

Mladi za napredek Maribora 2017

34. srečanje

**TRAJNOSTNI POSTOPEK RAZSOLJEVANJA MORSKE
VODE Z UVEDBO PREDOBDELOVALNEGA PROCESA
OSMOZE**

Področje: KEMIJA IN KEMIJSKA TEHNOLOGIJA

Raziskovalna naloga

Avtor: VID KERŠIČ, JOŠT TRUČL
Mentor: JASMINA KORENAK, IRENA PETRINIĆ
Šola: II. GIMNAZIJA MARIBOR

Maribor, februar 2017

Mladi za napredek Maribora 2017

34. srečanje

**TRAJNOSTNI POSTOPEK RAZSOLJEVANJA MORSKE
VODE Z UVEDBO PREDOBDELOVALNEGA PROCESA
OSMOZE**

Področje: KEMIJA IN KEMIJSKA TEHNOLOGIJA

Raziskovalna naloga

Maribor, februar 2017

KAZALO VSEBINE

POVZETEK	8
DRUŽBENA ODGOVORNOST	8
ZAHVALA	9
1. UVOD	10
1.1 Namen raziskave	10
1.2 Hipotezi in njuna razlaga	10
1.3 Metode dela	11
2. TEORETIČNI DEL	12
2.1 Razsoljevanje morske vode	13
2.2 Tehnologije razsoljevanja	14
2.3 Osmoza (FO)	18
2.4 Reverzna osmoza (RO)	18
2.4.1 Prenos vode skozi membrano	21
2.4.2 Prenos soli skozi membrano	22
2.4.3 Koncentracijska polarizacija	23
2.4.4 Mašenje membrane	25
2.5 Proces osmoza-reverzna osmoza (FO-RO)	26
3. EKSPERIMENTALNI DEL	29
3.1 Metode dela	29
3.1.1 Uporabljeni materiali	29
3.1.2 Naprave	30
3.1.3 Obratovni parametri.....	33
3.1.4 Umeritvena krivulja TDS.....	35
4. REZULTATI	37
4.1 Permeabilnost RO membrane	37
4.2 Spreminjanje pretoka vode skozi membrano pri konstantnem tlaku	39
4.3 Permeabilnost FO membrane	40
4.4 Razsoljevanje raztopine NaCl (1M) z RO	41
4.5 Razsoljevanje raztopine NaCl (0,5M) z RO	41
4.6 Razsoljevanje raztopine NaCl (1M) s hibridnim procesom FO-RO	42
5. RAZPRAVA	44
6. ZAKLJUČEK	48
7. BIBLIOGRAFIJA	49

KAZALO SLIK

Slika 1: Prvih deset razsoljevalnih trgov po zmogljivosti (Yates Environmental Services, 2012)	12
Slika 2: Delež tehnologij razsoljevanja vseh vod v svetu (Lugarič, 2013).....	14
Slika 3: Delež tehnologij razsoljevanja morske vode v svetu (Lugarič, 2013)	15
Slika 4: Pregled razsoljevalnih procesov (lastni vir, 2016)	17
Slika 5: Tok vode pri osmozi in reverzni osmozi (Bourke, 2010).....	19
Slika 6: Tehnika prečnega pretoka pri reverzni osmozi (Bermudez Contreras, 2009).....	20
Slika 7: Procesi za separacijo delcev različnih velikosti (Ačko, 2010).....	21
Slika 8: Dvofazni membranski ločevalni sistem (Šostar Turk in Simonič, 2003)	23
Slika 9: Koncentracijska polarizacija pri dinamičnem ravnovesju (Korenak, et al., 2015)	24
Slika 10: Povezava med FO in RO (Blandin, et al., 2015).....	28
Slika 11: Testna celica (lastni vir, 2016).....	31
Slika 12: Shema testne celice (Kolar, 2016)	31
Slika 13: Shematski prikaz pilotne naprave Memcell RO/NF/UF MCS 80 (Pečovnik, 2012)	32
Slika 14: Naprava za RO (lastni vir, 2016).....	33

