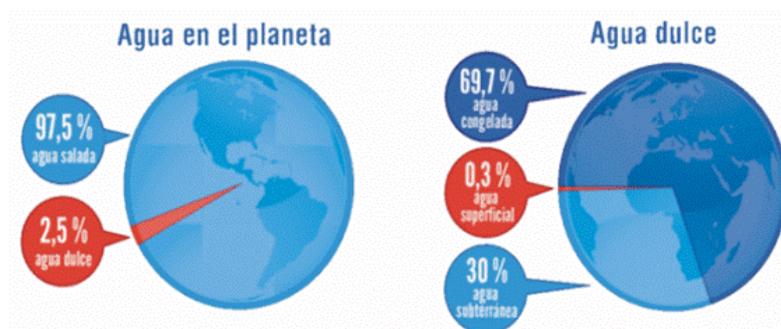


Figura 1-1: Agua en el planeta. Proceso de desalinización [1]

La escasez de agua se suele dar en zonas geográficas del planeta donde las lluvias son escasas. Por tanto, estas son más propensas a sufrir episodios de sequía, que pueden traer consigo restricciones en el consumo. Una quinta parte de los países a nivel mundial se enfrentarán a una crisis hídrica para el 2040. La escasez será provocada por la urbanización, el crecimiento demográfico y el aumento de la demanda de agua.

¿Cuáles son las naciones más vulnerables frente al cambio climático?

Un reciente estudio del Instituto de Recursos Mundiales decidió clasificar a los países más vulnerables a las futuras crisis hídricas. La investigación concluyó que el Medio Oriente será la región que más sufrirá. En el siguiente mapa se puede apreciar que de los 33 países altamente vulnerables a un déficit de agua, 14 son de este continente.



Figura 1-2: Escasez de agua prevista para 2040 [2]

La desalación permite la producción de agua potable eliminando la sal disuelta y otras impurezas que pueda haber en el agua de mar o salobre. El agua que sale de una planta desaladora no depende del clima y por lo tanto está disponible de forma continua durante todas las estaciones del año. La desalación del agua ofrece soluciones para mejorar la calidad de aguas residuales, proporcionar agua allí donde escasea, o asegurar su presencia allí donde se produzcan catástrofes naturales (terremotos, inundaciones, etc.).

1.1 Estado actual de la tecnología

Hoy en día, el principal problema de la desalación es el alto coste de producción debido al consumo energético necesario, pero éste cada vez es menor.

Más tarde en los 80, se llegaron a valores de 15 kWh/m³ para las plantas de compresión de vapor y 8-10 kWh/m³ para las de ósmosis inversa, llegando hoy en día a valores en torno a 3 kWh/m³ en el campo de la desalinización por ósmosis, y mejorando con pasos pequeños a través de sucesivas innovaciones tecnológicas, en su mayoría, en los sistemas de recuperación energética.

Se puede decir que los márgenes todavía disponibles para reducir los consumos energéticos con la tecnología actual son ya bastante reducidos, y en el caso particular de la gran industria española, están próximos al agotamiento. [3] El límite de consumo puede considerarse como la asíntota a perseguir en el perfeccionamiento de los sistemas actuales, y las principales plantas se encuentran ya muy próximas al mismo.

Una reducción adicional se podría obtener mediante la utilización de cámaras isobáricas en lugar de turbinas Pelton junto con una pequeña reducción de la presión de trabajo, y ciertos perfeccionamientos en la arquitectura de las centrales. Esta combinación permitiría situar la asíntota del consumo en el nivel de 2,5 kWh/m³. Diseñando sistemas de captación y pretratamiento que no generen una repercusión mayor de 0,5 kWh/m³ sobre el agua producto, se configura un objetivo de 3 kWh/m³ de consumo global de desalación.

Según el IDA (International Desalination Association and GWI DesalData), en el 2013 se esperaba que

entraran en funcionamiento plantas de desalación con una capacidad total de 6 millones de m³/día, alcanzando la capacidad total de 80,9 millones de m³/día entre todas las 17.277 plantas de desalación que se encuentran por todo el mundo.

El incremento de esta capacidad, está cada vez más marcado por el sector industrial, pues desde el año 2010, el 45% de las nuevas plantas de desalación fueron encargadas por industrias como centrales eléctricas y refinerías.

Por otro lado se espera que el 1% de población que ahora depende de la desalación aumente hasta el 25% en 2025, lo que conllevaría una brutal subida en la ejecución de plantas desaladoras. Y todo ello se debe en gran parte al número de países emergentes con grandes problemas de escasez de agua los cuales se agravan debido al aumento poblacional y desarrollo industrial.

Analizando las plantas desaladoras construidas y puestas en operación durante los últimos 30 años, se observa como a partir del año 2000 el crecimiento a nivel mundial ha sido espectacular, como muestra la siguiente figura:

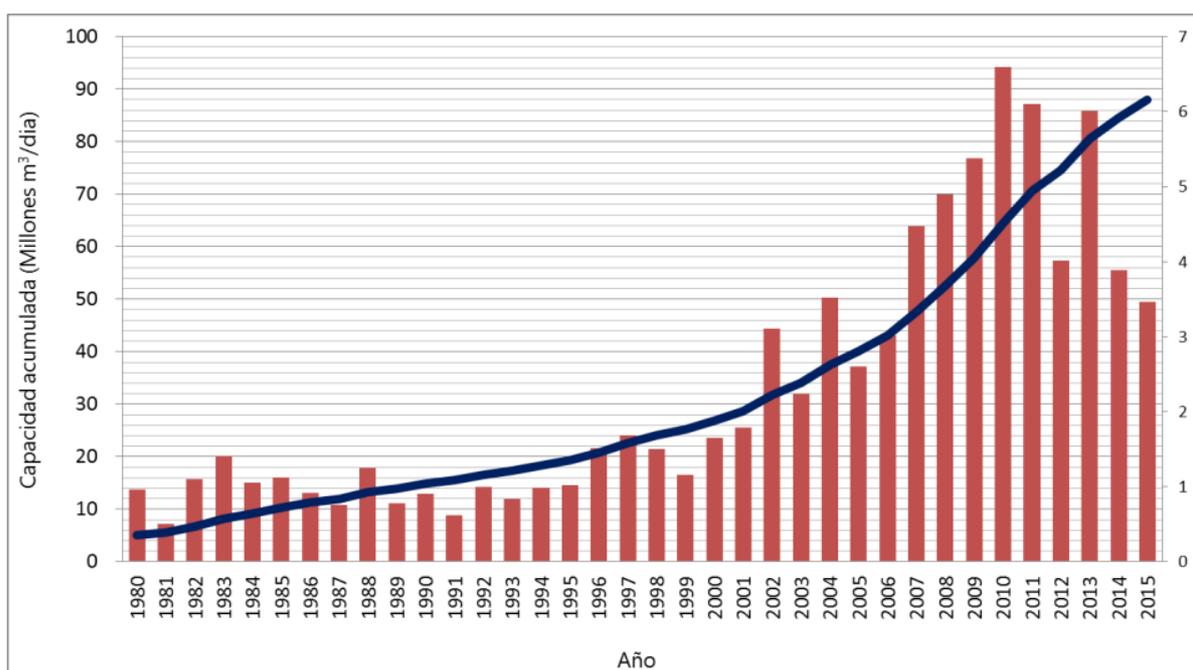


Figura 1-3: Capacidad de agua desalada instalada en el mundo (1980 – 2015) [4]

La evolución en España ha sido similar a la evolución a nivel mundial. En el año 2000, la capacidad de producción de agua desalada era de aproximadamente 1,2 millones de m³/d con 750 plantas desaladoras construidas.

En 2005, el número de desaladoras era de 950 con una capacidad de producción de 1,5 millones de m³ /d. A partir de ese año, se desarrolla el denominado Plan Hidrológico Nacional que culmina en 2010 con una capacidad de producción de agua desalada de 2,8 millones de m³ /d, lo que coloca a España como el cuarto país del mundo en capacidad de producción de agua desalada.

La siguiente figura muestra la evolución de la capacidad instalada de agua desalada en España entre 1970 y

2010:

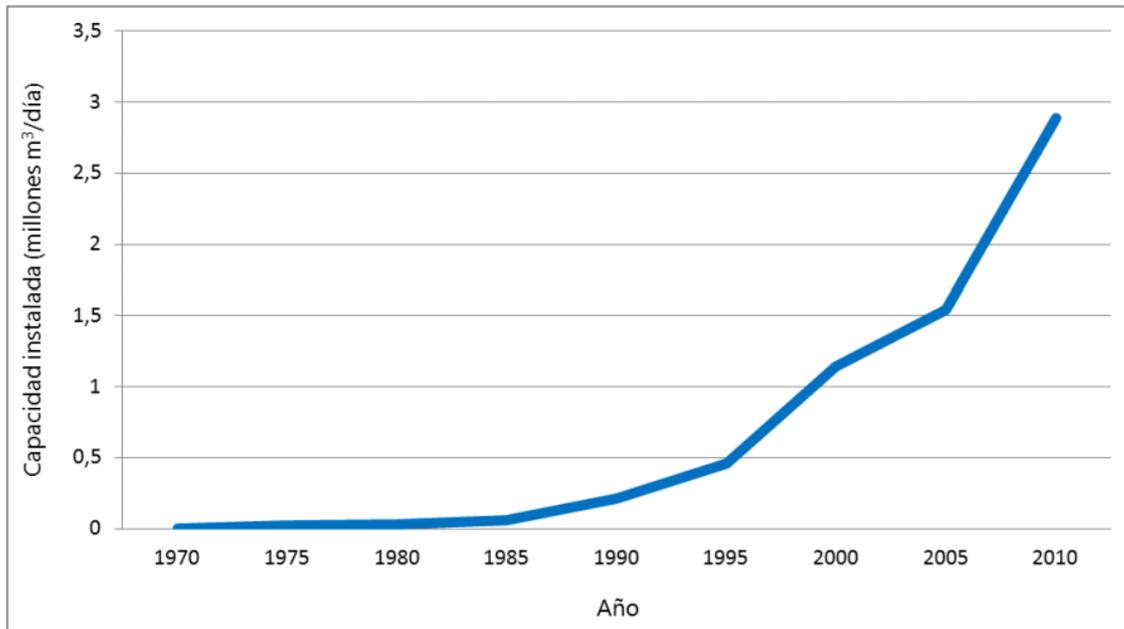


Figura 1-4: Capacidad de agua desalada instalada en España (1970 – 2010) [4]

El motivo de este aumento significativo son las continuas mejoras en esta tecnología, cosa que ha provocado una mejora de la eficiencia y una reducción en el consumo de energía vinculado además a un menor coste de producción.

Las tecnologías de desalación son numerosas y están basadas en diferentes técnicas que se pueden dividir en dos grupos: procesos en los cuales el agua no cambia de estado durante el tratamiento y procesos en los cuales el agua tiene un cambio de estado, ya sea pasando por una fase gaseosa o por una fase sólida.

Procesos con cambio de estado durante el tratamiento

- Pasando por una fase gaseosa
 - Compresión mecánica de vapor (MVC)
 - Destilación multi-efecto (MED)
 - Destilación flash multi-etapa (MSF)
- Pasando por una fase sólida
 - Congelación

Procesos sin cambio de estado durante el tratamiento

- Electrodeionización capacitiva
- Electrodiálisis
- Ósmosis inversa

Otras tecnologías de desalación menos desarrolladas industrialmente son las siguientes:

- Procesos de desalinización solar
- Formación de hidratos
- Intercambio iónico

1.2 El futuro de la desalación

En la actualidad no se contempla ningún proceso nuevo de desalación. No cabe esperar a medio plazo más que el perfeccionamiento de los actuales. Los procesos de evaporación, han alcanzado su techo tecnológico. En el campo de las membranas queda todavía un largo y prometedor camino por recorrer. Hace falta más investigación en nuevos productos más baratos y con mejores características. De forma paulatina se están produciendo mejoras, pero de no demasiada importancia. Ese avance se producirá sin duda, cuando pueda extenderse el caso de la desalación a otros campos donde hoy todavía resulta prohibitivo el uso del agua desalada. Cada vez más son las personas que esperan que la investigación científica aporte soluciones viables para resolver el problema de la falta de agua. La desalación del agua de mar, sin ser la panacea, sí puede contribuir eficazmente en muchos casos.

1.3 Objetivo

El objetivo de este proyecto es desarrollar y explicar un software de cálculo genérico que se habrá realizado previamente para analizar termodinámicamente el proceso de desalación de agua de mar basado en ósmosis directa.

Así, se podrá evaluar una serie de sustancias de potencial interés en el proceso de ósmosis directa (*draw solutions*) de manera crítica y exhaustiva para razonar cuál es la más viable para este tipo de tecnología.

1.4 Estudio y desarrollo de una planta de desalación mediante FO por la Universidad de Yale

La ósmosis directa no es un proceso implantado en el mundo tecnológico de la desalación, no ocurre lo mismo con la ósmosis inversa. En los últimos años, la ósmosis directa ha recibido mayor interés tanto para la obtención de agua pura como para la concentración de soluciones, debido a que las condiciones de operación son relativamente más suaves en comparación con la ósmosis inversa.

Por ello, la Universidad de Yale fue la primera en construir una planta piloto para testar las ventajas de la ósmosis directa que se detallarán a continuación.

El proyecto, dirigido por el profesor Menachem Elimelech y los estudiantes graduados Robert L. McGinnis y Jeffery R. McCutcheon, contará con el proceso de ósmosis directa, que difiere de las tecnologías de desalinización existentes, en el que se utiliza la presión osmótica, en lugar de la presión hidráulica o evaporación térmica, para separar el agua dulce desde una fuente de agua de mar o agua salobre.

Este enfoque promete reducciones significativas en el consumo y costo de energía, así como en altas recuperaciones de agua de alimentación y en corrientes de descarga de salmuera muy reducidas.

La clave de la capacidad del proceso de ósmosis directa (FO) para lograr una desalinización eficiente es la composición de la “disolución extractora” (DrawSolution, DS) utilizada.

Es un hecho bien conocido que el agua fluirá de una solución diluida a una concentrada (cuando estas soluciones están separadas por una membrana semipermeable al disolvente), y que una solución muy concentrada extraerá agua de una fuente salina salobre o de agua de mar. La dificultad de utilizar este fenómeno en la práctica ha sido la identificación de una solución concentrada que contenga solutos que puedan eliminarse eficaz y completamente. Una solución de azúcar concentrada podría utilizarse, por ejemplo, para efectuar la desalinización de agua salobre, pero esto sólo daría como resultado una solución de azúcar menos concentrada, no agua dulce.

El proceso FO desarrollado en Yale utiliza un grupo único de solutos removibles para crear una DS para la desalinización. Cuando el amoníaco y los gases de dióxido de carbono se disuelven en agua en la proporción correcta, favorecen la formación de una solución altamente concentrada de sales de amonio. Esta solución puede tener una presión osmótica muy alta, lo que la hace ideal para extraer agua de las fuentes salinas, pero lo que hace que esta solución sea más ventajosa para su uso en FO es la capacidad de las sales de descomponerse cuando se calienta, en amoníaco y gas dióxido de carbono, lo que permite su eficiente y completa eliminación y reutilización.

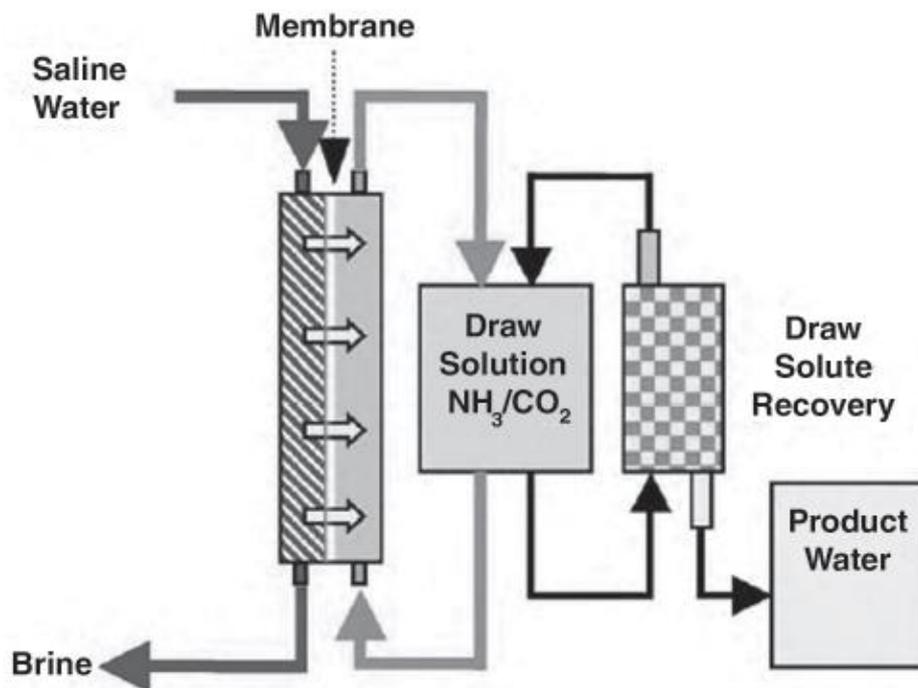


Figura 1-5: Esquema del nuevo proceso de desalinización de ósmosis directa de Yale [7]

Por lo tanto, en este proceso intervienen tanto una membrana como un proceso térmico, de modo que la separación se consigue utilizando una membrana semipermeable, pero la energía utilizada para esa separación es en forma de calor.

Coste energético

- En la mayoría de los casos, FO utilizará menos de la mitad de la energía térmica necesaria para la destilación multiefecto (MED), la tecnología de desalinización térmica existente más eficiente. Los mencionados autores defienden que FO tiene la capacidad adicional de usar calor a temperaturas mucho más bajas o más altas que MED o MSF. FO puede usar calor tan bajo como 40 °C, que está justo por encima del valor del vapor que entra en los condensadores en una planta de energía eléctrica. A esta temperatura, el coste de la energía térmica es muy bajo. FO también puede utilizar fuentes de calor de temperatura más alta, lo que da el beneficio de reducir en gran medida la cantidad total de calor requerido. A temperaturas que oscilen entre 200 °C y 250 °C, por ejemplo, FO puede alcanzar un Gained Output Ratio (GOR, generalmente utilizado para comparar las eficiencias de desalación térmica, con un mayor número se indica menos calor utilizado), de cerca de 30. La desalinización MED normalmente tiene un GOR de 8-12, dependiendo de su configuración.
- Además en el mencionado artículo se cita que el consumo eléctrico de FO es también mucho menor que el de las tecnologías de desalinización existentes. En la mayoría de los casos, FO requiere menos de 0,25 kWh/m³ de agua producida. Esto es aproximadamente el 21% de lo requerido por MED y 9% de lo requerido por RO.
La combinación de mínimos costes de calor y consumo eléctrico promete hacer FO el mejor proceso de desalinización con respecto al costo de la energía.

Alta recuperación

Las altas presiones osmóticas características de la solución de extracción de sal de amonio permiten la recuperación de agua dulce a partir de fuentes salinas altamente concentradas. Las pruebas de laboratorio muestran una desalinización eficaz de soluciones de NaCl de 3,4 M, una salinidad que corresponde aproximadamente a un 85% de recuperación de una fuente típica de agua de mar. La realización de este potencial requerirá la investigación de estrategias apropiadas de pretratamiento, pero la capacidad de FO para producir recuperaciones muy altas es incomparable con los métodos de desalación existentes.

Un impacto significativo de esta capacidad aumentada será la reducción en el volumen de corrientes de descarga de salmuera de las plantas de desalinización. En el caso de la desalación de agua salobre, las altas recuperaciones que se consiguen con FO pueden permitir cero descarga de líquido de operación (ZLD), capacidad crítica en la desalación en ambientes interiores. ZLD quizás se haga posible en la desalación de agua de mar, siempre que se pueda encontrar un uso para las grandes cantidades de sal que se produciría.

La combinación de bajos costos de energía, altas recuperaciones de agua de alimentación y descarga de salmuera minimizada prometen hacer a la FO un proceso altamente útil de desalinización. Se espera que el coste total de agua de FO también será mucho menor que la de RO o MED, pero las pruebas que se realicen proporcionarán la información necesaria para las estimaciones detalladas del costo total.

1.5 Desalación de agua de mar basada en osmosis directa

La Ósmosis Directa (FO), es un fenómeno, por el cual, a través de una membrana semipermeable, el agua pasa de una solución más diluída (feed solution, FD) a una altamente concentrada (draw solution, DS), debido al gradiente de presión osmótica generado entre ambas. A consecuencia de este proceso, se consigue la dilución de la solución extractora (DS), disminuyendo su presión osmótica hasta llegar a igualarse a la de alimentación. En ese momento, se llega al equilibrio y cesa el flujo de agua.

En este caso, no será necesario un equipo generador de presión hidráulica, como sí se requiere en la ósmosis inversa. Esto implica que la energía necesaria es mucho menor en FO, pues el principal consumo de energía está en el proceso de separación y recuperación de la solución extractora, y se ve que este es mucho menor que los de ósmosis inversa. Una DS ideal es capaz de generar una gran presión osmótica y es fácilmente recuperable, lo cual es crucial en procesos de FO.

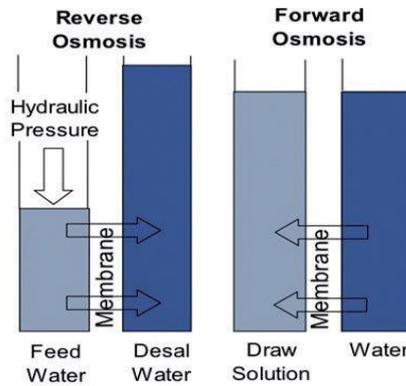


Figura 1-6: Comparación del proceso de OD y OI [5]

El posterior aporte de calor o de trabajo a la solución extractora permitirá separar el agua pura de la solución, volviendo ésta al estado de concentración inicial.

El proceso deberá contar con dos equipos, tal y como se observa en la Figura 1-7, de esta manera, se separará el agua pura de la solución extractora tras el proceso de ósmosis.

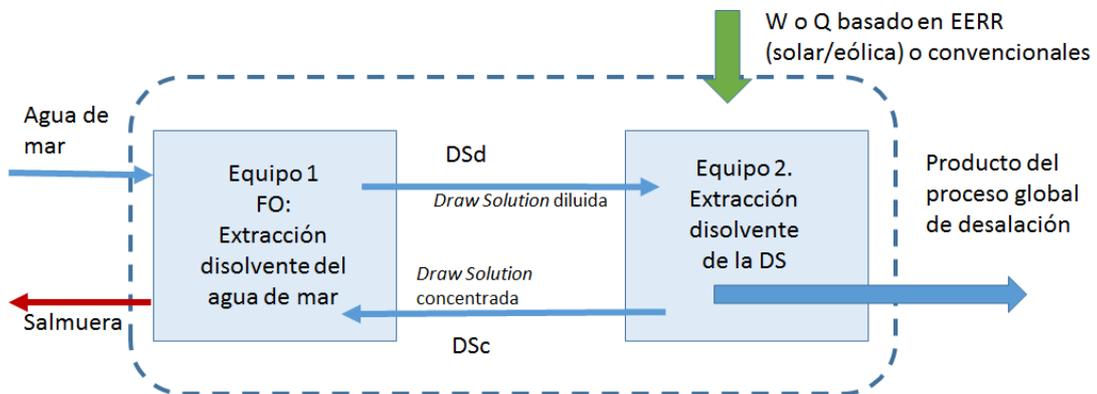


Figura 1-7: Esquema de funcionamiento global de una planta de ósmosis directa

La primera etapa del proceso es la correspondiente al equipo en el que se produce la ósmosis directa, proceso espontáneo y que por tanto no consume energía, exceptuando la necesaria para la circulación de los flujos en el equipo. En el segundo equipo se produce el aporte de energía mediante el que se consigue la separación del agua pura a partir de la solución extractora.

La correcta selección del soluto que conformará la solución extractora es indispensable tanto para mantener la espontaneidad del proceso de FO, gracias a una elevada diferencia de presiones osmóticas entre las disoluciones, como para optimizar el consumo energético, ya sea mediante aporte de calor o de trabajo, que supone la posterior separación del agua pura de la solución extractora.

La obtención de agua pura (producto) mediante este procedimiento requiere un aporte energético que deberá ser menor que el de la ósmosis inversa, para que tenga utilidad el proceso de FO en aplicaciones de desalación. Esto en principio será posible siempre y cuando se escoja adecuadamente la solución extractora.

Principales ventajas de usar la ósmosis directa

Las principales ventajas del uso de la ósmosis directa (FO) son que opera a presiones hidráulicas bajas o nulas respecto al ambiente, tiene un alto rechazo de una amplia gama de contaminantes, y puede tener una menor propensión a la incrustación de la membrana que los procesos de membrana a presión.

Debido a que la única presión involucrada en el proceso FO es causada por la resistencia al flujo en el módulo de membrana, el equipo utilizado es muy simple y el soporte de la membrana es menos problemático.

Además, para el procesamiento alimentario y farmacéutico, FO tiene el beneficio de concentrar la corriente de alimentación sin requerir altas presiones o temperaturas que puedan ser perjudiciales para la solución de alimentación. Para aplicaciones médicas, FO puede ayudar en la liberación lenta y precisa de fármacos que tienen baja biodisponibilidad oral debido a su solubilidad o permeabilidad limitada.

1.6 Comparación entre ósmosis directa y ósmosis inversa

Como ya se ha puntualizado anteriormente la principal diferencia entre la ósmosis directa (FO) y la ósmosis inversa (RO) está en el sentido de la transferencia de disolvente a través de la membrana. Desde la solución más diluida hacia la más concentrada en la ósmosis directa, proceso espontáneo. O desde la solución concentrada a la más diluida en el caso de ósmosis inversa, proceso que precisa ejercer presión sobre la solución concentrada.

En una primera instancia el uso de la ósmosis directa debería suponer un ahorro de energía, ya que el gradiente de presión osmótica se produce de manera natural, este hecho no está tan claro ya que en el segundo paso, donde se produce la recuperación de la draw solution, es inevitable un elevado consumo de energía. A pesar de optimizar tanto como nos sea posible la draw solution y reducir significativamente el ensuciamiento producido en la membrana, la eficiencia energética de los dos procesos debe ser muy similar, o superior en el caso de la ósmosis directa [4].

Los costes totales de la desalinización mediante ósmosis inversa supone entre un 20-35% del coste total del proceso, una suma elevada cuando el precio de la electricidad es alto, por lo que la FO se ha abierto camino como alternativa a la RO, hecho desconcertante cuando comparamos los requisitos energéticos, pues estos son superiores en la ósmosis directa [4].

El artículo utilizado como base, con referencia [4] analiza las necesidades energéticas de la desalación mediante FO en los siguientes términos:

La energía mínima necesaria para la desalinización de un vapor de alimentación depende de la composición de alimentación y del ratio de recuperación. Podemos diferenciar entre “dos necesidades energéticas” diferentes, por un lado la transferencia inicial de agua de la alimentación a una solución de arrastre (Draw Solution) de una mayor presión osmótica, y por otro la energía teórica necesaria para la regeneración.

Se denomina proceso de regeneración a la extracción de disolvente de la solución de arrastre, proceso en el cual simultáneamente se obtiene el producto y se regenera la solución de arrastre para volver a extraer disolvente a partir de agua salada.

La penalización energética teórica es la diferencia entre la energía teórica requerida para la desalinización directa y la energía teórica para la regeneración. Esta penalización energética, y la energía teórica total requerida para la regeneración de la draw solution dependen sólo de la presión osmótica de la solución de extracción y no de su composición química [4].

La Figura 1-8 pone de manifiesto la necesidad de ratios pequeños de presión osmótica durante la regeneración si se desean procesos de ósmosis directa tan eficientes como los procesos RO.

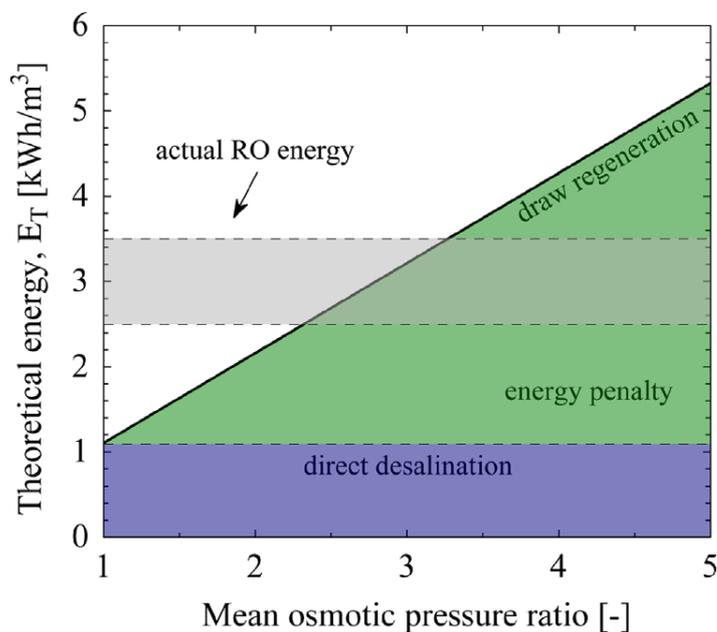


Figura 1-8: Relación presión osmótica-energía necesaria [8]

Otra diferencia entre ambos procesos reside en que la ósmosis inversa es generalmente de accionamiento eléctrico, requiere energía eléctrica, mientras que el proceso de regeneración en ósmosis directa puede ser también impulsada térmica o químicamente [8].

A pesar de lo anteriormente expuesto, la FO permite la desalinización de aguas de alta salinidad, hecho imposible de llevar a cabo con la tecnología de ósmosis inversa. Una alternativa que se ha propuesto para mitigar el consumo de energía es la utilización de sistemas híbridos, o la integración de FO (para la desalinización) y RO (para la recuperación de soluto), pero su inviabilidad desde el punto de vista industrial ha sido una barrera en su desarrollo. No obstante, otras alternativas se han planteado como la FO-UF (ultra filtración) o FO-MD (destilación por membrana) [9].

Incluso con la optimización de la DS, y el beneficio de las reducidas incrustaciones de sales en la etapa de regeneración, es improbable que el proceso global de ósmosis directa se acerque a la eficiencia energética de la ósmosis inversa para la desalinización del agua de mar.

Por esta razón, será mejor enfocarse en aplicaciones con alta salinidad y aplicaciones que no requieran regeneración del drenaje para la ósmosis directa, pues estos son campos en los que la ósmosis inversa no podrá competir [8].

1.7 Conceptos básicos

En este apartado se explicarán dos conceptos termodinámicos básicos para la posterior comprensión de la tecnología: equilibrio osmótico y presión osmótica.

1.1.1 Equilibrio osmótico

Dado un sistema aislado formado por dos subsistemas compuestos, α y β , cuyo límite intermedio $L^{\alpha\rightleftharpoons\beta}$ fuese rígido y semipermeable a uno de los componentes (y por tanto también diatérmico). Por conveniencia, cada uno de los subsistemas se define por las variables de estado extensivas: energía termodinámica, volumen y cantidades de materia de los componentes.

El equilibrio de dicho sistema aislado se describe de manera adecuada por su entropía de la forma:

$$dS = dS^\alpha + dS^\beta$$

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

Al ser el conjunto aislado, las variaciones de las variables de estado en cada subsistema son iguales y de signo opuesto a las del otro subsistema:

$$dV = dV^\alpha + dV^\beta = 0 \rightarrow dV^\beta = -dV^\alpha \quad (1)$$

$$dU = dU^\alpha + dU^\beta = 0 \rightarrow dU^\beta = -dU^\alpha \quad (2)$$

$$dn_B = dn_B^\alpha + dn_B^\beta = 0 \rightarrow dn_B^\beta = -dn_B^\alpha \quad (3)$$

La variación de entropía del conjunto se expresa en función de las variaciones de las variables de estado de uno de los subsistemas:

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

Si, como se indicó anteriormente, el límite intermedio es semipermeable a uno de los componentes, diatérmico, y además rígido, el equilibrio que se establece se denomina osmótico.

En el equilibrio osmótico existe igualdad de temperaturas y diferencia nula de potencial químico del componente al cual el límite es semipermeable (B). Por otra parte, no existe relación entre presiones ni entre diferencias de potenciales químicos del resto de componentes.

$$L^{\alpha \rightleftharpoons \beta} \equiv R, S_B \rightarrow D \quad \rightarrow \quad dU^\alpha \neq 0; dV^\alpha = 0; dn_B^\alpha \neq 0; dn_A^\alpha = 0$$

$$\text{Equilibrio } dS = 0$$

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

$$\mu_B^\alpha(T^\alpha, p^\alpha, n_C^\alpha) - \mu_B^\beta(T^\beta, p^\beta, n_C^\beta) \neq 0 \quad (4)$$

$$\mu_A^\alpha(T^\alpha, p^\alpha, n_C^\alpha) - \mu_A^\beta(T^\beta, p^\beta, n_C^\beta) = 0 \quad (5)$$

1.1.2 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 T y a una presión de equilibrio para cada subsistema p^α y p^β . El objetivo será calcular la diferencia de presiones $\pi = p^\beta - p^\alpha$, denominada presión osmótica.

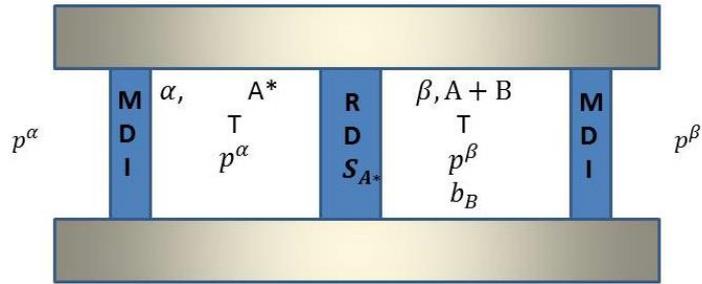


Figura 1-9: Solución en equilibrio osmótico

Cuando se da el equilibrio osmótico entre dos subsistemas se alcanza una diferencia nula de potencial químico entre el disolvente en la disolución y el disolvente en estado puro.

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

Esta diferencia de potenciales químicos puede expresarse en función del coeficiente osmótico del disolvente en la disolución mediante el uso de un estado intermedio del disolvente puro a la presión de la disolución.

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

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

La expresión anterior puede formularse según la presión osmótica en forma de cocientes de valor unidad, cuyo numerador dependerá de la disolución y el denominador del disolvente puro.

$$\pi(T, p^\beta, b_B) = p^\beta - p^\alpha$$

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

De las dos ecuaciones anteriores, la primera está más próxima al diseño y la segunda a la operación.

Se puede calcular la presión osmótica de forma exacta mediante la aplicación del teorema del valor medio al denominador de la primera de las dos ecuaciones anteriores:

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

Si la solución es tan diluida que su comportamiento es ideal y si se puede admitir la nulidad del coeficiente de compresibilidad isoterma del disolvente, la presión osmótica no dependerá de las presiones del disolvente o de la solución, obteniéndose por tanto, la aproximación de Vant Hoff.

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

2 PROPIEDADES DEL AGUA DE MAR

Millones de personas en el mundo confían en la desalación de agua de mar para cubrir sus necesidades de consumo de agua. Debido al incremento de población y a la limitación de las fuentes de agua potable existentes, la demanda de esta actividad ha aumentado considerablemente.

Para el diseño y optimización de sistemas de desalación, los ingenieros requieren una serie de correlaciones precisas, sencillas y fáciles de usar.

Como primera aproximación, la mayoría de las propiedades físicas del agua de mar son similares a las del agua pura, las cuales pueden ser descritas por funciones según temperatura y presión. Sin embargo, debido a que el agua de mar es una mezcla de agua pura y sales marinas, la salinidad debe ser conocida como tercera propiedad independiente, además de la temperatura y la presión.

Las diferencias entre las propiedades del agua pura y del agua de mar pueden tener importantes efectos en el diseño del sistema: densidad, capacidad térmica másica y elevación del punto de ebullición son ejemplos de propiedades cuya variación afecta al rendimiento del sistema de desalación de manera significativa. Por lo tanto, es necesario identificar con precisión las propiedades físicas y térmicas del agua de mar para modelar, analizar y diseñar procesos de desalación.

Las ecuaciones de estado utilizadas en el presente estudio han sido obtenidas de *M.H. Sharqawy et al.*[6], y estas no tienen en cuenta el efecto de la presión, al considerarse dicho efecto omisible en aplicaciones de desalación.

A continuación, se presentan las ecuaciones de estado que sirven para describir las propiedades del agua de mar y que son interesantes para el análisis y diseño de sistemas de desalación. Así mismo se incluyen las ecuaciones de estado correspondientes a las propiedades del agua saturada necesarias para los cálculos realizados en este trabajo.

2.1 Ecuaciones de estado para el agua pura

2.1.1 Densidad del agua pura

$$\rho_W = a_1 + a_2 \cdot T + a_3 \cdot T^2 + a_4 \cdot T^3 + a_5 \cdot T^4 \quad (6)$$

Donde:

$$\begin{aligned} a_1 &= 9.99 \cdot 10^2 \\ a_2 &= 2.034 \cdot 10^{-2} \\ a_3 &= -6.162 \cdot 10^{-3} \\ a_4 &= 2.261 \cdot 10^{-5} \\ a_5 &= -4.657 \cdot 10^{-8} \end{aligned}$$

2.1.2 Entalpía másica del agua pura

$$h_W = a_1 + a_2 \cdot T + a_3 \cdot T^2 + a_4 \cdot T^3$$

Donde:

$$\begin{aligned} a_1 &= 141.355 \\ a_2 &= 4202.07 \\ a_3 &= -0.535 \\ a_4 &= 0.004 \end{aligned}$$

Unidad de h_W : [J/kg]

Rango de validez: $5 \leq T \leq 200^\circ\text{C}$

2.1.3 Entropía másica del agua pura

$$s_W = a_1 + a_2 \cdot T + a_3 \cdot T^2 + a_4 \cdot T^3 + a_5 \cdot T^4$$

Donde:

$$\begin{aligned} a_1 &= 0.1543 \\ a_2 &= 15.383 \\ a_3 &= -2.996 \cdot 10^{-2} \\ a_4 &= 8.193 \cdot 10^{-5} \\ a_5 &= -1.370 \cdot 10^{-7} \end{aligned}$$

Unidad de s_W : [$\frac{\text{J}}{\text{kg}} \cdot \text{K}$]

Rango de validez: $5 \leq T \leq 200^\circ\text{C}$

2.2 Ecuaciones de estado para el agua de mar

2.2.2 Densidad del agua de mar

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

Donde:

$$\begin{aligned}a_1 &= 9.99 \cdot 10^2 \\a_2 &= 2.034 \cdot 10^{-2} \\a_3 &= -6.162 \cdot 10^{-3} \\a_4 &= 2.261 \cdot 10^{-5} \\a_5 &= -4.657 \cdot 10^{-8} \\b_1 &= 8.020 \cdot 10^2 \\b_2 &= -2.001 \\b_3 &= 1.677 \cdot 10^{-2} \\b_4 &= -3.060 \cdot 10^{-5} \\b_5 &= -1.613 \cdot 10^{-5}\end{aligned}$$

Unidad de ρ_{SW} : $\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right]$

Rango de validez: $0 \leq T \leq 180^\circ\text{C}$; $0 \leq S \leq 0.16 \text{ kg/kg}$

2.2.3 Capacidad térmica másica isóbara para el agua de mar

$$C_{SW} = a_1 + a_2 \cdot S + a_3 \cdot S^2 - (a_4 + a_5 \cdot S + a_6 \cdot S^2) \cdot 10^{-4} \cdot T + (a_7 + a_8 \cdot S + a_9 \cdot S^2) \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + \frac{4.186}{1000}$$