KAZALO TABEL

Tabela 1: Praktična energijska poraba v razsoljevanju morske vode (Bermudez Contreras, 2009).....	17
Tabela 2: Uspešnost reverzne osmoze pri različnih raztopljenih snoveh (Ačko, 2010).....	26
Tabela 3: Lastnosti natrijevega klorida (WebElements, 1993)	30
Tabela 4: Meritve in izračuni permeabilnosti membrane.....	38
Tabela 5: Povprečne vrednosti merjenih in izračunanih parametrov procesa osmoze	42
Tabela 6: Povprečne vrednosti izmerjenih parametrov.....	46
Tabela 7: Povprečne vrednosti izračunanih parametrov	46

KAZALO GRAFOV

Graf 1: Umeritvena krivulja TDS.....	36
Graf 2: Pretok permeata skozi membrano pri različnih tlakih ter različnih nastavljenih pretokih koncentrata	37
Graf 3: Fluks prehajanja destilirane vode pri različnih tlakih.....	38
Graf 4: Pretok permeata skozi membrano pri konstantnem tlaku 35 bar.....	39
Graf 5: Pretok permeata skozi membrano pri konstantnem tlaku 25 bar.....	39
Graf 6: Fluksi vode pri različnih koncentracijah	40
Graf 7: Pretok vode, vhodni in izhodni tlak med filtracijo 1M raztopine NaCl	41
Graf 8: Pretok vode, vhodni in izhodni tlak med filtracijo 0,5M raztopine NaCl	41
Graf 9: Pretok vode, vhodni in izhodni tlak med filtracijo 0,5M raztopine NaCl	42
Graf 10: Pretok vode, vhodni in izhodni tlak med filtracijo predhodno redčene raztopine NaCl s procesom osmoze	43

Uporabljeni simboli in kratice

Simboli

A = površina membrane

C_o = začetna koncentracija vhodne raztopine

C_b = koncentracija topljenca v vtoku

C_f = koncentracija soli v dovodu slane vode

C_m = koncentracija topljenca ob membrani

C_p = koncentracija soli v permeatu

C_t = koncentracija vhodne raztopine po določenem času

J = fluks

J_s = povratni tok topljenca

J_w = fluks vode skozi membrano

K_s = koeficient prepustnosti soli skozi membrano

K_w = koeficient permeabilnosti membrane

MW = molekularna masa

P_f = tlak morske vode

P_{iz} = tlak na izstopni strani filtra

P_p = tlak permeata

P_{vs} = tlak na vstopni strani filtra

R = stopnja zadrževanja soli

R_m = splošna plinska konstanta

Q_f = pretok dovodne vode

Q_p = pretok permeata

Q_s = pretok soli skozi membrano

RR = stopnja učinkovitosti

T = temperatura vode v stopinjah Celzija

TDS = koncentracija soli

V_o = začetni volumen gonilne raztopine

V_1 = končni volumen

V_t = volumen gonilne raztopine po določenem času

ΔC = sprememba koncentracija

ΔP = sprememba tlaka

ΔP_{TMP} = transmembranski tlak

ΔT = sprememba temperature

Δt = sprememba časa

ΔV = sprememba volumna vhodne raztopine

π_f = osmotski tlak slane vode

π_p = osmotski tlak permeata

$\sum m_i$ = vsota molarnih koncentracij vseh komponent slane vode

χ_0 = začetna prevodnost raztopine

χ_1 = začetna prevodnost raztopine

Kratice

FO = osmoza (angl. forward osmosis)

MED = večstopenjska destilacija (angl. multiple effect distillation)

MSF = večfazna ravnotežna destilacija (angl. multistage flash distillation)

NF = nanofiltracija

RO = reverzna osmoza (angl. reverse osmosis)

SWRO = reverzna osmoza morske vode (angl. seawater reverse osmosis)

VC = kompresija hlapov (angl. vapour compression)