Donde:

$$\begin{aligned}a_1 &= 1.0049 \\a_2 &= -0.0162 \\a_3 &= 3.5261 \cdot 10^{-4} \\a_4 &= 3.2506 \\a_5 &= 1.4795 \\a_6 &= 0.777 \\a_7 &= 3.8013 \\a_8 &= -1.2084 \\a_9 &= -0.0612 \\a_{10} &= -1.613 \cdot 10^{-5}\end{aligned}$$

Unidad de C_{SW} : $\left[\frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}\right]$

Rango de validez: $0 \leq T \leq 180^\circ\text{C}$; $0 \leq S \leq 12 \cdot Y_0$

2.2.4 Entalpía másica del agua de mar

$$h_{SW} = h_W - S \cdot (a_1 + a_2 \cdot S + a_3 \cdot S^2 + a_4 \cdot S^3 + a_5 \cdot T + a_6 \cdot T^2 + a_7 \cdot T^3 + a_8 \cdot S \cdot T + a_9 \cdot S^2 \cdot T + a_{10} \cdot S \cdot T^2)$$

Donde:

$$a_1 = -2.348 \cdot 10^4$$

$$a_2 = 3.152 \cdot 10^5$$

$$a_3 = 2.803 \cdot 10^6$$

$$a_4 = -1.446 \cdot 10^7$$

$$a_5 = 7.826 \cdot 10^3$$

$$a_6 = -4.417 \cdot 10^1$$

$$a_7 = 2.139 \cdot 10^{-1}$$

$$a_8 = -1.991 \cdot 10^4$$

$$a_9 = 2.778 \cdot 10^4$$

$$a_{10} = 9.728 \cdot 10^1$$

Unidad de h_{SW} : $\left[\frac{\text{J}}{\text{kg}}\right]$

Rango de validez: $10 \leq T \leq 120^\circ\text{C}$; $0 \leq S \leq 0.12 \text{ kg/kg}$

2.2.5 Entropía másica del agua de mar

$$s_{SW} = s_W - S \cdot (a_1 + a_2 \cdot S + a_3 \cdot S^2 + a_4 \cdot S^3 + a_5 \cdot T + a_6 \cdot T^2 + a_7 \cdot T^3 + a_8 \cdot S \cdot T + a_9 \cdot S^2 \cdot T + a_{10} \cdot S \cdot T^2)$$

Donde:

$$a_1 = -4.231 \cdot 10^2$$

$$a_2 = 1.463 \cdot 10^4$$

$$a_3 = -9.880 \cdot 10^4$$

$$a_4 = 3.095 \cdot 10^5$$

$$a_5 = 2.562 \cdot 10^1$$

$$a_6 = -1.443 \cdot 10^{-1}$$

$$a_7 = 5.879 \cdot 10^{-4}$$

$$a_8 = 6.111 \cdot 10^1$$

$$a_9 = 8.041 \cdot 10^1$$

$$a_{10} = 3.035 \cdot 10^{-1}$$

Unidad de s_{SW} : $\left[\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}\right]$

Rango de validez: $10 \leq T \leq 120^\circ\text{C}$; $0 \leq S \leq 50.12 \text{ g/kg}$

2.3 Ecuaciones de estado para el tratamiento de disoluciones

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

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

Cuando en disolución, el soluto se encuentra en una proporción extremadamente pequeña, el estado termodinámico correspondiente se expresa con el superíndice ∞ , que significa en “dilución infinita”, lo que equivale a que la fracción molar de A sea prácticamente la unidad.

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

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

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

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

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

2.3.2 Coeficiente osmótico del disolvente

Definido, ϕ , 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.

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

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:

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

2.3.3 Coeficiente de actividad de soluto

Definido γ_B , como el factor de corrección del cociente de actividades absolutas, para igual temperatura y presión, de una solución muy diluida referida a la dilución infinita.

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

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:

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

3 MEMBRANA

Se entiende como membrana una barrera selectiva que separa dos fases adyacentes y permite el intercambio de materia o energía entre las fases de manera específica.

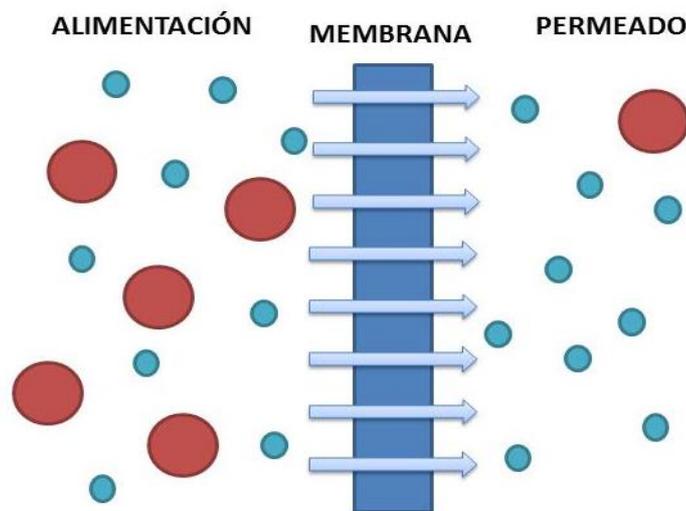


Figura 3-1: Representación del funcionamiento de las membranas

A continuación, se presenta una serie de características inherentes a las membranas.

Retención o rechazo

Es el porcentaje de soluto que NO pasa a través de la membrana. En procesos de ósmosis se denomina rechazo y se refiere al porcentaje de las sustancias (minerales) del agua de abastecimiento o de alimentación FS que son retenidos por la membrana.

Se expresa como:

$$Re = \frac{X_F - X_P}{X_F} \cdot 100 = \frac{C_F - C_P}{C_F} \cdot 100$$

Siendo:

Re = Retención (%)

X_F = Concentración de soluto en la alimentación (fracción másica)

X_P = Concentración en el permeado (fracción másica)

C_F = Concentración de soluto en la alimentación (kg/m^3)

C_P = Concentración en el permeado (kg/m^3)

La retención determina la calidad final del permeado en un sistema de filtración por membranas y se utiliza para evaluar la efectividad de una membrana determinada.

Factor de recuperación

Es el cociente, expresado en porcentaje, entre el caudal de permeado y el caudal de alimentación a la membrana. En los procesos de ósmosis, es un término utilizado para describir el porcentaje del volumen del agua de abastecimiento que es “recuperado” como permeado.

Se expresa como:

$$Y = \frac{q_P}{q_F} \cdot 100 = \left(1 - \frac{q_C}{q_F}\right) \cdot 100$$

Siendo:

q_P = Caudal de permeado (m^3/h)

q_F = Caudal de alimentación (m^3/h)

q_C = Caudal de concentrado o rechazo (m^3/h)

3.1 Introducción

A la hora de atravesar las membranas, los fluidos requieren energía que se consigue mediante una fuerza impulsora. Los procesos de separación con membranas se pueden agrupar en función de su fuerza impulsora en:

- Presión hidrostática: microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF), ósmosis inversa (OI), separación de gases (GS) y pervaporación (PV)
- Gradiente de concentración o de potencial químico: diálisis (D), pervaporación (PV) y la ósmosis directa (OD)
- Potencial eléctrico: electrodiálisis (ED)
- Gradiente de presiones de vapor: destilación con membranas (MD)

En la Tabla 3.1 se muestran la fuerza impulsora y el método de transporte de los procesos de separación con membranas.

| Proceso | Gradiente Impulsor | Método de transporte |
|---------|--------------------|----------------------|
| MF | ΔP | Exclusión de tamaño |
| UF | ΔP | Exclusión de tamaño |
| NF | ΔP | Exclusión de tamaño |
| OI | ΔP | Solución-Difusión |
| GS | ΔP | Solución-Difusión |
| PV | ΔC | Solución-Difusión |
| ED | ΔV | Exclusión de Donnan |
| D | ΔC | Difusión |
| OD | ΔC | Solución-Difusión |
| MD | ΔT | Difusión |

Tabla 3-1: Propiedades básicas de los procesos de separación con membranas [10]

Dentro de los procesos de separación con membranas con la presión como gradiente impulsor, se distinguen las tecnologías de microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis, cuyas diferencias radican en la presión hidráulica que se aplica y en el tamaño de poro de las membranas utilizadas. El gradiente de presión empleado es de 0,1 a 5 bares en el caso de la microfiltración, de 1 a 10 bares en ultrafiltración, de 3 a 30 bares en nanofiltración y de 10 a 100 bares en el caso de la ósmosis inversa.

Para la obtención de aguas para consumo humano, donde es imprescindible una alta calidad de las mismas, se hace necesario el uso de membranas de separación de rango iónico pertenecientes a la tecnología de ósmosis para evitar el paso de los contaminantes más pequeños.

En la Figura 3-3, se muestra el rango de tamaños de operación que presentan las tecnologías:

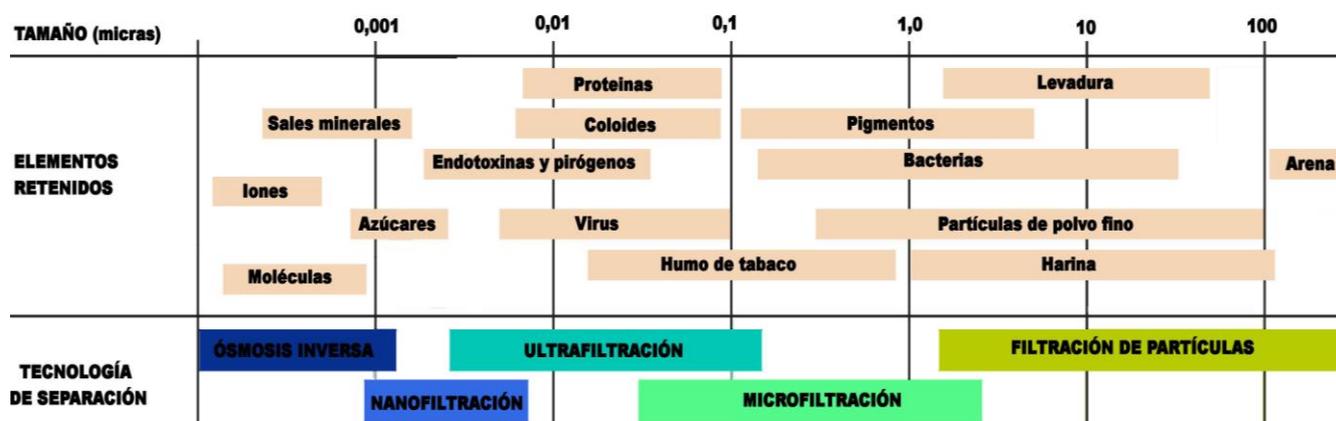


Figura 3-2: Tecnologías de separación

3.2 Historia

Los primeros estudios sobre membranas se remontan al siglo XVIII cuando Nollet (1752) descubrió que una vejiga de cerdo permitía el paso preferencial de etanol cuando se ponía en contacto con una mezcla de agua-etanol en un lado y agua pura en el otro. Otros estudios sobre el transporte de materia en membranas se llevaron a cabo por Graham (1866) que estudió la difusión de gases a través de diferentes medios. Más estudios se llevaron a cabo con materiales naturales (vejigas de animales, goma).

Traube (1867) fue el primero en elaborar una membrana semipermeable artificial precipitando ferrocianuro cúprico en una capa fina de porcelana porosa. Esta membrana fue utilizada por Pfeffer (1877) para el estudio de la ósmosis.

La interpretación del fenómeno osmótico y el transporte de materia a través de membranas se basa en los estudios de Fick (1855), que interpretó la difusión de líquidos como función de un gradiente de concentración, y de Van't Hoff (1887) que proporcionó una explicación termodinámica de la presión osmótica.

Posteriormente, Nernst (1888) y Planck (1890) introdujeron la ecuación de flujo para electrolitos bajo la fuerza impulsora de un gradiente de concentración o potencial eléctrico. La historia preliminar de la ciencia sobre membranas con los fenómenos básicos descritos e interpretados culmina con Donnan (1911) que describe la teoría del equilibrio de membrana y los potenciales de membrana en presencia de electrolitos. [10]

En el siglo XX, la ciencia y tecnología de membranas avanza con Bechhold (1908) que desarrolla el primer método para crear membranas sintéticas impregnando un filtro de papel con una disolución de nitrocelulosa en ácido acético glacial. Estas membranas de nitrocelulosa fueron empleadas por otros investigadores hasta el desarrollo del primer dispositivo de hemodiálisis (1944) que implicó el uso de membranas en aplicaciones médicas de gran escala.

A partir de 1950, se desarrolló una industria basada en las membranas con el interés de su uso práctico en aplicaciones técnicas importantes. El avance en la química de polímeros implicó la creación de un gran número de polímeros sintéticos disponibles para la síntesis de nuevas membranas. Además, se desarrollaron teorías para describir las propiedades de transporte de las membranas y se estudiaron las propiedades de las membranas de intercambio iónico.

Un acontecimiento importante fue el desarrollo por Loeb y colaboradores (1964) de una membrana de estructura asimétrica para ósmosis inversa basada en acetato de celulosa mediante un proceso de inversión de fase. Además del acetato de celulosa, se probaron otros polímeros sintéticos para la preparación de membranas hasta el desarrollo de membranas compuestas polimerizadas por Cadotte (1981) y Riley (1967) y colaboradores. Poco después del desarrollo eficiente de membranas, se idearon módulos en los que empaquetarlas y recogerlas.

En los años setenta, las membranas sintéticas y su utilización a escala industrial comenzaron a aplicarse en la desalinización y purificación de agua para producir agua potable y de gran calidad. A partir de entonces, se convirtieron en una herramienta usada ampliamente en ingeniería de procesos con un impacto importante técnico y comercial.

Actualmente, los procesos de membrana se utilizan en tres áreas principales: desalinización de agua de mar y purificación de aguas residuales, producción de agua ultrapura o la separación de mezclas moleculares en la industria alimentaria y médica, y aplicaciones de membrana en órganos artificiales y sistemas terapéuticos.

3.3 Limitaciones del proceso

Principalmente, la razón del creciente desarrollo de la ósmosis directa sobre la ósmosis inversa reside en que tiene menos problemas de ensuciamiento, una mayor cantidad de agua de recuperación y además tiene potencial respecto a minorar el consumo de energía.

No obstante, dichas ventajas no están exentas de ciertos inconvenientes como son:

- las limitaciones del proceso debido a las características de la propia DS
- el flujo sustancial de agua
- una recuperación eficiente con un consumo mínimo de energía
- la difusión inversa del soluto
- la polarización por concentración
- la tendencia al ensuciamiento

A diferencia de las membranas utilizadas en los procesos de ósmosis inversa (reverse osmosis; RO), la FO requiere de mínimos aportes de energía para lograr la separación a través de estas, el inconveniente principal reside en las altas cantidades de energía necesaria en el paso posterior (recuperación de la draw solution).

Como se ha comentado anteriormente, existen varios motivos que limitan el uso de la ósmosis directa en procesos a gran escala. Algunos de estos factores limitantes son la concentración de polarización, el ensuciamiento de la membrana y la difusión inversa de soluto. Estos están gobernados por factores como la orientación de la membrana, el diseño inadecuado de esta, la concentración o la naturaleza de la solución de alimentación (FS) o de la de extracción (DS) y las condiciones de operación (temperatura de la FS o de la DS).

3.3.1 Concentración de polarización

Es un fenómeno derivado del propio proceso de separación en todo tipo de membranas, ya sea en procesos accionados por presión o accionados por ósmosis.

Se desarrolla debido a la aparición de la diferencia de concentración en la interfase de la membrana, es decir, se produce por la acumulación o disminución de solutos cerca de la superficie de esta.

La concentración de polarización en procesos FO puede clasificarse en polarización de concentración interna (ICP) y polarización de concentración externa (ECP), esta separación se debe a la geometría característica de las membranas asimétricas de ósmosis directa, las cuales constan de una capa activa densa y una capa soporte porosa.

La polarización por concentración sucede externamente en la interfase disolución-superficie de la membrana, e internamente en la capa soporte porosa.

La ocurrencia de CP fue encontrada a ambos lados de la membrana e influyen de forma directa en la disminución del flujo de agua y en la recuperación a través de la membrana selectiva.

3.3.1.1 Polarización por concentración externa (ECP)

Este fenómeno es un fenómeno común tanto en los procesos de ósmosis directa como de ósmosis inversa. Se produce en la superficie de la capa activa de la membrana debido a la diferencia en la concentración de la solución entre la superficie de la membrana y la masa de la solución.

En los procesos de ósmosis directa, a su vez, podemos diferenciar entre polarización por concentración externa concentrativa o dilutiva, que se dé una u otra depende principalmente de la orientación de la membrana.

Nos encontramos frente a una ECP concentrativa cuando la alimentación fluye sobre la capa activa de la membrana dando lugar a la acumulación de solutos y se produce un aumento de la concentración de alimentación en la interfase de alimentación- capa activa; sin embargo, si la variación de la concentración se alcanza en la interfase draw solution-capa activa, se produce una ECP diluida. Esta aparece cuando la capa soporte de la membrana está confrontada a la feed solution.

Los efectos producidos por este fenómeno son relativamente insignificantes.

3.3.1.2 Polarización por concentración interna (ICP)

La polarización por concentración interna se refiere a la ocurrencia de polarización dentro de la capa porosa de la membrana debido a la incapacidad del soluto para penetrar la capa densa selectiva de la membrana fácilmente. Esto provoca un flujo a través de la membrana bastante bajo.

Al igual que en la ECP, se puede distinguir entre concentrativa y dilutiva.

La ICP concentrativa tiene lugar cuando se opera de tal forma que la alimentación se enfrenta a la capa soporte porosa de la membrana. La penetración de soluto a través de la capa activa hace que la solución de alimentación se concentre, provocando una zona más concentrada en la capa porosa, por lo que la fuerza motriz se reduce bastante.

Por el contrario, si la capa soporte porosa está enfrentada a la Draw Solution en vez de a la solución de alimentación lo que acaece es la ICP dilutiva.

Basándonos en algunos estudios experimentales, la reducción del flujo de agua en la FO se debe principalmente al origen de la ICP, pudiendo incluso disminuir el flujo de agua en un 80%.

La polarización por concentración interna concentrativa es más deseable que la dilutiva ya que se producen mayores flujos de agua durante la desalinización.

3.3.2 Ensuciamiento de las membranas

Es un fenómeno inevitable en todos los procesos de membrana y se hace visible con el paso del tiempo, lo que puede llegar a ser un serio problema si no se limpian periódicamente.

Sin embargo, el ensuciamiento de las membranas es menos usual en procesos de membrana accionados osmóticamente en comparación con los procesos a presión, porque estos operan con baja o ninguna presión hidráulica.

Los procesos FO o PRO son elecciones atractivas sobre otros procesos accionados por presión porque al ser menor el ensuciamiento de las membranas se requiere menos limpieza y mantenimiento, se dispondrá de una membrana de mayor vida útil y se podrá producir más agua producto, a la vez que se disminuyen los costes de operación y capital.

Otra de las ventajas que llevan adscritas este tipo de membranas es que en muchos casos pueden limpiarse mediante retrolavado, lo que simplifica la eliminación del ensuciamiento orgánico e inorgánico, reduciendo así

la necesidad del uso externo de agentes químicos para la limpieza; lo que supone una ventaja debido a que no sólo no perjudica la selectividad de la membrana y le quita vida de la útil, sino que también reduce el consumo de energía adicional y elimina los flujos de residuos concentrados.

La aplicación de corriente eléctrica para limpiar la instalación da como resultado el restablecimiento de flujo de agua a su valor original para ambas alimentaciones. Sin embargo, si las membranas no se limpian periódicamente, el ensuciamiento puede llegar a ser un serio problema a largo plazo. Al contrario de lo que pasa con el ensuciamiento orgánico e inorgánico, es difícil limpiar físicamente y controlar el ensuciamiento biológico debido a la fuerte adherencia de las bacterias a la superficie de la membrana y a la formación de una matriz de sustancia polimérica extracelular pegajosa.

Por lo tanto, la limpieza física no puede recuperar el flujo disminuido debido al ensuciamiento biológico y será necesario controlarlo con productos químicos que contengan cloro.

La concentración de polarización y el ensuciamiento de las membranas son hechos graves e inevitables en la ósmosis directa porque ambos efectos causan un incremento de la resistencia de la membrana y una reducción en su permeabilidad.

Se requiere, en general, una mayor comprensión de los mecanismos de concentración de la polarización y de ensuciamiento de membranas para mejorar la eficiencia de los procesos de FO.

En la tabla siguiente, se presenta un resumen de los estudios recientes que se han realizado sobre el ensuciamiento de las membranas en los procesos de FO, se distingue el tipo de ensuciamiento y la medida para acabar con él.

| Tipo de ensuciamiento (ejemplo de ensuciamiento tipo) | Medida de mitigación |
|---|---|
| Ensuciamiento orgánico | Limpieza física (Estrategias de control hidrodinámico) |
| Ensuciamiento orgánico (alginato) | Limpieza hidráulica |
| Ensuciamiento inorgánico (incrustación de yeso) | Limpieza hidráulica |
| Ensuciamiento orgánico | Limpieza hidráulica |
| Ensuciamiento orgánico y coloidal combinado (alginato, ácidos húmicos, albúmina de suero bovino como modelo orgánico; coloides de sílice como impurezas de modelo inorgánico) | Limpieza física (Estrategias de control hidrodinámico) |
| Ensuciamiento inorgánico (incrustaciones) | Limpieza física (Enjuagar la superficie de la membrana con agua pura e introducir continuamente burbujas de aire) |
| Ensuciamiento orgánico e inorgánico combinado (alginato y yeso) | Limpieza física (Estrategias de control hidrodinámico) |
| Ensuciamiento orgánico y coloidal combinado (alginato, coloides de sílice y su mezcla) | Limpieza física (Retrolavado osmótico con solución salina y agua ultrapura) |
| Ensuciamiento orgánico (alginato de sodio) | Espaciador |
| Ensuciamiento biológico | Limpieza física (Cambios en la temperatura de trabajo) |
| Ensuciamiento inorgánico (incrustaciones) | Recubrimiento para la funcionalización de superficies de óxido de grafeno |

Tabla 3-2: Ensuciamiento

3.3.3 Difusión inversa del soluto

La difusión inversa del soluto a través de la membrana hacia la solución de alimentación parece una realidad inevitable debido al gradiente de concentración de soluto. Es un hecho que hay que tener bien presente, puesto que podría dañar el proceso, aparte de que empeora el ensuciamiento de la membrana.

Este suceso según señalan algunas investigaciones está fuertemente ligado a la selectividad de la membrana, aunque no se ve afectado por la estructura de la capa soporte y la concentración de la draw solution.

Una proporción elevada del flujo inverso del soluto respecto al flujo directo de agua (J_s/J_w) refleja un descenso de la selectividad de la membrana y una menor eficiencia de FO.

3.3.4 Draw Solution

En la desalinización de agua de mar en los procesos de FO, el agua de alimentación salina que contiene menor concentración de soluto se envía a una membrana semipermeable (que actúa como agente separador). La fuerza motriz en este proceso es naturalmente creada por la diferencia en el gradiente entre la FS y la DS.

La tendencia del disolvente a moverse a través de la membrana debido a este gradiente osmótico es lo que ha dado al proceso de FO una ventaja sobre la desalinización con respecto a un proceso de RO convencional. Los beneficios del uso de FO sobre RO se deben en gran parte al menor costo de energía para la presión externa que se necesita para RO y el menor potencial de incrustaciones en la membrana.

Esta es la razón por la cual la investigación debe dirigirse hacia la construcción de una membrana de FO altamente eficiente y el desarrollo de soluciones de trabajo de alto rendimiento. Para ello, tres requisitos han de ser satisfechos por la DS: alto flujo de agua, recuperación simple con bajo requerimiento de energía y mínima difusión inversa de soluto. Además, la DS debe ser no tóxica, barata, que no dañe la membrana y no sensible a los cambios de pH.

Características de la DS que afectan al rendimiento de la FO

El agente osmótico, también conocido como DS, tiene varios factores que pueden afectar fácilmente al rendimiento de la FO. Estos factores comprenden principalmente:

- presión osmótica de la DS y la FS
- solubilidad del soluto de extracción
- temperatura
- concentración de la solución de extracción
- peso molecular y el tamaño de partícula de la DS

En la actualidad, el número de publicaciones sobre el proceso de FO ha aumentado, también la investigación se ha dirigido hacia el desarrollo de nuevas membranas y la mejora del rendimiento del proceso, pero poco se ha investigado en el desarrollo y la mejora de la DS.

Tipos de DS y clasificación

Se encontró que el tipo de DS es más importante que la presión osmótica de la DS, ya que la presión osmótica de la DS no juega un papel significativo a una presión osmótica más alta.

Se pueden agrupar en tres tipos:

- Con base orgánica
- Con base inorgánica
- Otros, incluyendo nuevas DS emergentes como nanopartículas magnéticas (MNPs)

Estas clasificaciones pueden subclasificarse en:

- soluciones iónicas (electrolíticas)
- soluciones no iónicas (no electrolíticas)

basándose esta clasificación en si la solución está compuesta de iones cargados o si se trata de solutos neutros.

Recientemente se han sugerido algunas nuevas DS. Investigadores han estudiado el uso de polielectrolitos de poliacrilato de sodio (PAA-Na) como solutos de extracción en FO. Aunque esta clase de solutos se caracteriza por una masa molecular comparativamente alta, a su vez pueden reducir el flujo inverso.

En la siguiente tabla se presenta un resumen de las DS utilizadas en OD y sus característicos métodos de recuperación, desde principio de los años 60 hasta la actualidad. [11]

| Año | Draw solution | Método de Recuperación |
|-----------|--|---|
| 1965 | Solutos volátiles (SO ₂) | Calentamiento o Retirada de aire |
| 1965 | Mezcla de agua con gas (SO ₂) o líquido (alcoholes alifáticos) | Destilación |
| 1972 | Al ₂ SO ₄ | Precipitación por dopaje Ca(OH) ₂ |
| 1975 | Glucosa | Ninguno |
| 1976 | Disolución de nutrientes | Ninguno |
| 1989 | Fructosa | Ninguno |
| 1992 | Ázucar | RO |
| 2002 | KNO ₃ y (SO ₂) | SO ₂ es reciclado mediante métodos estándares |
| 2005-2007 | NH ₃ y CO ₂ (NH ₄ HCO ₃) | Calentamiento moderado (60°C) |
| 2007 | Nanopartículas Magnéticas | Capturado con un separador |
| 2007 | Dendrimeros | Ajustando pH o UF |
| 2007 | Albumina | Desnaturalización y solidificación mediante calentamiento |
| 2010 | Solutos basados en 2-Metilimidazol | FO-MD |
| 2010-2011 | Nanopartículas Magnéticas | Reciclado con campo magnético |
| 2011 | Hidrogeles poliméricos receptivos a estímulos | Deshinchamiento de los hidrogeles poliméricos |
| 2011 | Fertilizantes | Innecesario |
| 2011 | Nanopartículas Hidrofílicas | UF |

Tabla 3-3: DS utilizados en ósmosis directa y sus métodos de recuperación

A la hora de seleccionar una DS concreta, es necesario tener en cuenta una serie de características:

- Presente alta presión osmótica (mayor que la alimentación)
- Sea sencillo y barato reconcentrarla tras haber sido diluida
- Sea sencillo y barato alcanzar alto grado de recuperación para minimizar o evitar las pérdidas
- Muestre mínima tendencia a producir polarización por concentración
- Baja permeabilidad inversa de soluto
- Ausencia de toxicidad
- Buena resistencia al ensuciamiento biológico
- No dañe la membrana y sea estable e inerte a pH neutro

También es importante conocer el efecto de las características principales de las DS sobre el rendimiento global del proceso (Tabla 3-5).

| Características | Impacto sobre un proceso de FO |
|-------------------------|---|
| Presión osmótica | Una alta Posm de la DS y una baja Posm de la FS (alimentación) inducen altos flujos de agua a través de la membrana |
| Solubilidad al agua | Alta solubilidad induce alta Posm y por tanto, alto flujo de agua y altas tasas de recuperación |
| Viscosidad/ difusividad | Baja viscosidad y alta difusividad inducen a altos flujos de agua |
| Peso molecular (Pmol) | Solutos de bajo Pmol producen Posm mayores que solutos de alto Pmol para la misma masa de DS, pero inducen mayor flujo inverso de soluto que solutos de alto Pmol |
| Concentración | El flujo de agua aumenta a mayores concentraciones de DS pero el incremento no es lineal. A mayor concentración de la DS, la polarización por la concentración dilutiva se incrementa resultando en una mejora del flujo de agua menos efectiva |
| Temperatura | Alta temperatura debería no solo aportar flujos iniciales y altas recuperaciones de agua, sino también inducir efectos adversos más severos en el escalado y la limpieza de las membranas |
| Otras | Características específicas pueden influir en el rendimiento del proceso |

Tabla 3-4: Características generales de las DS que afectan al rendimiento de la FO y su impacto

Por último, se debe considerar el proceso en el que se va a aplicar la tecnología de ósmosis directa para poder seleccionar una *draw solution* adecuada.

En ciertas aplicaciones específicas y tras el proceso de ósmosis, la *draw solution* diluida se puede usar directamente sin la necesidad de ningún proceso de separación, reduciéndose el coste de energía del proceso.

3.4 Avances desarrollados en las membranas

En la década de 1960, la mayoría de los estudios sobre ósmosis directa FO se llevaron a cabo utilizando membranas de ósmosis inversa. Sin embargo, los estudios sobre el desarrollo de las membranas explícitamente para las aplicaciones de FO se iniciaron poco antes del 2000.

Un resumen de los avances recientes en la membrana para FO se presenta en la Figura 3-6.

| Year | Membranes | Materials | Preparation methods | References |
|------|---|---|--|------------|
| 2005 | Capsule wall | Cellulose acetate (CA) or ethyl cellulose | Dip-coating, phase inversion | [120] |
| 2007 | Hollow fiber NF | Polybenzimidazole (PBI) | Dry-jet wet phase inversion | [120] |
| 2008 | Flat sheet cellulose acetate | Cellulose acetate | Phase inversion and then annealing at 80–95 °C | [121] |
| 2009 | Dual-layer hollow fiber NF | PBI–PES/PVP | Dry-jet wet phase inversion (i.e. coextrusion technology) | [122] |
| 2010 | Hollow fiber | PES substrates, polyamide (PA) active layer | Dry-jet wet spinning and interfacial polymerization (IP) | [123] |
| 2010 | Hollow fiber NF | Cellulose acetate | Dry-jet wet spinning | [124] |
| 2010 | Flat sheet double-skinned | Cellulose acetate | Phase inversion, and then annealing at 85 °C | [125] |
| 2010 | Flat sheet TFC | Polysulfone (PSf) support, PA active layer | Phase inversion and IP | [62,126] |
| 2010 | Double dense-layer | Cellulose acetate | Phase inversion | [16] |
| 2011 | Modified RO | PSf support modified by polydopamine | Chemical coating | [18] |
| 2011 | Flat sheet composite | CA cast on a nylon fabric | Phase inversion | [127] |
| 2011 | Flat sheet composite | PAN substrate, multiple PAH/PSS polyelectrolyte Layers | Layer-by-layer assembly | [14] |
| 2011 | Positively charged hollow fiber | PAI substrate treated by PEI | Chemical modification | [128] |
| 2011 | Positively charged flat sheet | PAI substrate treated by PEI | Chemical modification | [129] |
| 2011 | Flat sheet TFC PA | PES/SPSF substrate, PA active layer | Phase inversion and IP | [53] |
| 2011 | Flat sheet TFC PA | PES/sulfonated polymer substrate, PA active layer | Phase inversion and IP | [130] |
| 2011 | Flat sheet TFC PA | PSf support, PA active layer | Phase inversion and IP | [131] |
| 2011 | Nanoporous PES | PES cast on PET fabric | Phase inversion | [132] |
| 2011 | Cellulose ester | Cellulose ester | Phase inversion | [133] |
| 2011 | Flat sheet TFC PA | PES nanofiber support, PA active layer | Electro-spinning and IP | [17] |
| 2011 | Flat sheet TFC PA | PSf nanofiber support, PA active layer | Electro-spinning and IP | [134] |
| 2012 | Polymeric nanofiber incorporated TFC PA | Polyethylene terephthalate (PET) nanofibers, PSf microporous support, PA active layer | Electro-spinning, phase separation and IP | [135] |
| 2012 | TFC PA | Super porous CNT non-woven Bucky-paper (BP) support, PA active layer | Plasma treatment of CNT BPs support and IP | [136] |
| 2012 | Dual layer hollow fiber NF | PES inner support layer and PAI active layer post-treated by PEI | Dry-jet wet spinning, one-step coextrusion, multi-layer polyelectrolyte depositions | [137] |
| 2013 | Thin-film inorganic (TFI) | Stainless steel mesh (SSM) substrate, micro-porous silica xerogels active layer | Dip-coating and calcining for 4 h at 500 °C in nitrogen followed by cooling to 25 °C | [118] |
| 2014 | Thin-film nanocomposite (TFN) | PSf-titanium dioxide(TiO ₂) nanocomposite substrate, PA active layer | IP | [138] |
| 2014 | Tri-bore hollow fiber TFC | Matrimid® 5218 polymer substrate, PA active layer | Dry-jet wet spinning and IP | [139] |

Tabla 3-5: Evolución de las membranas

En función de los métodos de fabricación, las membranas se pueden clasificar en:

- Membranas celulósicas formadas por inversión de fase
- Membranas compuestas de película delgada
- Membranas modificadas químicamente

Las membranas celulósicas formadas por inversión de fase han sido principalmente aplicadas en el campo farmacéutico, y más recientemente en el tratamiento de agua.

Se preparan de forma convencional utilizando acetato de celulosa como polímero de recubrimiento. Estas membranas tienen magníficos resultados en procesos de ósmosis directa debido a su módulo de fibra hueca. Son estables químicamente, además de presentar gran robustez mecánica y baja tendencia al ensuciamiento, así como altos flujos de agua, de sal y alta resistencia al cloro y otros oxidantes.

A pesar de que las características favorables de las membranas de acetato de celulosa son múltiples, los inconvenientes de este tipo de membranas deberían de ser tenidos en cuenta también para el desarrollo de las membranas de FO. Su principal desventaja reside en que presentan más hidrofilia que las membranas compuestas de película delgada, además que muestran una pobre inhibición a los ataques biológicos. En estos casos es conveniente trabajar en un intervalo de pH entre 4-6, tanto en la disolución de alimentación como en la *draw solution*, y mantener la temperatura de trabajo por debajo de los 35 °C, de modo que la hidrólisis de las membranas de acetato de celulosa (CA) pueda ser disminuída.

Recientemente se han fabricado una serie de membranas basadas en ésteres de celulosa, que incluyen módulos de fibra hueca y de lámina plana, para aplicaciones de ósmosis directa.

En segundo lugar, también se ha considerado una clase diferente de membranas compuestas por películas delgadas con múltiples capas. Son comercializadas por Hydration Technologies (HTI), y actualmente cuentan con dos tipos diferentes.

- FO-1: es muy fina, consta de un espesor menor de $50\mu m$
- FO-2: tiene un espesor mayor, de $100\mu m$

Ambas son asimétricas y con una base de triacetato de celulosa. Las primeras se emplean principalmente en estudios e investigaciones debido a que desarrollan un mayor flujo relativo que el segundo tipo.

Las FO-1, mostrada en la Figura 3-7, consta de tres capas: una capa selectiva delgada en un lado, una capa soporte relativamente ancha en el otro lado y una malla incrustada en el centro.

La geometría mostrada en la Figura 3-8 corresponde a la membrana FO-2, tiene una estructura similar a las membranas TFC: una piel de capa de unos $8-18\mu m$, un armazón poroso de $25-75\mu m$ y una capa soporte hidrofílica tejida. Este tipo de membrana para ósmosis directa proporciona mayor rechazo de sal, pero menor flujo de agua en comparación con el FO-1.

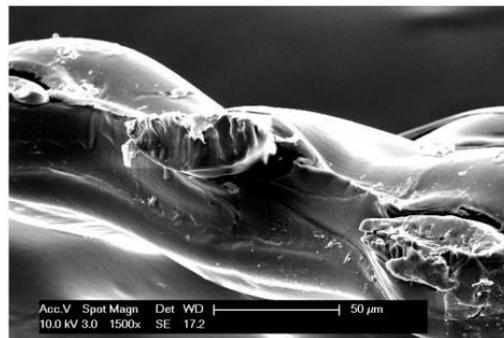


Figura 3-3: Membrana de película delgada tipo FO-1

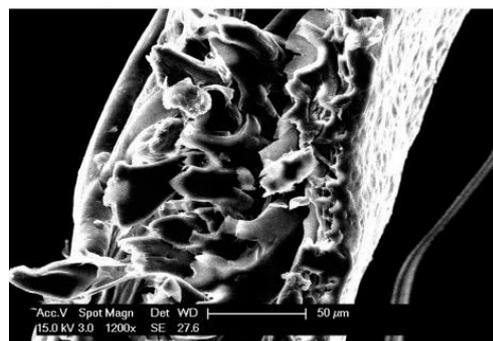


Figura 3-4: Membrana de película delgada tipo FO-2

El método de fabricación para chapa plana y fibra hueca de la membrana compuesta de película delgada (TFC PA) para ósmosis directa (TFC PA FO) es muy similar al de la membrana compuesta de película delgada (TFC PA) para ósmosis inversa (TFC PA RO). [9]

Por último lugar, las membranas modificadas químicamente se han ido desarrollando en los últimos años para preparar membranas de fibra óptica, se ha reducido la polarización por concentración interna y se han mejorado los flujos de agua. Este tipo de membranas, con fibras huecas, eliminan metales pesados.

Nuevos métodos de fabricación de membranas están surgiendo, como: revestimiento de polielectrolitos, ensamblaje capa por capa y fotografiado ultravioleta.

En general, en cuanto al rechazo, cuando más grande es la carga y mayor es la partícula, más probabilidad tendrá de ser rechazada.

| ÍNDICES DE RECHAZO EN ÓSMOSIS (%) | | | |
|-----------------------------------|-------|----------------|-------|
| Aluminio | 97-98 | Fosfato | 99+ |
| Amonio | 85-95 | Polifosfato | 98-99 |
| Arsénico | 94-96 | Hierro | 98-99 |
| Bacterias | 99+ | Plomo | 96-98 |
| Bicarbonato | 95-96 | Magnesio | 96-98 |
| Bromuro | 93-96 | Potasio | 92 |
| Cadmio | 96-98 | Pirógenos | 99+ |
| Calcio | 96-98 | Radioactividad | 95-98 |
| Cloro | 94-95 | Radio | 97 |
| Cromato | 90-98 | Selenio | 97 |
| Cromo | 96-98 | Silicona | 85-90 |
| Cobre | 97-99 | Silicato | 95-97 |
| Cianuro | 90-95 | Plata | 95-97 |
| Ferrocianuro | 98-99 | Sodio | 92-98 |
| Fluoruro | 94-96 | Sulfuros | 99+ |
| Hierro | 98-99 | Sulfato | 96-98 |
| Plomo | 96-98 | Zinc | 98-99 |

Tabla 3-6: Índices de rechazo típicos en una membrana en ósmosis

Las características deseadas para membranas de ósmosis directa deberían ser:

- Membrana muy selectiva para poder aumentar el rechazo de sal y reducir al mínimo la difusión inversa de soluto.
- Membrana fina con elevada porosidad de la capa soporte además de hidrofílica para minimizar la polarización por concentración interna y mayor flujo de agua.

Los tres desafíos más importantes a la hora de diseñar una membrana son la polarización por concentración interna, la difusión inversa de soluto y el ensuciamiento de la membrana.

3.5 Configuraciones de las membranas

Las membranas componen las unidades básicas de una instalación de ósmosis inversa y como tal, se alojan dentro de unos tubos de presión que reciben el nombre de módulos. Cada módulo puede contener hasta ocho membranas, todas ellas conectadas en serie. El conjunto de módulos formará un banco de membranas, y estos podrán tener distintas disposiciones dentro de la instalación, siendo este punto el desarrollado más adelante.