TFC = tanko-slojne kompozitne membrane

TMP = transmembranski tlak

POVZETEK

Raziskovala sva energetske porabe dveh membranskih procesov – osmoze (FO) in reverzne osmoze (RO). Pričakovala sva, da bo hibridni sistem FO-RO energetsko manj potraten in učinkovitejši od samostojno izvedenega procesa RO. V prvem poskusu sva za vtok v procesu RO uporabila destilirano vodo in na podlagi rezultatov določala vpliv tlaka in temperature na pretok permeata. Z drugim eksperimentom sva ugotavljala, kako vpliva koncentracija gonilne raztopine na fluks vode pri FO. Nazadnje sva primerjala še energetske porabe RO eksperimenta s poskusom, ko sva raztopino predobdelala z FO. Eksperimente sva izvajala na laboratorijski filtracijski napravi Memcell za RO ter testni celici za FO. Hipotezi sva potrdila, saj sva na raztopino NaCl predobdelano z FO lahko delovala z 10 barov nižjim tlakom, kot na raztopino, ki ni bila predobdelana. Prav tako je bila stopnja zadržanosti soli v FO-RO procesu višja, kot pri samostojno izvedenem procesu RO.

Število besed: 142

Ključne besede: membranski procesi, reverzna osmoza, osmoza, razsoljevanje

DRUŽBENA ODGOVORNOST

Z ugotovitvami želiva prispevati k boljši učinkovitosti razsoljevalnih procesov, kar bi pripomoglo pri reševanju enega izmed glavnih problemov v obalnih regijah – pomanjkanje pitne vode. Prednost raziskovanih razsoljevalnih procesov je uporaba membranskih tehnologij, s katerimi se lahko izognemo uporabi dodatnih kemikalij. Slednje za okolje namreč predstavljajo potencialno nevarnost. Ta se lahko zgodi med proizvodnjo, transportom ali uporabo kemikalij. Prav zaradi tega se vedno več podjetij usmerja k membranskim procesom razsoljevanja in zavračajo uporabo kemikalij. (Williams, 2016) Z vključevanjem FO procesa v predobdelavo razsoljevanja morske vode bomo lahko znižali energetske porabe teh sistemov in povečali njihovo učinkovitost. Hkrati lahko podaljšamo življenjsko dobo RO membran ter znižamo pogostost čiščenja (kemičnega) membran. To bo prav tako zmanjšalo negativen vpliv, ki ga imajo razsoljevalni procesi na okolje.

ZAHVALA

Rada bi se zahvalila najini mentorici in zaposlenim na fakulteti, ki so nama pomagali pri eksperimentalnem delu in samem pisanju raziskovalne naloge. Zahvala gre tudi šolski mentorici, ki nama je omogočila sodelovanje s fakulteto.

1. UVOD

Pomanjkanje pitne vode je v svetu vedno bolj aktualen pojav. Različne razsoljevalne tehnike se zato hitro razvijajo in so v vedno širši uporabi. V najini nalogi sva se osredotočila na procese membranske filtracije – reverzna osmoza in osmoza, ki se uporabljata za ločevanje različnih medijev kot so tekočine, plini in snovi.

Vedno večje število raziskav se pojavlja predvsem na področju FO, saj ta predstavlja alternativo drugim tlačno vodenim procesom razsoljevanja (sem spada tudi RO), ki so energetske veliko bolj potratni. Pri slednjih je namreč potrebno dovesti hidravlični tlak, FO proces pa deluje zgolj na razliki osmotskih tlakov med gonilno in vhodno raztopino. Gonilna raztopina ima višji osmotski tlak, kar omogoči prehod molekul vode skozi polprepustno membrano v vhodno raztopino. (Kolar, 2016)

RO je sicer najbolj razširjen membranski proces, vendar je energetske potratna. Da lahko poteka moremo delovati s tlakom, ki je večji od osmotskega, tako namreč obrnemo naravni proces FO. V procesu RO se uporablja tehnika prečnega pretoka. Pri tem del morske vode preide skozi membrano kot pitna voda, preostanek pa teče vzdolž membrane in postaja vedno bolj koncentriran. (Lugarič, 2013)

V okviru naloge sva merila različne parametre in poskušala določiti, kolikšen vpliv na energetske porabe ima združitve zgoraj omenjenih procesov FO in RO.