El principio de funcionamiento de un módulo con membranas puede ser explicado de la siguiente manera:

Un líquido de alimentación (disolución a tratar) que poseerá una cierta velocidad y composición se introduce en el módulo para entrar en contacto tangencialmente con la membrana. En el interior del módulo el flujo de alimentación se divide en dos flujos secundarios, el primero se denomina permeado, que es el líquido o disolución de alimentación que pasa a través de la membrana y estará constituido por las sustancias con mayor tendencia a pasar por las mismas. El flujo restante se llama rechazo o concentrado y estará formado por las sustancias que permean en menor grado, el rechazo puede ser reciclado bien en el mismo módulo o se puede dirigir hacia otro módulo dispuesto en serie.

Las configuraciones de elementos de membrana más usadas con carácter general para las diferentes tecnologías de membranas son:

3.5.1 Configuración plana

Es el primer tipo de configuración que se utilizó, está constituido por una serie de membranas planas con forma rectangular o de disco circular; éstas se apoyan sobre platos soporte que serán porosos, siendo la misión de éstos suministrar resistencia mecánica a la membrana, recoger el permeado de forma uniforme y evacuarlo al exterior.

Las membranas estarán separadas entre sí por espaciadores, siendo la misión de éstos:

- Conseguir que la solución a tratar esté debidamente repartida sobre las membranas permitiendo así el paso del líquido entre ambas.
- Separar las capas activas de dos membranas consecutivas.
- Recoger el rechazo de manera uniforme.

Por tanto la configuración de estos módulos planos consiste en aplicar conjuntos formados por espaciador-membrana-placa soporte-membrana y así sucesivamente.

Estas configuraciones representan superficies pequeñas, lo que implica poca capacidad de producción.

3.5.2 Configuración tubular

Consiste en una serie de tubos largos y porosos, su longitud estará entre 1,5 y 3m de largo y servirán de soporte a las membranas tubulares que pasan por su interior.

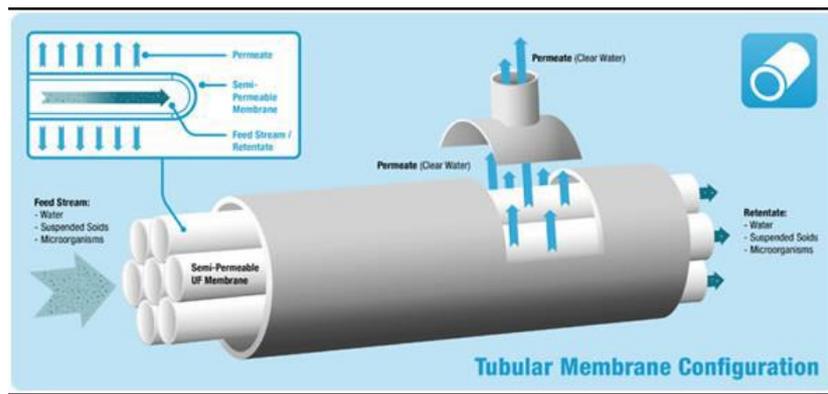


Figura 3-5: Configuración tubular de la membrana

De forma esquemática, el modo de funcionamiento de estos módulos consiste en que el flujo alimentario se hace circular por el interior de la membrana y el permeado se recogerá entre la pared exterior de la membrana y la interior del tubo contenedor.

3.5.3 Configuración de fibra hueca

Están formados por miles de membranas de fibra hueca, constituyendo un haz en forma de “U” y están dispuestas paralelamente a un tubo central. Se usa resina EPOXY para fijar las membranas en ambos extremos, dando así estabilidad al haz.

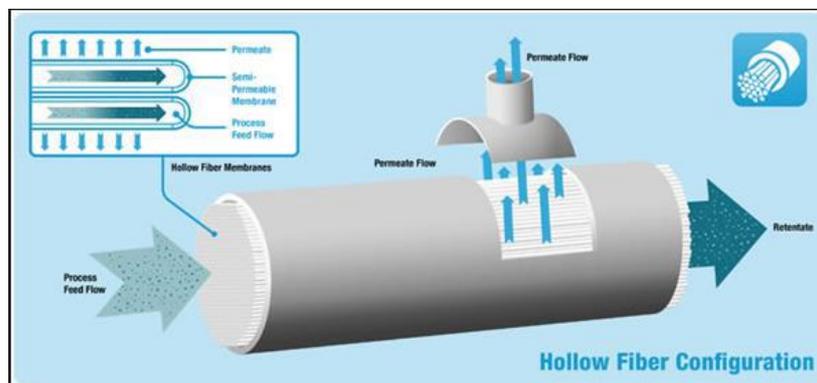


Figura 3-6: Configuración de fibra hueca de la membrana

En el recorrido del flujo la solución a tratar se introduce a presión en el tubo central donde se reparte de forma radial y uniforme por todo el haz de fibras, cuando la solución entra en contacto con la capa activa de la fibra, el permeado atraviesa la misma por su interior hueco hasta alcanzar el extremo abierto, abandonando el haz y pasando antes de dejar el módulo a través de un bloque poroso, el cual tiene como objetivo conseguir un buen reparto hidráulico en la recogida del permeado. Por otro lado, el rechazo se desplaza hacia el otro extremo del haz de fibras y sale al exterior del módulo, la colocación de una junta tórica en los extremos del tubo impide que el permeado se mezcle con el rechazo.

3.5.4 Configuración de arrollamiento en espiral

La configuración más extendida en elementos de membrana en procesos de desalación por ósmosis es la de arrollamiento en espiral. Es la única que se utiliza actualmente en la industria de la desalación.

Las membranas de arrollamiento en espiral están formadas por membranas planas arrolladas en espiral alrededor de un tubo central.

La configuración de un elemento de membrana de arrollamiento en espiral será:

Alrededor de un tubo central se arrollan dos membranas separadas entre sí por un espaciador en el lado de alimentación denominado espaciador de alimentación y por otro espaciador más fino en el lado de permeado llamado espaciador de permeado.

Esta configuración tiene como fin realizar la separación de las membranas y establecer en ambas caras de cada membrana un canal para facilitar el flujo de agua a través de las mismas, tanto en el lado de alimentación como en el de rechazo. De esta manera se consiguen minimizar las pérdidas de carga dentro de la membrana.

El conjunto de espaciadores/separadores, membranas y capa impermeable (esta última se sitúa inmediatamente después del espaciador de permeado para asegurar que no se produzcan filtraciones del mismo), se pegan al tubo por uno de sus lados, permitiendo la salida del permeado por las perforaciones del mismo.

Los otros tres lados se sellan y se arrollan alrededor del tubo y se recubren de poliéster reforzado con fibra de vidrio, con lo que se consigue una gran estanqueidad.

Se denomina sobre al conjunto formado por membranas-espaciador/separador-capa impermeable. La unión de varios sobres de membrana arrollados, de longitud reducida, conforman los elementos en espiral y estos se pueden fabricar en cuatro diámetros diferentes: 2.5", 4" y 8".

Por ejemplo, un elemento de membrana de 8" suele llevar entre 16 y 18 sobres.

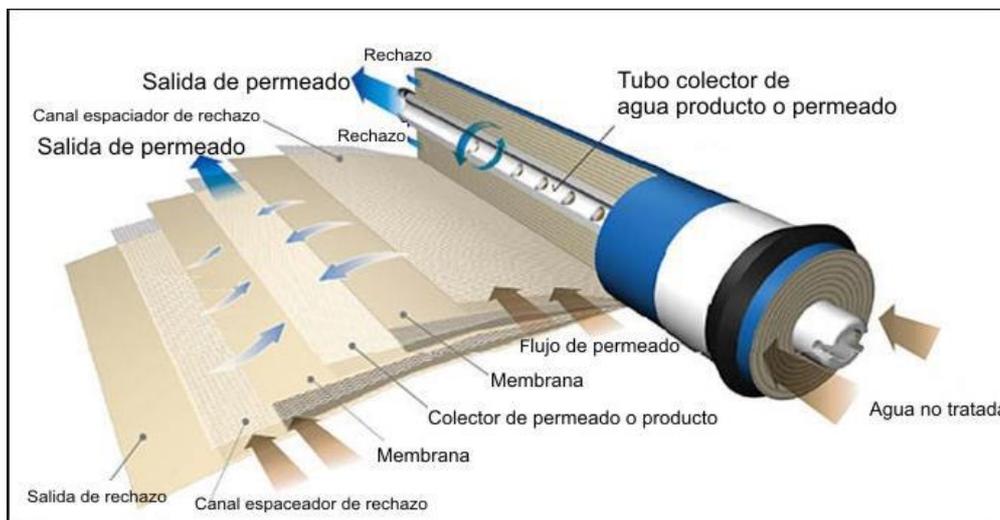


Figura 3-7: Configuración en espiral de la membrana

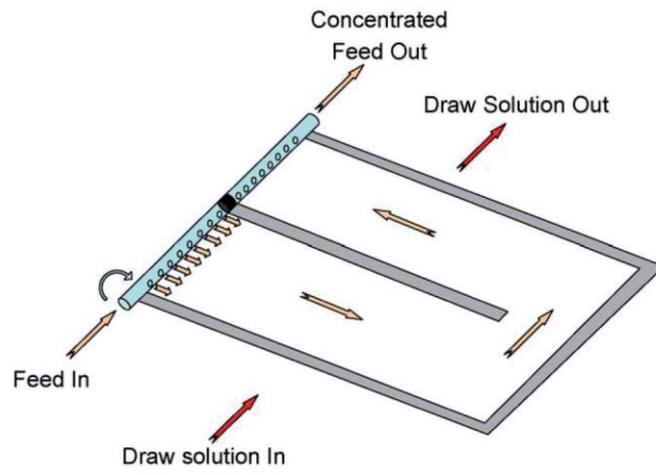


Figura 3-8: Esquema de funcionamiento de las membranas arrolladas en espiral

4 APLICACIONES DE LA TECNOLOGÍA DE OD

Cualquier corriente líquida que precise ser concentrada puede ser potencialmente tratada mediante ósmosis directa.

Entre los campos de aplicación de la OD, se encuentran sectores tan variados como [11]:

- El agua
- La energía
- Las ciencias de la salud

La OD tiene un especial interés en aquellos casos en los que se requiera trabajar a temperatura ambiente y sin presiones hidráulicas significativas.

La Figura siguiente se muestra los posibles campos de aplicación de la OD.



Figura 4-1: Campos de aplicación de la ósmosis directa

4.1 Tratamiento, purificación y desalinización de agua

La OD se ha utilizado con el fin de concentrar aguas residuales y efluentes industriales [12]. También se ha estudiado como proceso de purificación de agua en misiones espaciales.

Otro subsector que recibe especial atención es la desalinización de agua de mar, dado que las tecnologías actuales precisan un consumo energético intensivo.

Para ello, se ha propuesto la OD para la desalinización de agua de mar, empleando el sistema $NH_3 / CO_2 / H_2O$ como solución extractora [13]. En la Figura 4-2 se presenta un esquema de funcionamiento del proceso.

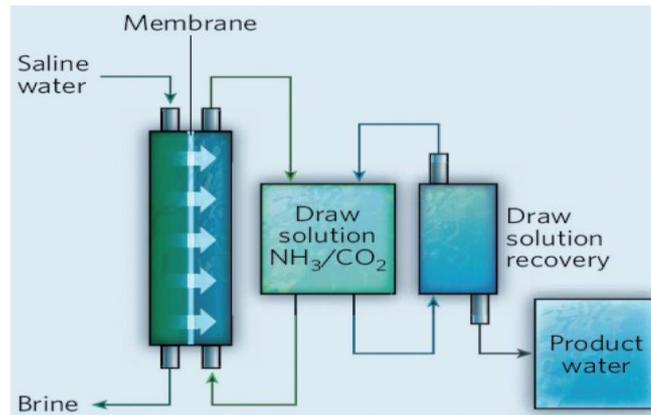


Figura 4-2: Esquema de producción de agua

Otra estrategia, con objetivo de reducir los costes de desalinización, utiliza un esquema con dos unidades de OD y una etapa de OI (ósmosis inversa). Concretamente en este proceso se alimenta por una parte agua de mar (DS) a una primera unidad de OD que se pone en contacto con un agua residual (FS) y como resultado de esta etapa, el agua de mar se diluye presentando así una menor presión osmótica y el agua residual se concentra.

A continuación, el agua de mar ya diluida se podrá desalinizar a menor presión mediante OI. De este proceso se obtendrá un permeado sin sales y un rechazo concentrado que es alimentado de nuevo a otra OD.

En esta tercera etapa se consigue concentrar aún más la corriente de agua residual proveniente de la primera etapa.

Para un mejor entendimiento, ver esquema de proceso en la figura siguiente.

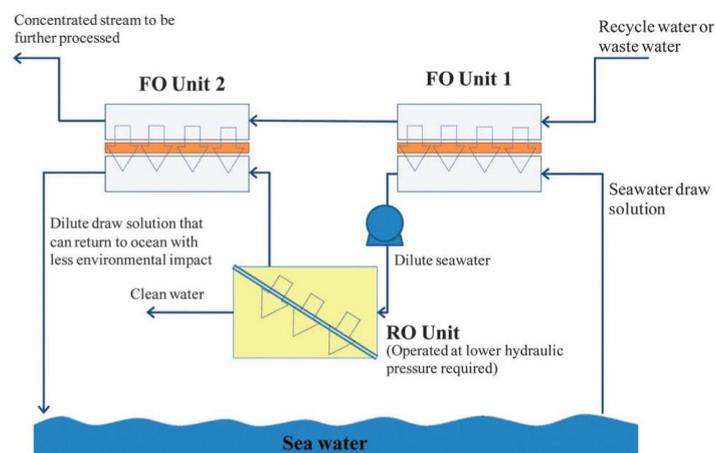


Figura 4-3: Esquema 2 unidades OD + 1 unidad OI

Los beneficios conseguidos en este proceso se pueden resumir en:

- Un menor consumo energético
- Reducción del ensuciamiento de las membranas de OI
- Concentración del agua residual.

En este mismo ámbito, cabe destacar que la OD puede emplear directamente la corriente de rechazo de la desalinización mediante OI como solución extractora.

4.2 Concentración de alimentos

En la industria alimentaria la concentración de los alimentos es una práctica habitual para aumentar la estabilidad y disminuir costes de almacenamiento y transporte [14].

En comparación con los procesos de concentración tradicionales de alimentos líquidos (normalmente agrupados como procesos convencionales de membranas y evaporadores), la OD se ha propuesto para mejorar las propiedades sensoriales y nutricionales de alimentos líquidos como zumos, purés y otros, ya que el proceso no precisa ni elevadas presiones ni elevadas temperaturas.

4.3 Industria farmacéutica

En el campo de los productos farmacéuticos, la OD se ha aplicado para la concentración de principios activos como la carbamazepina, sulfametoxazol, diclofenaco, ibuprofeno y nanoproxeno y concentración de otros productos de valor añadido como proteínas [15].

Otra aplicación en el sector farmacéutico ha sido la recuperación de fluidos empleados en diálisis.

4.4 Generación de energía

Una aplicación ligeramente distinta, pero de gran importancia, es la que se conoce como ósmosis por presión retardada (PRO). En este proceso, el agua de alimentación con baja salinidad permea la membrana y pasa a la solución extractora salina que se encuentra ligeramente presurizada [16].

Esta solución salina aumenta de volumen y al estar presurizada produce trabajo al expandirse en una turbina.

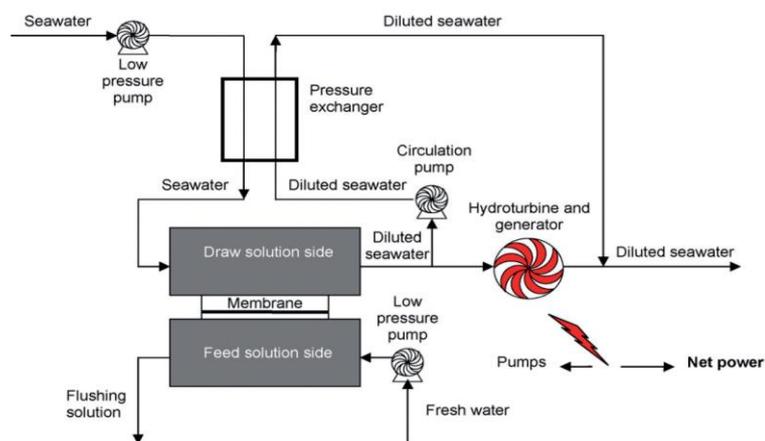


Figura 4-4: Representación esquemática de una planta de generación de energía mediante PRO

4.5 Fertilizante

En este caso, la estrategia se basa en la utilización de una solución de fertilizante concentrada como solución extractora para concentrar una corriente líquida determinada [17].

De este modo, una vez agotada la solución de fertilizante como agente extractor, se puede usar directamente como fertilizante, como muestra la Figura siguiente.

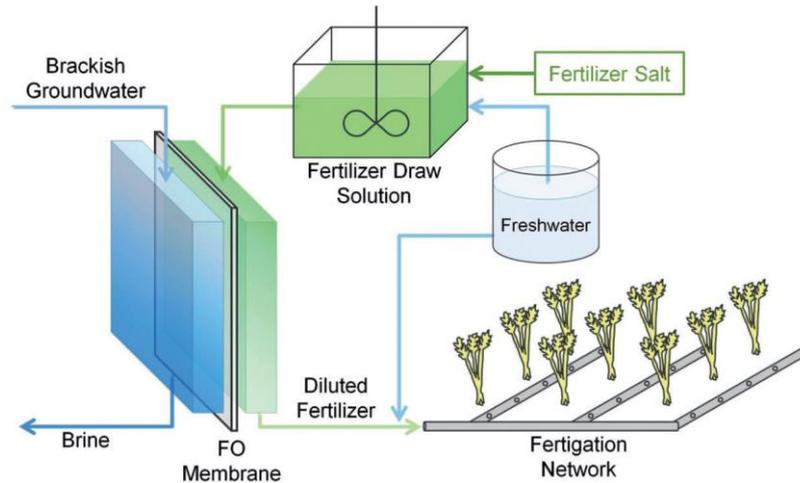


Figura 4-5: OD para producir fertilizantes

4.6 Bolsas de hidratación

Existen dispositivos que aprovechan la ósmosis directa para fines militares, de emergencia o incluso recreacionales. Las bolsas de hidratación comercializadas por la empresa HTI funcionan gracias a una doble bolsa separada con una membrana.

La bolsa interna contiene la solución extractora concentrada en azúcares y es capaz de deshidratar el agua que se rellena en la bolsa externa. Esta agua puede ser de baja calidad o incluso tener una cierta salinidad.

Una vez la solución de azúcar queda diluida, se utiliza para saciar la sed en lugares donde el agua potable es inaccesible.

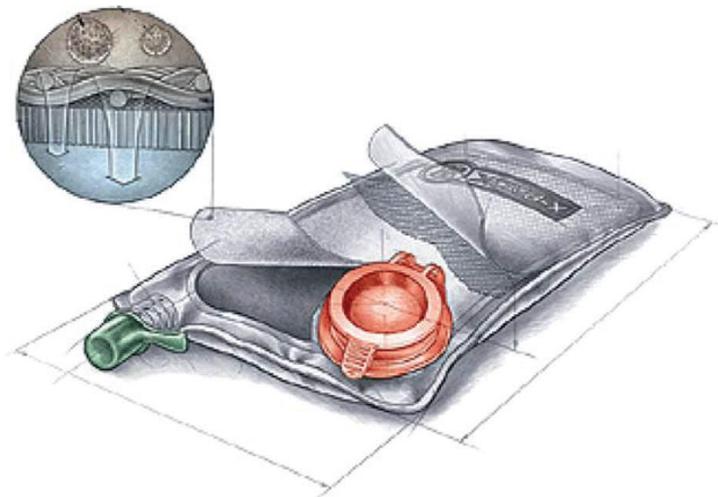


Figura 4-6: Bolsas de hidratación de HTI

5 SOSTENIBILIDAD EN LA DESALINIZACIÓN DE AGUA DE MAR

La escasez de agua y energía ha motivado el desarrollo y despliegue de un conjunto de tecnologías para soportar nuestro crecimiento más allá de las limitaciones de los recursos naturales. Estas tecnologías son diversas no sólo con respecto al método y uso, sino también en las consecuencias previstas tras su funcionamiento.

Nuestra capacidad para desalar tal cantidad de agua diaria para satisfacer la demanda mundial que excede los recursos de agua dulce accesibles puede ser considerada un triunfo tecnológico. Sin embargo, también reconocemos que las soluciones a largo plazo a la escasez de energía y agua no pueden depender de la provisión de uno a través del consumo intenso del otro, pues también se debe controlar la gran cantidad de energía utilizada en la desalación para la producción de agua potable.

Los métodos que conservan o generan agua y energía de una manera no contaminante e inagotable son más capaces de sostenernos. La utilización de desechos y abundantes recursos de bajo valor como insumos para estos procesos también nos beneficia a largo plazo. Los procesos de ósmosis directa (FO) y de ósmosis retardada por presión (PRO) han recibido recientemente una mayor atención como tecnologías que podrían cumplir estos criterios.

En FO, se coloca una membrana permeable al agua que rechaza la sal entre dos soluciones de diferentes presiones osmóticas. Estas soluciones pueden ser recursos naturales, corrientes de desechos o soluciones de alta pureza. La ósmosis hace que el agua penetre a través de la membrana desde la FS menos concentrada hasta la DS más concentrada. Si la FO está siendo empleada para extraer agua de un recurso, ese recurso actúa como la FS, y se empareja con una DS de mayor presión osmótica. Después de extraer agua de la solución de alimentación, FS, la DS se separa en dos corrientes: una DS concentrada, que se recicla para facilitar la operación continua de FO, y agua dulce, que es el producto deseado. La regeneración de la DS es considerada como un paso con un gasto intenso de energía dentro de un proceso de baja energía.

Sin embargo, la FO no requiere de la regeneración de la DS en todos los casos. Si se utiliza una DS que añade valor al agua extraída, se puede usar la DS diluida tal y como está y se pueden introducir nuevos solutos de extracción en el sistema para crear producto adicional.

Este es el caso de los hidratantes, que utilizan una DS de azúcar y nutrientes para proveer de energía al agua natural. Alternativamente, cuando la concentración de la FS es el objetivo, una DS abundante y de bajo valor, tal como el agua de mar, se puede utilizar.

Evitar la regeneración de la DS puede evitar un coste energético significativo en la implementación de la tecnología de FO. Varias aplicaciones emergentes hacen exactamente eso mientras realizan procesos que mejoran la sustentabilidad en el nexo agua-energía. En este sentido, destacamos cinco aplicaciones de FO libres de regeneración en desarrollo que podrían beneficiar a la sociedad aumentando la producción o eficiencia energética, previniendo la contaminación, utilizando desechos o aliviando el estrés hídrico asociado a la agricultura. [18]

Para cada uno, en los siguientes subapartados se discutirá el concepto, los beneficios esperados y las barreras o limitaciones previstas.

5.1 Dilución osmótica para la conservación de la energía

La creciente población mundial, los recursos fijos de agua dulce y los límites para la conservación y regeneración del agua hacen inevitable la inclusión de la desalación del agua de mar en las estrategias de producción de agua a largo plazo.

La desalación proporciona el agua necesaria, pero también requiere una gran cantidad de energía y puede afectar negativamente al medio ambiente. La cuestión, entonces, es cómo hacer que la desalación sea lo más sostenible posible. La FO puede ayudar a aliviar los costos de energía y las preocupaciones ambientales.

La tecnología más eficiente para la desalación es la ósmosis inversa. Los costos de energía contribuyen hasta el 75% de los costos de operación de las plantas de desalinización de RO. Las innovaciones que reducen el consumo de energía fortalecerán la conveniencia de la ósmosis inversa para abordar las necesidades de consumo a largo plazo.

El consumo de energía en las plantas de desalinización por ósmosis inversa oscila entre 3 y 7 kWh/m^3 para el agua de mar y de 0,5 a 3 kWh/m^3 para el agua salobre.

Idealmente, el agua utilizada para diluir la FS de agua de mar corriente arriba de los módulos de OI provendría de una fuente que tiene poco uso alternativo, como por ejemplo, efluente de aguas residuales u otras aguas deterioradas. Tales corrientes no pueden mezclarse directamente con el agua de mar puesto que se introducirían contaminantes adicionales e impurezas en la corriente de alimentación, comprometiendo la eficacia del proceso. El uso de estas fuentes, particularmente las aguas residuales, para la producción de agua potable también se enfrenta al desafío de la percepción pública negativa.

5.2 Ósmosis en la ingeniería para la protección ambiental

La ósmosis puede aplicarse en otros lugares dentro de las plantas de desalinización para reducir los impactos negativos al descargar en el medio ambiente. Es necesaria una mayor protección del medio ambiente si el sistema de descarga no puede construirse en un lugar en el que las condiciones hidrodinámicas favorezcan la mezcla y la dispersión.

Tanto en las instalaciones de desalinización térmica como en las de membrana, la FO puede utilizarse para diluir la salmuera concentrada antes de que se descargue al medio ambiente (Figura 5-1B). El retrolavado osmótico puede reemplazar a los productos químicos agresivos como método principal de limpieza de las membranas de ósmosis inversa contaminadas (Figura 5-1C).

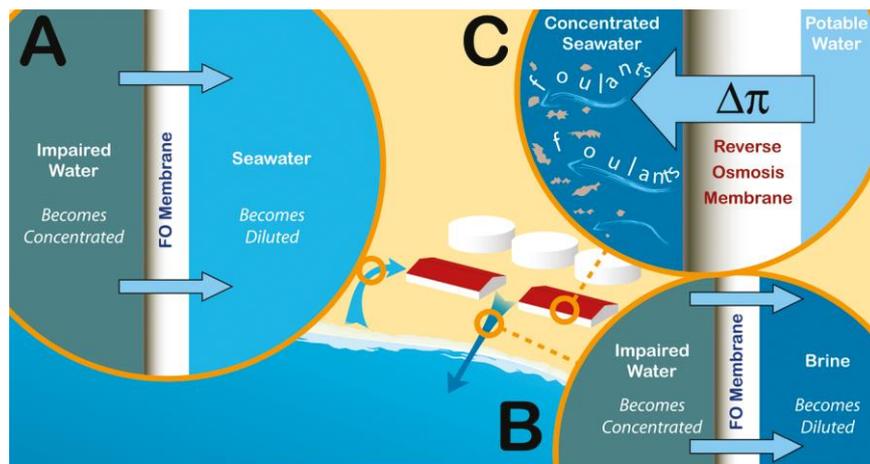


Figura 5-1: Aplicaciones de la FO

Para explicar cómo estas técnicas pueden mejorar la sostenibilidad de la desalación, se va a examinar primero los problemas a tratar.

Una preocupación ambiental de la desalación es la diferencia de salinidad y temperatura entre la salmuera descargada y las aguas naturales circundantes que reciben la descarga. La salmuera de alta salinidad descargada por las plantas de desalinización termal también tendrá una temperatura elevada en el caso de plantas de destilación. Los organismos acuáticos tienen cierta capacidad para adaptarse a ligeros cambios en la salinidad y la temperatura, pero los cambios significativos podrían devastar las poblaciones de especies en muchos niveles diferentes dentro de sus ecosistemas.

Además, estas diferencias de salinidad y temperatura crean diferencias de densidad entre el agua receptora y la salmuera descargada. Las diferencias de densidad impiden que la salmuera se mezcle y se disperse ampliamente y, por tanto, se diluya por el agua circundante. Por ello, en general, los problemas asociados con la salmuera están más agravados en zonas inmediatas a la descarga

La flora y la fauna en los sitios de descarga se enfrentan a la exposición a productos químicos de limpieza y pretratamientos que se utilizan para mantener el rendimiento de la planta de desalinización. Aunque las concentraciones de estos productos químicos sean bajas, los organismos pueden ser más vulnerables al daño, debido a los efectos sinérgicos con la temperatura y la salinidad.

La dilución osmótica de la salmuera podría mitigar estos impactos ambientales. Se podría lograr un ahorro de energía para un proceso asociado si la salmuera de la planta de desalación se diluyera a través de un proceso de FO.

Para garantizar que la dilución osmótica de la salmuera sigue creando un beneficio medioambiental, la membrana FO utilizada debe ser estable y debe poder rechazar todos los constituyentes de la solución de alimentación que interese. La fuente de la solución de alimentación también debe colocarse junto con la planta de desalinización, para la dilución osmótica de la FS en las plantas de ósmosis inversa.

Muchas amenazas ambientales pueden ser mitigadas por la dilución de estos productos químicos. Los biocidas, incluyendo el cloro y sus subproductos de desinfección asociados, se utilizan para pretratar el agua para la desalación térmica y pueden dañar los organismos del ecosistema que rodea la ubicación de descarga.

Las plantas de desalinización térmica lixivian metales pesados, especialmente cobre, e inhibidores de corrosión. Las plantas de desalinización por ósmosis inversa usan coagulantes para pretratar el agua de alimentación, y el agua utilizada para el lavado de esta porción de la planta puede tener alta turbidez. La liberación de este agua disminuye la penetración de luz, y esto puede afectar a la cadena alimentaria. Varios tipos de productos químicos también se utilizan para limpiar las membranas de ósmosis inversa sucias.

El retrolavado osmótico de las membranas utilizadas en la desalinización puede reducir el uso y la descarga de estos productos químicos de limpieza de membrana. Ambos contaminantes biológicos y químicos se acumulan en la superficie de la membrana durante el funcionamiento normal. Esta capa de impurezas agrega resistencia al transporte a través de la membrana, haciendo que el flujo de agua y la eficiencia de la planta disminuyan.

El concepto de retrolavado osmótico es relativamente simple (Figura 1C).

Además de reducir el uso y la descarga de productos químicos, la adopción de un retrolavado osmótico para eliminar las impurezas puede reducir el consumo de energía. Los duros protocolos de limpieza química típicamente usados requieren el cierre del tren de ósmosis inversa y pueden disminuir la vida útil de la membrana, por lo que este tipo de tratamiento se puede realizar sólo unas pocas veces al año. Entre limpiezas, los contaminantes se acumulan continuamente sobre la superficie de la membrana, aumentando la resistencia a la penetración del agua y requiriendo la aplicación de presión hidráulica para mantener un flujo de agua constante. El funcionamiento a una presión más alta aumentará el consumo de energía.

Debido a que el retrolavado osmótico implica relativamente poco estrés químico en la membrana o interrupción de la operación, puede realizarse con frecuencia. Esto puede suprimir la acumulación de incrustaciones en la capa, requerir aumentos de presión menores para mantener un flujo constante y, en última instancia, reducir el consumo de energía.

Las investigaciones experimentales y el modelado han demostrado una eliminación rápida y efectiva de los impurezas con el retrolavado osmótico y estos hallazgos justifican una exploración adicional. Estudios que implican condiciones de ensuciamiento más complejas y realistas podrían dilucidar los mecanismos mediante los cuales el lavado osmótico de remolino elimina las impurezas. Este conocimiento ayudaría a los investigadores y a la industria a identificar los usos más prometedores del retrolavado osmótico además de aquellos aspectos que requieren un desarrollo más completo.

5.3 Membranas en el mar: Residuos de combustibles

Los biocombustibles son una de las fuentes más prometedoras de energía sostenible. Sin embargo, el uso de tierras de cultivo y el desmonte de bosques ricos en carbono para el cultivo de biocombustibles, como el maíz o la soja, podrían afectar negativamente al suministro mundial de alimentos, al tiempo que aumentan las emisiones de gases de efecto invernadero. Las algas, por otro lado, no requieren suelo fértil y pueden ser cultivadas utilizando aguas residuales, que son ricas en nutrientes, pero generalmente prohibidas en el riego de cultivos alimentarios. En otras palabras, la producción de biocombustibles a partir de algas reduce la competencia por la valiosa tierra cultivable y nos permite utilizar una corriente de "residuos" como fuente de nutrientes y agua.

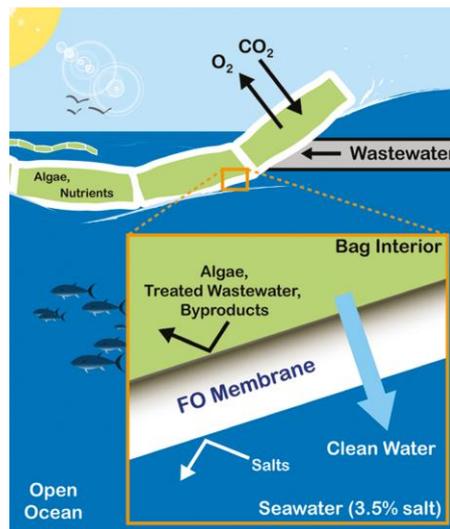


Figura 5-2: Esquema del sistema de producción de algas

En la ilustración se muestra la permeación y el rechazo de la membrana de ósmosis directa (FO) en contacto con el agua de mar. La parte superior del recinto, que está en contacto con la atmósfera, contiene membranas especializadas que permiten el paso de la luz solar y el intercambio de CO_2 / O_2 para facilitar la fotosíntesis de las algas.

Estas tienen una alta eficiencia fotosintética que permite un crecimiento rápido y esto mejora aún más su atractivo como materia prima de biocombustibles.

La NASA ha emprendido el desafío de desarrollar un sistema para la producción factible de biocombustibles a partir de algas. El Centro ha propuesto un proceso que aprovecha la FO para optimizar el crecimiento y la recolección de microalgas mientras que simultáneamente trata aguas residuales.

El sistema se conoce como OMEGA: Recinto de Membrana Offshore para Cultivar Algas, y este podría eludir varias de las limitaciones del cultivo de algas terrestres con una solución de ingeniería elegante, de baja energía y bajo impacto.

Los OMEGA consisten en cajas de plástico transparente con membranas selectivas permeables al agua incorporadas en sus superficies. Los recintos están llenos de aguas residuales municipales ricas en nutrientes y sembradas con algas que crecen y producen lípidos. Las bolsas se despliegan en ambientes acuáticos de alta salinidad, a menudo océanos, donde el agua proporciona tanto apoyo infraestructural a través de flotación y capacidad de calor para la regulación de la temperatura, y la acción de las olas proporciona la mezcla. Los OMEGA utilizan el agua de mar como una solución de drenaje ilimitada y siempre presente para desecar el caldo de algas, un proceso que de otro modo requerirá mucha energía además de ser bastante costoso.

Las membranas integradas en los recintos permiten el paso de la luz solar y el intercambio de CO_2 / O_2 para apoyar la fotosíntesis de las algas. La densa capa selectiva de las membranas evita o minimiza el escape de los contaminantes de las aguas residuales.

Una ventaja significativa de OMEGA está en la cosecha de algas como biomasa. La deshidratación eficiente de las cosechas de algas es actualmente uno de los principales desafíos de la producción de microalgas, debido a las bajas concentraciones de estas en el medio de crecimiento. En OMEGA, las membranas de FO retienen algas y nutrientes facilitando así la eliminación del agua de las bolsas a través de la fuerza de presión osmótica proporcionada por el agua de mar de mayor salinidad. Durante un período típico de incubación de algas que suele ser de unos 10 a 20 días, más del 75% del agua se elimina del cultivo de algas mediante ósmosis utilizando abundante agua de mar como DS.

Esta deshidratación parcial reduce en gran medida el coste del proceso de deshidratación total.

Cuando las algas dentro de un OMEGA están listas para la cosecha, el estiércol de las bolsas se bombea y se envía a una instalación donde se completa el proceso de deshidratación. Las bolsas están entonces disponibles para rellenarlas con aguas residuales ricas en nutrientes para reiniciar el ciclo de crecimiento.

A pesar de los beneficios de los sistemas OMEGA, se han señalado varios desafíos que merecen más investigación. Aunque la incrustación biológica de la capa activa de la membrana dentro del OMEGA puede ser mínima y reversible, puede ser más difícil superar el ensuciamiento de la capa de soporte de membrana de FO, que está en contacto constante con el agua de mar. Durante el ciclo de crecimiento, las biopelículas de algas en el interior de la cápsula pueden disminuir la velocidad de deshidratación. Además, las membranas y otros componentes del recinto deben ser capaces de soportar las olas y las temperaturas frías.

La NASA prevé que los OMEGA producirán suficiente combustible para satisfacer las necesidades de aviación de los Estados Unidos en un año. Una planta de demostración prevista para Santa Cruz, California ayudará a determinar si el proceso OMEGA puede implementarse de manera factible.

5.4 Aumento de la ósmosis para recursos hídricos en la agricultura

La creciente población mundial insiste cada vez más no sólo en los recursos hídricos y energéticos, sino también en los recursos alimentarios.

Dada la tierra arable actual, improbable que aumente, el riego se empleará para satisfacer la creciente demanda de alimentos. La producción de alimentos requiere grandes cantidades de agua. Se calcula que el 70% de agua retirada es para fines agrícolas.

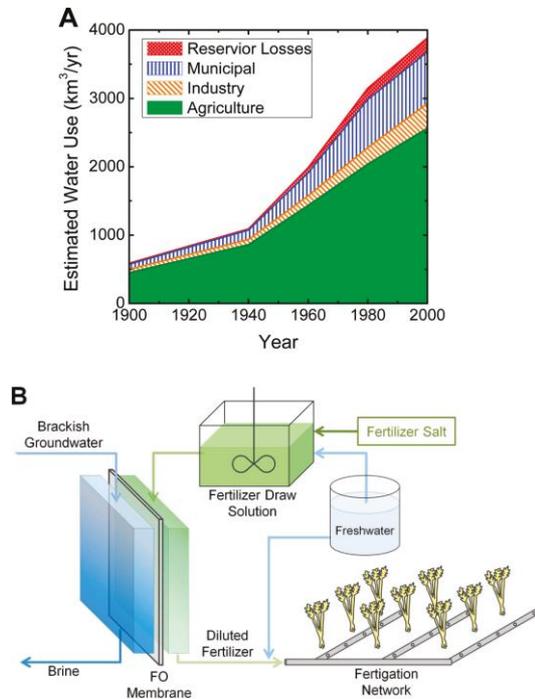


Figura 5-3: Uso del agua durante el siglo pasado y FO

En la Figura 5-3A se muestra una estimación del uso del agua durante el siglo pasado.

En el apartado B se puede observar una representación esquemática de la aplicación de ósmosis directa (FO) para aumentar la disponibilidad de agua para riego mediante la extracción de agua dulce de fuentes salobres.

El fertilizante se utiliza para generar la DS concentrada, y se usa agua subterránea salobre como FS. La solución de fertilizante diluido se aplica posteriormente a los cultivos mediante una red de distribución de fertirrigación¹.

Alimentar con éxito a las generaciones futuras requerirá mejoras tecnológicas sostenibles para el riego y la gestión del agua, incluyendo formas innovadoras de aumentar la disponibilidad de agua para la agricultura. Así, el proceso de FO tiene la promesa de expandir el suministro de agua para el riego mediante el uso de una fuente de agua abundante, agua salobre subterránea.

Las salinidades de agua por encima de la tolerancia de un cultivo pueden impedir el crecimiento y disminuir la calidad del forraje. La tolerancia a la sal impone un techo a la salinidad del agua que se puede usar y restringe las fuentes de riego al agua dulce para la mayoría de los cultivos. Debido a estas restricciones y a la escasa disponibilidad de agua dulce, el agua salobre está pasando cada vez más por el proceso de desalinización para el riego.

En algunas regiones donde el agua dulce es escasa, el agua salobre abunda. Por ejemplo, en el estado de los Estados Unidos de Nuevo México, aproximadamente el 75% del agua subterránea es demasiado salina para la mayoría de los usos sin pretratamiento.

El transporte a larga distancia de agua dulce a estos lugares es costoso.

FO puede superar el obstáculo de la energía de la desalación para hacer reemplazar el agua dulce con el agua salobre disponible localmente para el riego más factible, permitiendo que la energía y el agua dulce sean conservadas o utilizadas en otra parte. Esto puede lograrse mediante el uso innovador de mezclas de fertilizantes concentrados para extraer agua de fuentes salobres.