1.1 Namen raziskave

Namen naloge je bil ugotoviti, kakšna je poraba energije pri procesu RO in pri FO-RO. Zasledila sva namreč, da je manj potratno, če se pred reverzno osmozo izvede osmoza. Najin cilj je bil tudi, da oceniva potencialne izboljšave v permeabilnosti membrane in določiva stopnjo zadržane soli.

1.2 Hipotezi in njuna razlaga

H1: FO-RO proces je manj energetske potraten kot RO proces brez predobdelave z osmozo.

H2: Sistem FO-RO bo bolj učinkovit glede zadržanosti soli od procesa RO. Poveča se življenjska doba RO membrane.

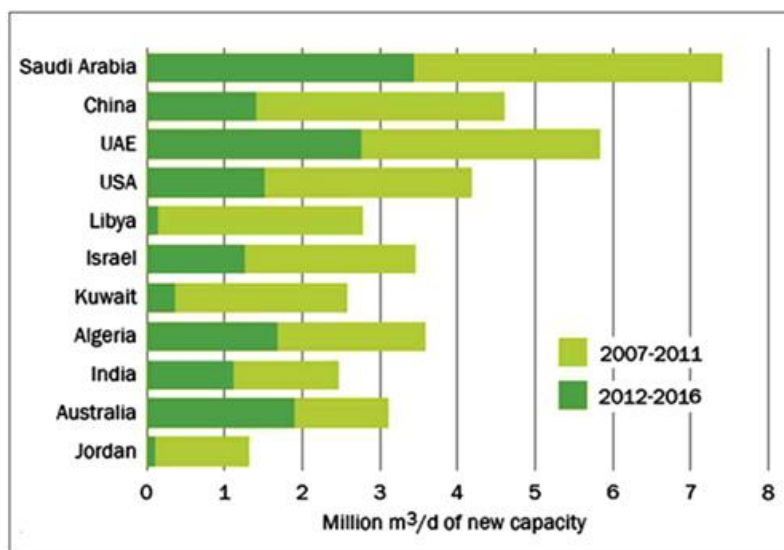
1.3 Metode dela

Za izvajanje eksperimentalnega dela sva uporabljala natrijev klorid in polimerne polprepustne membrane. Poskuse sva izvajala na laboratorijski filtracijski napravi Memcell za RO, proizvajalca Rotreat GmbH, in na testni celici CF042 za FO, proizvajalca Sterlitech Corporation. Glede na izmerjene prevodnosti določenih koncentracij topljenca sva določila umeritveno krivuljo za TDS. Na podlagi dobljenih meritev eksperimentov pa sva izračunala določene obratovalne parametre. Vsa metodologija je podrobneje opisana kasneje.

2. TEORETIČNI DEL

Zaradi razvoja obalnih regij v mnogih državah, sta dve petini mest s populacijo od enega do desetih milijonov lociranih blizu obale. Poleg tega, štirinajst od sedemnajstih največjih mest na svetu leži na obali. Več kot tri milijarde ljudi bo do leta 2025 živel v pomanjkanju vodnih virov. Ker morska voda predstavlja več kot 97 % vse vode na svetu, imajo razsoljevalne tehnike potencial, da rešijo problem pomanjkanja pitne vode, ki je razširjen predvsem v obalnih regijah. Sedanje običajne razsoljevalne tehnologije, kot je visokotlačna RO, vključujejo drage in energetske potratne procese. S podobno situacijo se srečamo, ko odpadne vode obdelamo z naprednimi tehnologijami, da bi proizvedli visoko kvalitetno vodo. Zato je potreba po boljši tehnologiji, ki omogoča pridobitev vode iz odpadnih vodnih virov, nujno potrebna. Le tako bomo lahko na ekonomičen način naraščajočo svetovno populacijo preskrbeli z zalogo sladke vode. (Valladares Linares, et al., 2014)

Na sliki 1 je prikazano povečanje razsoljevanja morske vode v letih 2007-2011 in 2012-2016 v enoti m³ na dan.