En esta aplicación de FO, se utiliza una solución concentrada de fertilizante como DS mientras se emplea agua salobre como FS. El agua permea la membrana, diluyendo la solución del fertilizante. Si es necesario, la solución se puede mezclar con agua dulce para lograr la concentración deseada de fertilizante. El agua con fertilizante se aplica a los cultivos a través del sistema de riego en un proceso llamado fertirrigación (Figura 5-3B)

La fertirrigación suministrada con agua salobre podría aliviar parcialmente la demanda agrícola de agua dulce sin incurrir en una gran penalización energética, abordando tanto los costos de agua como los de energía en la producción de alimentos. Pero primero, hay que superar algunos desafíos. El agua salobre concentrada debe usarse o desecharse apropiadamente, y los recursos de agua salobre deben ser manejados de forma responsable para evitar la subsidencia y otros problemas asociados con el sobregiro de los acuíferos. De suma importancia es la selección de un fertilizante adecuado para generar la solución de drenaje. Además de cumplir con el principal objetivo de la fertilización de los cultivos, la sal de drenaje también necesita ser soluble en agua, barata, altamente rechazada por la membrana FO y capaz de generar suficiente fuerza motriz osmótica para la penetración del agua.

¹ La fertirrigación comprende todas las operaciones desde que el agua de riego entra en la instalación de explotación hasta la salida de la solución nutritiva por el emisor.

Un estudio reciente estimó que 1 kg de fertilizante puede extraer entre 24 y 59 L de agua dulce de un agua salobre simulada de muy alta salinidad.

Más estudios de este tipo son necesarios para lograr una evaluación completa de las soluciones adecuadas de drenaje de fertilizantes con el fin de apoyar una agricultura sostenible.

5.5 Panorama

A diferencia de lo que actualmente está en el foco de desarrollo de los procesos de FO, las aplicaciones descritas en este capítulo evitan la regeneración de la DS y por lo tanto se pueden realizar usando muy poca energía.

Estas aplicaciones de baja energía tienen potencial para:

- mejorar la eficiencia energética de las tecnologías existentes
- minimizar la contaminación de los ambientes acuáticos y marinos
- utilizar las aguas residuales como recurso
- aliviar la escasez de agua en la agricultura

aunque evidentemente, existen ciertas limitaciones específicas y por tanto hay necesidad de investigación de cada una de las aplicaciones destacadas.

En los últimos años se han logrado avances importantes en la fabricación de membranas para FO, pero aún queda por hacer para mejorar el rendimiento de estas.

Mejorar el flujo de agua en la membrana de FO es de suma importancia, ya que esto reducirá la superficie de membrana requerida y por lo tanto el costo de capital de los sistemas.

También existe la necesidad de desarrollar membranas FO con capacidades de rechazo de soluto elevadas, no sólo para minimizar el paso de contaminantes desde la corriente de alimentación a la solución de extracción, sino también para minimizar la difusión inversa de solutos de extracción en la corriente de alimentación.

También, existe una necesidad apremiante de desarrollar membranas con baja propensión a ensuciamiento irreversible para permitir un funcionamiento continuo sin la necesidad de pretratamientos costosos de las soluciones de alimentación y extracción. Además, es necesario desarrollar configuraciones de módulos de membrana que maximicen la mezcla para la eliminación continua de impurezas de la superficie de la membrana.

Las aplicaciones de FO descritas en este capítulo, que son actualmente conceptuales o se encuentran en las primeras etapas de desarrollo, tienen un gran potencial para aumentar la sostenibilidad en el nexo agua-energía como tecnologías maduras.

Deberán llevarse a cabo investigaciones y desarrollos adicionales, así como la demostración de procesos a escala piloto, para permitir la implementación y comercialización con éxito.

Adaptar los avances de las últimas décadas en tecnología de membranas y ciencia de materiales a los procesos de FO pondrá estos logros tecnológicos a nuestro alcance.

6 EVALUACIÓN DE SOLUTOS PARA OD EN APLICACIONES DE DESALACIÓN

6.1 Solutos no electrolíticos

En esta ocasión se va a tratar con soluciones que no se disocian en iones y por tanto no se hacen conductoras de la electricidad.

Se va a partir de estudios realizados por unos expertos donde han preseleccionado una serie de buenos candidatos para draw solutions [19], el elemento base del experimento es el tetrabutylphosphonium styrenesulfonate (SSP), utilizado como monómero para la creación de diferentes oligómeros, que disueltos en agua forman las distintas DS.

En este caso se va a analizar el comportamiento de dos oligómeros cuyo proceso de formación es el siguiente:

- Una vez obtenido el monómero en estado líquido, este es mezclado con un “iniciador”, Azobisisobutyronitrile(AIBN), y seguidamente ambos disueltos en etanol. Finalmente tras un proceso físico-químico se obtienen diferentes oligómeros. El número de unidades de repetición, es decir la cantidad de monómeros de cada cadena del producto dependió de la cantidad de AIBN inicial.

En este experimento se obtuvieron distintas DS de las que se van a analizar: PSSP5, y PSSP11

La figura 6-1 muestra el comportamiento de la viscosidad de SSP y PSSP para diferentes concentraciones. Las viscosidades de las DS afectan a la eficiencia de la FO. Si esta es demasiado alta, el proceso de difusión se ve mermado por la reducción del potencial osmótico entre la FS y la DS.

Se observa que la viscosidad aumenta con la concentración, como era de esperar.

Respecto al peso se observan grandes diferencias entre los valores de PSSP5 y PSSP11, debido al número de monómeros de cada cadena, pero aun así vemos en la tabla 6-1 que el PSSP11 obtuvo un considerable flujo de agua permeable, a pesar de su alta viscosidad. Con eso, se entiende que la viscosidad es un parámetro importante, pero no determinante.

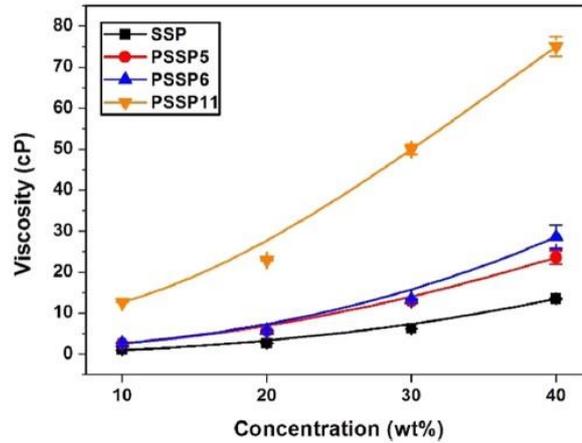


Figura 6-1: Comportamiento de la viscosidad de distintas DS

| | Initiator mol% ^a | Molecular weight (Da) ^b | Viscosity (cP) ^c |
|---------------------|-----------------------------|------------------------------------|-----------------------------|
| SSP | – | – | 0.996 |
| PSSP5 ^a | 20 | 2100 | 2.602 |
| PSSP6 ^a | 5 | 2600 | 2.665 |
| PSSP11 ^a | 1 | 4700 | 12.615 |

Tabla 6-1: Síntesis y propiedades de SSP y PSSP

Con los datos experimentales del gráfico siguiente, el primer paso será realizar la ecuación de ajuste, para las dos sustancias diferentes.

Las presiones osmóticas predichas se han calculado a partir de la ecuación de van't Hoff, asumiendo un factor de van't Hoff de 2, como se representa por la línea de trazos.

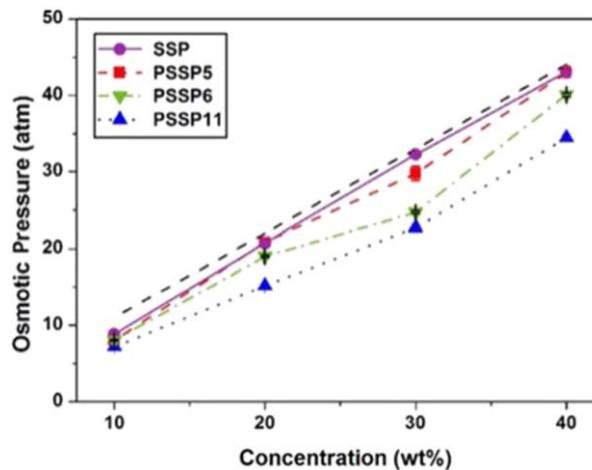


Figura 6-2: Comportamiento de la presión osmótica de SSP, PSSP5, PSSP6, PSSP11

En la figura 6-2 se observa que la presión osmótica se incrementa con la concentración, teniendo un comportamiento prácticamente lineal a excepción del PSSP6.

En la tabla 6-2 se presentan los valores de las presiones osmóticas de las distintas soluciones en función de las concentraciones, de la cual vamos a tomar dos puntos de PSSP5 y PSSP11, para calcular la ecuación de la recta.

| Conc. (wt.%) | Osmotic pressure (atm) ^a | | | | Water permeation flux (LMH) ^b | | Reverse solute flux (gMH) ^b | |
|--------------|-------------------------------------|-------|-------|-------|--|-------|--|------|
| | 10 | 20 | 30 | 40 | 10 | 20 | 10 | 20 |
| SSP | 8.79 | 20.73 | 32.27 | 43.11 | 8.02 | 16.28 | 0.29 | 0.53 |
| PSSP5 | 8.04 | 20.85 | 29.76 | 42.96 | 7.58 | 14.50 | 0.11 | 0.14 |
| PSSP6 | 8.01 | 19.02 | 24.69 | 40.06 | 7.43 | 13.66 | 0.05 | 0.08 |
| PSSP11 | 7.16 | 15.15 | 22.72 | 34.44 | 6.32 | 13.14 | 0.01 | 0.05 |

Tabla 6-2: Presión osmótica, flujo de agua permeable y flujo inverso de soluto

A la hora de programar, se comienza definiendo las constantes que se mantienen durante el proceso y las unidades correspondientes, también los métodos de cálculo que se van a utilizar:

$$M_{BSw} = 62.83 \frac{10^{-3}kg}{mol}$$

$$R = 8.314 \frac{J}{mol \cdot K}$$

$$h = 60 \cdot 60 s$$

$$^{\circ}C = 1$$

$$kJ = 10^3 J$$

Método de cálculo de la ecuación de una recta que pasa por dos puntos

Datos: y_2, y_1, x_2, x_1

$$\frac{y - y_0}{x - x_0} = \frac{y_1 - y_0}{x_1 - x_0} \equiv \frac{\pi - \pi_0}{x - x_0} = \frac{\pi_1 - \pi_0}{x_1 - x_0}$$

$$\pi(x) = \pi_0 + \frac{\pi_1 - \pi_0}{x_1 - x_0} \cdot (x - x_0)$$

$$x(b_{DS}) = M_{BDS} \cdot \frac{b_{DS}}{1 + M_{BDS} \cdot b_{DS}}$$

$$\pi(b_{DS}) = \frac{\pi_1 - \pi_0}{x_1 - x_0} \cdot (x(b_{DS}) - x_1) + \pi_1$$

Por si fuese necesario incluir ciertas propiedades del agua de mar a lo largo del programa, se pasa a definir las a falta de calcularlas para el punto en concreto que se quiera.

Propiedades termodinámicas del agua de mar necesarias [Sharqawy, 2010]

- **Densidad del agua**, Sharqawy et al (2010), eq.50: $0 < t < 180^\circ\text{C}$; accuracy: $\pm 0.01\%$

$$a_{\rho 1} := 9.99910^2$$

$$a_{\rho 2} := 2.03410^{-2}$$

$$a_{\rho 3} := -6.16210^{-3}$$

$$a_{\rho 4} := 2.26110^{-5}$$

$$a_{\rho 5} := -4.65710^{-8}$$

$$\rho_w(t) := \left(a_{\rho 1} + a_{\rho 2}t + a_{\rho 3}t^2 + a_{\rho 4}t^3 + a_{\rho 5}t^4 \right) \cdot \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

- **Densidad del agua de mar**, Sharqawy et al (2010), eq.8: $0 < S < 0.160 \text{ kg/kg}$; $0 < t < 180^\circ\text{C}$; accuracy: $\pm 0.1\%$

$$b_{\rho 1} := 8.02010^2$$

$$b_{\rho 2} := -2.00$$

$$b_{\rho 3} := 1.67710^{-2}$$

$$b_{\rho 4} := -3.06010^{-5}$$

$$b_{\rho 5} := -1.61310^{-5}$$

$$\rho(S, t) := \rho_w(t) + \left(b_{\rho 1}S + b_{\rho 2}S \cdot t + b_{\rho 3}S \cdot t^2 + b_{\rho 4}S \cdot t^3 + b_{\rho 5}S^2 \cdot t^2 \right) \cdot \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

- **Coefficiente osmótico del disolvente**, Sharqawy et al (2010), eq.49: $0.010 < S < 0.120 \text{ kg/kg}$; $0 = t < 200^\circ\text{C}$; accuracy: $\pm 1.4\%$

$$a_{\Phi 1} := 8.945310^{-1}$$

$$a_{\Phi 2} := 4.156110^{-4}$$

$$a_{\Phi 3} := -4.626210^{-6}$$

$$a_{\Phi 4} := 2.221110^{-11}$$

$$a_{\Phi 5} := -1.144510^{-1}$$

$$a_{\Phi 6} := -1.478310^{-3}$$

$$a_{\Phi 7} := -1.352610^{-8}$$

$$a_{\Phi 8} := 7.013$$

$$a_{\Phi 9} := 5.69610^{-2}$$

$$a_{\Phi 10} := -2.862410^{-4}$$

$$f_{\Phi}(t) := a_{\Phi 1} + a_{\Phi 2} \cdot t + a_{\Phi 3} \cdot t^2 + a_{\Phi 4} \cdot t^4$$

$$\Phi_{sw}(S, t) := f_{\Phi}(t) + a_{\Phi 5} \cdot S + a_{\Phi 6} \cdot S \cdot t + a_{\Phi 7} \cdot S \cdot t^3 + a_{\Phi 8} \cdot S^2 + a_{\Phi 9} \cdot S^2 \cdot t + a_{\Phi 10} \cdot S^2 \cdot t^2$$

- Presión osmótica:

$$\Pi_{sw}(S, t) := \Phi_{sw}(S, t) \cdot \rho_w(t) \cdot R \cdot (t + 273.15) \cdot K \cdot \frac{2 \cdot S}{M_{Bsw}}$$

Por otro lado:

Cálculo de la energía de separación

Datos: $S_{brine1} = 0.070, S_1 = 0.035$

$$\Pi_{sw}(S_1, t) := \Phi_{sw}(S_1, t) \cdot \rho_w(t) \cdot R \cdot (t + 273.15) \cdot K \cdot \frac{2 \cdot S_1}{M_{Bsw}}$$

$$\Pi_{sw}(S_{brine1}, t) := \Phi_{sw}(S_{brine1}, t) \cdot \rho_w(t) \cdot R \cdot (t + 273.15) \cdot K \cdot \frac{2 \cdot S_{brine1}}{M_{Bsw}}$$

Se seleccionarán valores extremos de concentración de la DS:

$$\frac{\Pi_{sw}(S_1, t)}{\text{bar}} \quad \frac{\Pi_{sw}(S_{brine1}, t)}{\text{bar}}$$

Obteniéndose como resultado una tabla de la forma:

| OUT | IN |
|---|--|
| $\frac{\pi_{sw}(S_1, t)}{\text{bar}}$ | $\frac{\pi_{sw}(S_{brine1}, t)}{\text{bar}}$ |
| b_{BDSd} | b_{BDSc} |
| $100 * (b_{BDSd})$ | $100 * (b_{BDSc})$ |
| $\frac{\pi_{DS}(b_{BDSd})}{\text{bar}}$ | $\frac{\pi_{DS}(b_{BDSc})}{\text{bar}}$ |
| $\frac{\pi_{DS}(b_{BDSd})}{\text{bar}} - \frac{\pi_{sw}(S_1, t)}{\text{bar}}$ | $\frac{\pi_{DS}(b_{BDSc})}{\text{bar}} - \frac{\pi_{sw}(S_{brine1}, t)}{\text{bar}}$ |

Para terminar, se calcula la Energía de Separación ΔG con su definición:

$$\Delta G_{V_{sepDST2S}(b_{DS})} := \left[\frac{b_{BDSd} \cdot b_{BDSc}}{b_{BDSc} - b_{BDSd}} \cdot \int_{b_{BDSd}}^{b_{BDSc}} \frac{\Pi_{DS}(b_{DS})}{(b_{DS})^2} db_{DS} \right]$$

6.2 Solutos electrolíticos

En este caso se trabajará con soluciones electrolíticas. Se usa como referencia el texto [20].

Consta de un simple modelo de dos parámetros. Este modelo se basa en el modelo de correlación de tres características y parámetros (TCPC). Los dos parámetros, b , distancia de acercamiento menor, y S , parámetro de solvatación, representan las interacciones entre iones y moléculas de iones, respectivamente.

Los resultados muestran que se puede correlacionar adecuadamente el coeficiente de actividad y el coeficiente osmótico de las soluciones de electrolitos individuales. Se obtuvo el conjunto de dos parámetros característicos para muchos electrolitos. También se obtuvieron los parámetros dependientes de la temperatura para estos. En más del 70% de los casos, de seis a ocho parámetros son necesarios para un electrolito. Comparado con el modelo de Pitzer, este también representó un buen funcionamiento.

El programa realizado para el análisis de este tipo de solutos queda:

En función de los parámetros de la tabla 1 de [20]:

Datos: $A := 0.39$, $T := 298.15K$, $n := 0.64$:

b y S varían en función de la DS seleccionada

Se dan valores a I_{DSd} y I_{DSc}

Cálculo del coeficiente osmótico:

$$\phi(I) = 1 - |z_+ z_-| \cdot A_0 \cdot \frac{I^{\frac{1}{2}}}{1 + b \cdot I^{\frac{1}{2}}} + \frac{S}{T \cdot (v_+ + v_-)} \cdot 2n \cdot I^{2n}$$

En este caso, se particulariza para solutos 1-1 en cada una de las ecuaciones:

$$\phi(I) := 1 - 0.392 \cdot \frac{\left[\frac{I}{(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})} \right]^{\frac{1}{2}}}{\left[1 + b \cdot \left[\frac{I}{(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})} \right]^{\frac{1}{2}} \right]} + \frac{S}{2 \cdot 298.15} \cdot \frac{2 \cdot 0.645}{2 \cdot 0.645 + 1} \cdot \left[\frac{I}{(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})} \right]^{(2 \cdot 0.645)}$$

La presión osmótica:

$$\pi(I) = \phi(T, I) \cdot \rho_w(t) \cdot R \cdot (t + 273.15) \cdot \frac{(v_+ + v_-) \cdot 2I}{v_+ \cdot (z_+)^2 + v_- \cdot (z_-)^2}$$

Ya particularizada queda:

$$\Pi_{DS}(I) := \phi(I) \cdot \rho_w(25) \cdot R \cdot 298.15 \cdot 2 \cdot I$$

Obteniéndose como resultado una tabla de la forma:

| | |
|---|---|
| $\phi(I_{BDSd})$ | $\phi(I_{BDSc})$ |
| $\frac{\Pi_{DS}(I_{BDSd})}{\text{bar}}$ | $\frac{\Pi_{DS}(I_{BDSc})}{\text{bar}}$ |

Para terminar, se calcula la Energía de Separación ΔG con su definición:

$$\Delta G_{V_{sep,DS}(I_{BDSd}, I_{BDSc})} := \left[\frac{I_{BDSd} \cdot I_{BDSc}}{I_{BDSc} - I_{BDSd}} \cdot \left[\int_{I_{BDSd}}^{I_{BDSc}} \frac{\Pi_{DS}(I)}{(I)^2} dI \right] \right]$$

7 COMPARACIÓN DE SOLUTOS

7.1 Solutos no electrolíticos

En todos los casos, se ha buscado el caso más óptimo que es el que se presenta a continuación.