Slika 1: Prvih deset razsoljevalnih trgov po zmogljivosti (Yates Environmental Services, 2012)

2.1 Razsoljevanje morske vode

Ljudje ločujejo sol iz vode že stoletja za proizvodnjo soli oziroma za pridobitev pitne vode. Razsoljevanje se nanaša na fizikalno ločitev soli in vode v vodni raztopini za pridobitev pitne vode. Šele med II. svetovno vojno so se začeli bolj poglobljati v razsoljevanje, kar je vodilo v uspešno industrijo razsoljevanja, kot jo poznamo danes. Razsoljevanje vode se je začelo uporabljati v petdesetih letih prejšnjega stoletja, vendar obsežnejša uporaba takrat ni bila mogoča zaradi tehnologije, visokih cen in visoke porabe energije, ki vodi do visokih stroškov v primerjavi s konvencionalnimi procesi za proizvodnjo pitne vode. (Zaviska in Zou, 2014)

Nameščene naprave, ki so večinoma osredotočene na velike razsoljevalne obrate, so zmožne proizvesti več kot deset tisoče kubičnih metrov dnevno. Razsoljevanje se večinoma uporablja za mestno, kmetijsko in industrijsko rabo. Prav tako so se tehnike razsoljevanja razvile na številnih območjih po svetu, predvsem na Bližnjem vzhodu, kjer je pomanjkanje vode še posebej velik problem. (Bermudez Contreras, 2009)

Izbira razsoljevalnih metod je odvisna predvsem od slanosti vodnega vira. Da lahko ločimo med različnimi vodnimi viri, moramo najprej obravnavati slanost in kako jo merimo. (Bermudez Contreras, 2009)

Slanost se nanaša na koncentracijo raztopljenih soli v vodi. Je merilo za vsebnost vseh soli v gramih, raztopljenih v 1 kg slaniče. Slanost je običajno izražena v procentih ali promilih, ki ustrezajo deležu natrijevega klorida v skupni masi raztopine. Na področju razsoljevanja avtorji razvrščajo vodo glede na njeno slanost. Industrija strogo razlikuje med rahlo slano vodo in morsko vodo. Rahlo slana voda (somornica) ima zgornjo mejo koncentracije soli pri približno 10 000 mg/L. Morska voda pa ima precej enotno sestavo natrijevih in kloridnih ionov (glede na maso raztopljenih trdnih snovi). Slanost morske vode, s povprečjem 34 000 mg/L, niha od najmanjše vrednosti 28 000 mg/L v Baltskem morju do 44 000 mg/L v Rdečem morju in celo še več v vodnih površinah, ki nimajo stika z morjem, npr. v Mrtvem morju. Koncentracije lokalne morske vode pa se razlikujejo tudi glede na izparevanje, padavine in bližine izlivov rek. (Bermudez Contreras, 2009)

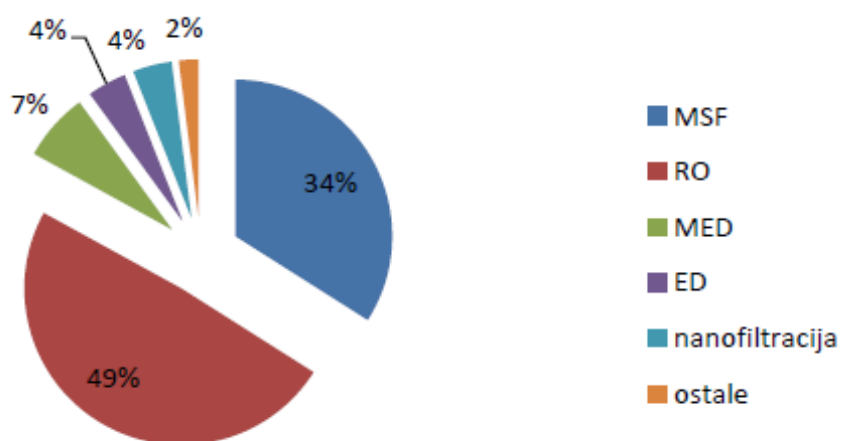
2.2 Tehnologije razsoljevanja

Prevladujoče metode razsoljevanja morske vode potekajo termično ali preko membran. Rast industrije je najprej povzročila razvoj termičnih metod, ki jim je sledil razvoj membran v 2. polovici 20. stoletja. Danes so membranske tehnologije že prehitele termične metode. (Bermudez Contreras, 2009)

Tehnike membranskega ločevanja so v zadnjih letih doživele porast in so uporabljene v današnji industriji. Z njimi želijo zadovoljiti zahtevo po kvalitetnejših izdelkih, naraščajoč interes po ohranjanju naravnih virov in okoljsko ter ekonomsko stabilnost. (Henthorne in Boysen, 2014)

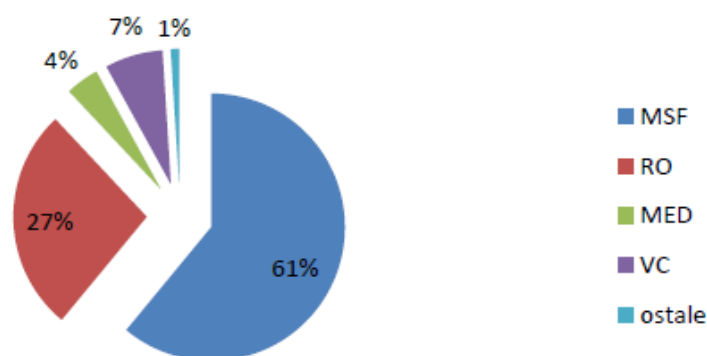
Razlogi za povečano uporabo procesov membranskega ločevanja pa so energijski prihranki (nizka poraba energije, ker ti procesi delujejo na skoraj sobni temperaturi), kompakten dizajn, proizvodnja kvalitetnih izdelkov in lažja vključitev v že obstoječe industrijske obrate. (Henthorne in Boysen, 2014)

Naslednji odstavki opisujejo prevladujoče metode razsoljevanja morske vode. Na spodnji sliki je prikazan delež tehnologij razsoljevanja vseh vod v svetu.



Slika 2: Delež tehnologij razsoljevanja vseh vod v svetu (Lugarič, 2013)

Razširjenost tehnologij razsoljevanja morske vode v svetu se ne sklada z deležem tehnologij razsoljevanja vseh vod, kar prikazuje spodnja slika.



Slika 3: Delež tehnologij razsoljevanja morske vode v svetu (Lugarič, 2013)

Večstopenjska destilacija (angl. Multiple effect distillation, MED)

Destilacija se v tem procesu dogaja v nizu komor oziroma efektov, ki delujejo pri nižjih tlakih. V tem procesu je latentna toplota pare, ki je proizvedena v eni komori, uporabljena za segrevanje bolj slane vode v naslednji komori pri nižjem tlaku. To povzroči da nastala para iz prve komore kondenzira v sladko vodo, hkrati pa se proizvaja para v drugi komori, ki se uporabi nadalje za segrevanje slanice v tretji komori pri še nižjem tlaku. Proces se tako naprej nadaljuje do želenega izkoristka. Na tak način je toplota, priskrbljena v prvi komori, uporabljena za kasnejšo proizvodnjo pare v vseh drugih kolonah. Vroč kondenzat iz komor je uporabljen za predgrevanje vhodne slane vode ter vračanje dela toplote. Zaradi energijske nadomestitve je MED precej bolj učinkovit proces kot izparevanje. (Bermudez Contreras, 2009)

Večfazna ravnotežna destilacija (angl. Multistage flash distillation, MSF)

MSF je sestavljen iz serije komor, imenovanih stopenj, z zaporedoma nižjo temperaturo in tlakom, da hitreje upari vodo. (Bermudez Contreras, 2009)