7.1.1 PSSP5

| |
|---|
| Ecuación de una recta que pasa por dos puntos |
| Datos: $y_2 = 42.96 \text{ atm}$, $y_1 = 8.04 \text{ atm}$, $x_2 = 0.4$, $x_1 = 0.1$ |
| $M_{BDS} = 2.1 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$ |
| $b_{DS} = 100 \text{ mol/kg}$ |
| $x(b_{DS}) = 0.995$ |
| $\pi(b_{DS}) = 1.137 * 10^7 \text{ Pa} = 113.736 \text{ bar}$ |

| |
|--|
| Propiedades termodinámicas del agua de mar necesarias [Sharqawy, 2010] |
| - Densidad del agua: $\rho_w(t) = 996.892 \text{ kg/m}^3$ |
| - Coeficiente osmótico del disolvente: $f_{\Phi}(t) = 0.902$ |
| $\Phi_{sw}(S1, t) = 0.907$ |
| $\Phi_{sw}(S_{\text{brine1}}, t) = 0.932$ |

| Resultados obtenidos | |
|--|---|
| <i>OUT</i> | <i>IN</i> |
| $\frac{\pi_{SW}(S1, t)}{bar} = 24.967$ | $\frac{\pi_{SW}(Sbrine1, t)}{bar} = 51.312$ |
| $b_{BDSd} = 0.19 \text{ mol/kg}$ | $b_{BDSc} = 0.495 \text{ mol/kg}$ |
| $100 * (b_{BDSd}) = 28.52$ | $100 * (b_{BDSc}) = 50.968$ |
| $\frac{\pi_{DS}(b_{BDSd})}{bar} = 29.99$ | $\frac{\pi_{DS}(b_{BDSc})}{bar} = 56.466$ |
| $\frac{\pi_{DS}(b_{BDSd})}{bar} - \frac{\pi_{SW}(S1, t)}{bar} = 5.023$ | $\frac{\pi_{DS}(b_{BDSc})}{bar} - \frac{\pi_{SW}(Sbrine1, t)}{bar} = 5.154$ |

$$\Delta G_{VsepDST25(b_{DS})} = 4.069 \cdot \frac{MJ}{m^3} \left(1.13 \frac{kWh}{m^3} \right)$$

7.1.2 PSSP11

| Ecuación de una recta que pasa por dos puntos |
|---|
| Datos: $y_2 = 34.44 \text{ atm}$, $y_1 = 7.16 \text{ atm}$, $x_2 = 0.4$, $x_1 = 0.1$ |
| $M_{BDS} = 4.7 \frac{kg}{mol}$ |
| $b_{DS} = 100 \text{ mol/kg}$ |
| $x(b_{DS}) = 0.998$ |
| $\pi(b_{DS}) = 8.998 * 10^6 Pa = 89.984 \text{ bar}$ |

| Propiedades termodinámicas del agua de mar necesarias [Sharqawy, 2010] |
|--|
| - Densidad del agua: $\rho_w(t) = 996.892 \text{ kg/m}^3$ |
| - Coeficiente osmótico del disolvente: $f_{\Phi}(t) = 0.902$ |
| $\Phi_{sw}(S1, t) = 0.907$ |
| $\Phi_{sw}(Sbrine1, t) = 0.932$ |

Resultados obtenidos

| OUT | IN |
|---|--|
| $\frac{\pi_{SW}(S1,t)}{bar} = 24.967$ | $\frac{\pi_{SW}(Sbrine1,t)}{bar} = 51.312$ |
| $b_{BDSd} = 0.113 \text{ mol/kg}$ | $b_{BDSc} = 0.367 \text{ mol/kg}$ |
| $100 * (b_{BDSd}) = 34.687$ | $100 * (b_{BDSc}) = 63.301$ |
| $\frac{\pi_{DS}(b_{BDSd})}{bar} = 30.001$ | $\frac{\pi_{DS}(b_{BDSc})}{bar} = 56.366$ |
| $\frac{\pi_{DS}(b_{BDSd})}{bar} - \frac{\pi_{SW}(S1,t)}{bar} = 5.035$ | $\frac{\pi_{DS}(b_{BDSc})}{bar} - \frac{\pi_{SW}(Sbrine1,t)}{bar} = 5.054$ |

$$\Delta G_{VsepDST25(b_{DS})} = 4.057 \cdot \frac{MJ}{m^3} \left(1.127 \frac{kWh}{m^3} \right)$$

7.2 Solutos electrolíticos Tipo 1-1 [20]

7.2.1 NaCl

Datos: $\overset{AAAA}{A} := 0.39\%$, $\overset{AAAA}{T} := 298.15K$, $n := 0.64$;
 $b=3.4933$
 $S=37.2231$

Obteniéndose como resultado una tabla de la forma:

| OUT | IN |
|---|--|
| $\frac{\pi_{SW}(S1,t)}{bar} = 24.967$ | $\frac{\pi_{SW}(Sbrine1,t)}{bar} = 51.312$ |
| $I_{DSd} = 0.648 \text{ mol/kg}$ | $I_{DSc} = 1.195 \text{ mol/kg}$ |
| $\phi(I_{BDSd}) = 0.937$ | $\phi(I_{BDSc}) = 0.955$ |
| $\frac{\pi_{DS}(I_{BDSd})}{bar} = 30.018$ | $\frac{\pi_{DS}(I_{BDSc})}{bar} = 56.421$ |
| $\frac{\pi_{DS}(I_{BDSd})}{bar} - \frac{\pi_{SW}(S1,t)}{bar} = 5.052$ | $\frac{\pi_{DS}(I_{BDSc})}{bar} - \frac{\pi_{SW}(Sbrine1,t)}{bar} = 5.109$ |

Para terminar, se calcula la Energía de Separación ΔG con su definición:

$$\Delta G_{V_{sep}}(I_{BDSd}, I_{BDSc}) = 4.045 \frac{MJ}{m^3} \left(1.124 \frac{kWh}{m^3} \right)$$

7.2.2 KF

Datos: $A := 0.39$, $T := 298.15K$, $n := 0.64$!
 $b=3.7159$
 $S= 39.2315$

Obteniéndose como resultado una tabla de la forma:

| <i>OUT</i> | <i>IN</i> |
|--|---|
| $\frac{\pi_{SW}(S1, t)}{bar} = 24.967$ | $\frac{\pi_{SW}(Sbrine1, t)}{bar} = 51.312$ |
| $I_{DSd} = 0.645 \text{ mol/kg}$ | $I_{DSc} = 1.185 \text{ mol/kg}$ |
| $\phi(I_{BDSd}) = 0.942$ | $\phi(I_{BDSc}) = 0.962$ |
| $\frac{\pi_{DS}(I_{BDSc})}{bar} = 30.03$ | $\frac{\pi_{DS}(I_{BDSc})}{bar} = 56.314$ |
| $\frac{\pi_{DS}(b_{BDSd})}{bar} - \frac{\pi_{SW}(S1, t)}{bar} = 5.063$ | $\frac{\pi_{DS}(b_{BDSc})}{bar} - \frac{\pi_{SW}(Sbrine1, t)}{bar} = 5.002$ |

Para terminar, se calcula la Energía de Separación ΔG con su definición:

$$\Delta G_{V_{sep}}(I_{BDSd}, I_{BDSc}) = 4.043 \frac{kJ}{m^3} \left(1.123 \frac{kWh}{m^3} \right)$$

7.2.3 HBr

Datos: $A := 0.39$, $T := 298.15K$, $n := 0.64$!
 $b=4.0759$
 $S= 139.2532$

Obteniéndose como resultado una tabla de la forma:

| OUT | IN |
|--|--|
| $\frac{\pi_{SW}(S1, t)}{bar} = 24.967$ | $\frac{\pi_{SW}(Sbrine1, t)}{bar} = 51.312$ |
| $I_{DSd} = 0.61 \text{ mol/kg}$ | $I_{DSc} = 1.07 \text{ mol/kg}$ |
| $\phi(I_{BDSd}) = 0.996$ | $\phi(I_{BDSc}) = 1.066$ |
| $\frac{\Pi_{DS}(I_{BDSd})}{bar} = 30.037$ | $\frac{\Pi_{DS}(I_{BDSc})}{bar} = 56.362$ |
| $\frac{\pi_{DS}(b_{BDSd})}{bar} - \frac{\pi_{SW}(S1, t)}{bar} = 5.071$ | $\frac{\pi_{DS}(b_{BDSc})}{bar} - \frac{\pi_{SW}(Sbrine1, t)}{bar} = 5.05$ |

Para terminar, se calcula la Energía de Separación ΔG con su definición:

$$\Delta G_{V, \text{sep}, DST25}(I_{BDSd}, I_{BDSc}) = 4.046 \cdot \frac{MJ}{m^3} \left(1.124 \frac{kWh}{m^3} \right)$$

8 VIABILIDAD DE LA APLICACIÓN DE LA OD A LA DESALACIÓN DE AGUA DE MAR

El proceso convencional de desalación tiene un límite termodinámico dado por la energía mínima de separación necesaria para la extracción del disolvente puro de una solución ($\Delta_{des}G$), en este capítulo se va a realizar la comparación de la energía de separación de SW con este límite. 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.

El análisis termodinámico del equipo 1 resulta fundamental en el estudio de la energía de separación debido a que este impone una restricción al sistema, pues hay que tener en cuenta que el proceso en este equipo ha de ser espontáneo. Por esta razón, los casos expuestos en el trabajo han sido los óptimos, pues son aquellos en los que la variación de presión osmótica supera el valor de 5bar, cantidad suficiente para que sea espontáneo.

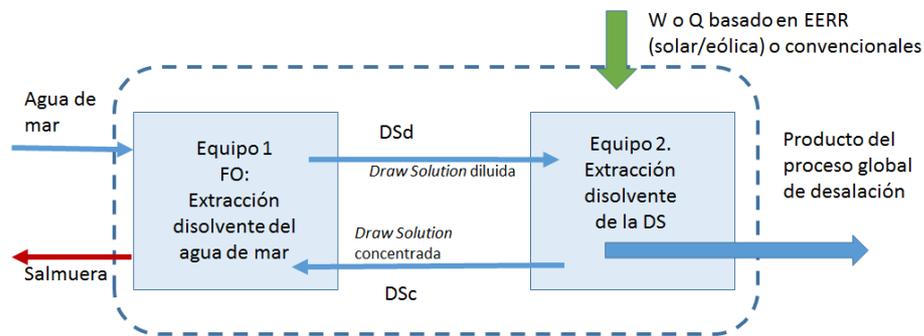


Figura 8-1: Esquema de funcionamiento de FO

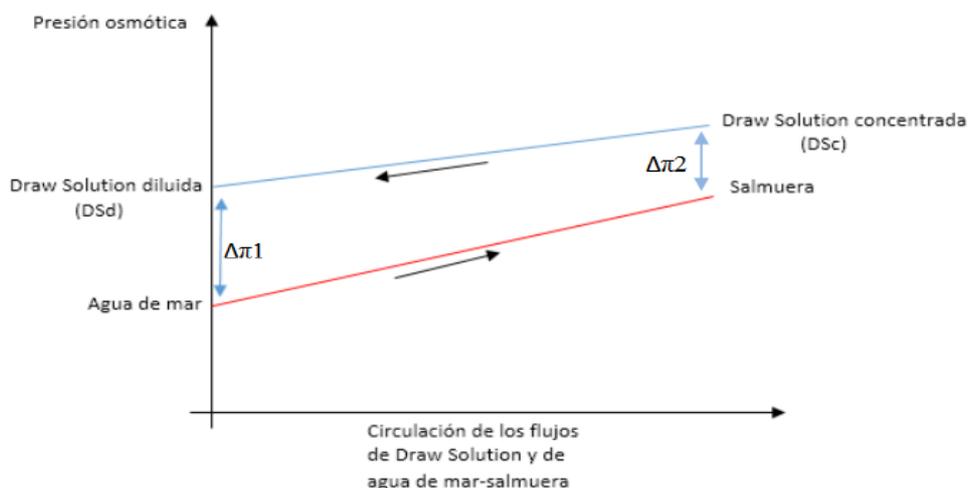


Figura 8-2: Evolución de la presión osmótica de cada corriente que atraviesa el equipo

Se trata de buscar el óptimo minimizando la energía de separación, en este caso, para comprobar la validez de los resultados en el software, se va a tomar: $\Delta\pi = 5$ bar

La opción de usar FO para obtener agua pura a partir de agua de mar solo tendrá sentido si

$$\Delta_{sep}G_{DS} < \Delta_{des}G_{SW}$$

Siendo el valor de $\Delta_{des}G_{SW} = 1.08 \frac{kWh}{m^3}$. (Fuente: Lourdes García Rodríguez, apuntes de “*Master en Sistemas de Energía Térmica*”), se va a comparar con los solutos analizados con anterioridad en el proyecto.

| Solutos evaluados y sus respectivos valores de $\Delta_{sep}G_{DS} (\frac{kWh}{m^3})$ | |
|---|-------|
| PSSP5 | 1.13 |
| PSSP11 | 1.127 |
| NaCl | 1.124 |
| KF | 1.123 |
| HBr | 1.124 |

Como se puede observar en la tabla, para ningún soluto se cumple el requisito que prueba la viabilidad de este proceso, por tanto la Forward Osmosis tendría poca salida en el mercado de la desalación, al menos, con estos solutos como *draw solutions*.

Generalmente la ósmosis directa no es tan eficiente como la ósmosis inversa, ya que, aunque el primer proceso se produzca de forma espontánea, el segundo –la obtención de agua producto- consume una gran cantidad de energía. No obstante, es cierto que esta tecnología no está optimizada debido a que aún está en sus primeras fases de desarrollo a gran escala.

Uno de los principales motivos por los que se sigue invirtiendo en el desarrollo de esta tecnología aunque hoy no sea especialmente rentable es porque es apropiada para otras aplicaciones.

Notar que la tecnología de separación es la misma para ósmosis inversa y para ósmosis directa, por tanto, consumirá más energía la separación que tenga mayor valor de su variación de la función de Gibbs.

9 CONCLUSIONES

El objetivo principal de este trabajo es desarrollar un software de aplicación totalmente general a solutos de potencial interés en ósmosis directa (*Forward Osmosis*, FO). Estos solutos en solución acuosa, constituyen las llamadas soluciones extractoras (*draw solution*).

El software permite calcular el límite termodinámico del proceso de separación para solutos electrolíticos y no electrolíticos y de esta manera permite a trabajadores o investigadores de la desalación evaluar dichos solutos si fuese necesario.

Se han evaluado a modo de ejemplo dos solutos no electrolíticos y tres solutos que sí lo son: PSSP5, PSSP11, NaCl, KF, HBr.

Sobre los solutos no electrolíticos a analizar con el programa de cálculo, basta conocer la función de la presión osmótica frente a concentración, expresada en fracción másica, y a partir de ahí el software proporcionará los resultados.

Sobre los solutos electrolíticos, para analizarlos a cualquier temperatura, será suficiente con el conocimiento de dos coeficientes característicos de cada solución, en este caso se han extraído estos datos del artículo: “*A Simple Two-Parameter Correlation Model for Aqueous Electrolyte Solutions across a Wide Range of Temperatures*” realizado por Xinlei Ge y Xidong Wang.

Ninguno de los solutos evaluados han resultado ser adecuados puesto que la energía mínima de separación es superior a la del agua de mar. Teniendo en cuenta que la separación se realice del modo más eficiente, que sería mediante el proceso de ósmosis inversa, nunca resultaría más eficiente la separación de la solución extractora que la del agua de mar directamente.

REFERENCIAS

- [1] Martínez Almaguer, Oscar D. *Proceso de desalinización*. Recuperado de www.monografias.com
- [2] *Escasez de agua prevista para 2040*. 27/8/2015. Recuperado de www.capital.com.pe
- [3] “*El consumo de energía en la desalación de agua de mar por ósmosis inversa: situación actual y perspectivas.*” Estevan, A y García Sánchez-Colomer, M. 19/12/2007. Recuperado de <http://hispagua.cedex.esCfs>
- [4] *IDA desalination yearbook 2015, 20163*, Media Analytics Ltd, ISBN 9781907467400Ds
- [5] “*Ósmosis directa: Procesos y aplicaciones.*” Xavier Simon, F. 2014. Universidad Tecnológica de Nanyang, Singapur. Recuperado de: https://www.researchgate.net/publication/263505688_Osmosis_directa_proceso_y_aplicacionesEwfd
- [6] “Thermophysical properties of seawater: a review of existing correlations and data.” M.H. Sharqawy et al. *Desalination and Water Treatment*, 16, 2010, pp. 354–380.
- [7] “*Yale constructs forward osmosis desalination pilot plant. Membrane Technology.*” Menachem Elimelech, January 2007. Web: www.yale.edu/env/elimelech/research_group.htm
- [8] “*On the potential of forward osmosis to energetically outperform reverse osmosis desalination.*” Ronan K. McGovern, JohnH.LienhardV.. *Journal of Membrane Science*, 469, 2014, pp. 245-250.
- [9] “*Recent advancements in forward osmosis desalination: a review*” N.Akther, A.Sodiq, A.Giwa, S.Daer, H.A. Arafat, S.W.Hasan. *Chemical Engineering Journal*. 281, 2015, pp. 1-1004.
- [10] “*An Introduction to Membrane Science and Technology*”. H. Strathmann, L. Giorno and E. Drioli. 2006. Italia: B&T Multimedia. ISBN 88-8080-063-9.
- [11] “*Recent developments in forward osmosis: Opportunities and Challenges*” Zhao, Shuaifei & Zou, Linda & Y. Tang, Chuyang & Mulcahy, Dennis. *Journal of Membrane Science* 396, 2012, pp. 1–21.
- [12] “*Indirect desalination of Red Sea water with forward osmosis and low pressure reverse osmosis for water reuse*”. Yangali Quintanilla, Victor & Li, Zhenyu & Valladares Linares, Rodrigo & Li, Qingyu & Amy, Gary. *Desalination* 280, 2011, 160–166.
- [13] “*A novel ammonia-carbon dioxide forward (direct) osmosis desalination process. Desalination.*” Mccutcheon, Jeffrey & L. McGinnis, Robert & Elimelech, Menachem. 174, 2005, 1-11.

- [14] “*Membrane concentration of liquid foods by forward osmosis: Process and quality view*” Sant’Anna, Voltaire & Marczak, Ligia & Tessaro, Isabel. . Journal of Food Engineering. 111, 2012, pp. 483–489.
- [15] “*Rejection of pharmaceuticals by forward osmosis membranes*” Jin, Xue & Shan, Junhong & Wang, Can & Wei, Jing & Y Tang, Chuyang.. Journal of hazardous materials. 227, 2012, pp 55-61.
- [16] “*Membrane processes in energy supply for an osmotic power plant.*” Gerstandt, Karen & Peinemann, K.-V & Erik Skilhagen, Stein & Thorsen, Thor & Holt, Torleif. Desalination. 224, 2008, pp 64-70.
- [17] “*A novel low energy fertilizer driven forward osmosis desalination for direct fertigation: Evaluating the performance of fertilizer draw solutions*” Phuntsho, Sherub & Shon, Ho Kyong & Hong, Seungkwan & Lee, Sangyoun & Vigneswaran, Saravanamuthu. Fuel and Energy Abstracts. 375, 2011, pp 172-181.
- [18] “*Forward with Osmosis: Emerging Applications for Greater Sustainability*”
Laura A. Hoover, William A. Phillip, Alberto Tiraferri, Ngai Yin Yip, and Menachem Elimelech
Department of Chemical and Environmental Engineering, Yale University, New Haven, Connecticut, United States
- [19] “*Thermo-responsive oligomeric poly(tetrabutylphosphoniumstyrenesulfonate)s as draw solutes for forward osmosis (FO) applications*” Jin-joo Kim a,1, Hyo Kang b,1, Yong-Seok Choi a, Yun Ah. Yua, Jong-Chan Lee a. Desalination, 381, 2016, pp 84-94.
- [20] “*A Simple Two-Parameter Correlation Model for Aqueous Electrolyte Solutions across a Wide Range of Temperatures*”. Xinlei ge, Xidong Wang. Journal Chemical Engineering, 54 (2), 2009, pp 179–18.