Morska voda se v komori segreje do nasičenosti in vodi skozi ventil v prvo stopnjo ter tako zniža tlak. To povzroči, da morska voda zavre hitro, brez dovajanja dodatne toplote, kot je to potrebno pri MED. Slanica iz prve stopnje je dovedena v drugo stopnjo preko drugega ventila, kar povzroči nadaljnje hitro uparjanje vode in tako si sledijo naprej. Para se nato kondenzira na ceveh napajalne slane vode, s tem se napajalna voda segreva z energijo kondenzacijske toplote. (Bermudez Contreras, 2009)

MSF obratom pripada največji delež termične destilacije po svetu in drugi največji delež vseh tehnologij za RO. (Bermudez Contreras, 2009)

Kompresija hlapov (angl. Vapour compression, VC)

VC tehnologija uporablja mehansko energijo (npr. elektromotorja) za pogon tlačne turbine. To napaja para, proizvedena v destilatorju, ki ima enako temperaturo in tlak kot njena slanica. Stiskanje pare navzven poveča njeno temperaturo in pritisk. Stisnjena para je nato lahko uporabljena za segrevanje slanice iz katere je izhajala, medtem ko se zgoščuje. Topla gošča je prav tako uporabljena za segrevanje prihajajoče morske vode. (Bermudez Contreras, 2009)

Reverzna osmoza (angl. Reverse osmosis, RO)

Pri reverzni osmozi gre za prehod topila iz raztopine z nižjo koncentracijo topljenca preko polprepustne membrane v raztopino z višjo koncentracijo topljenca. Proces traja dokler se ne vzpostavi osmotsko ravnovesje. Prehod čistega topila omogoči osmotski tlak. Z delovanjem tlaka, večjega od osmotskega v nasprotni smeri, lahko obrnemo naravni proces FO. Temu pravimo reverzna osmoza. (Lugarič, 2013)

Primerjava:

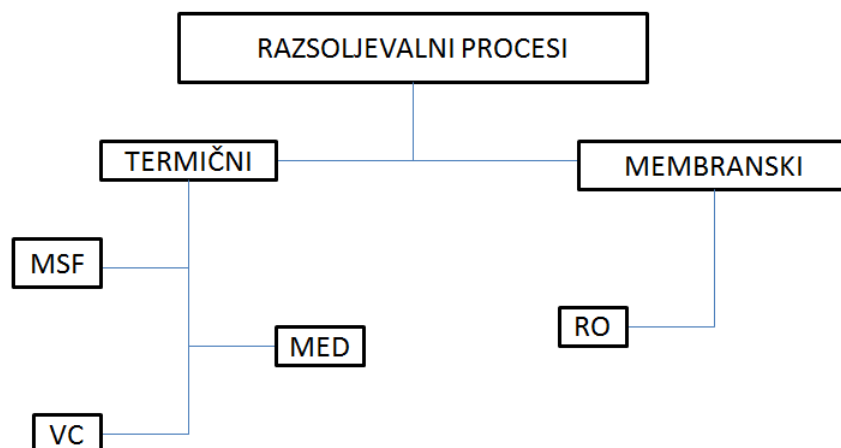
Tabela 1 prikazuje energetske zahteve zgoraj opisanih tehnologij. V tej tabeli je uporabljen električni ekvivalent termične energije. Izračunan je kot poraba električne energije za proizvodnjo pare in uporabe v turbinah generatorjev.

Tabela 1: Praktična energijska poraba v razsoljevanju morske vode (Bermudez Contreras, 2009)

	Specifična poraba energije (kWh/m ³)
Izhlapevanje	627
Večstopenjska destilacija	7.5
Večfazna ravnotežna destilacija	15.5
Kompresija hlapov	8 - 14
Reverzna osmoza	4 - 7

Očitno je, da so MED, MSF in VC veliko bolj učinkoviti od preprostega izhlapevanja. Ker pa RO ne uporablja spremembe faze, ima ta še celo nižje energetske potrebe. Poleg tega RO sistem boljše deluje v raznovrstnih razmerah, ki so pogoste v malih obratih. Na primer; majhni obrati RO so boljše kos razmeram s takojšnjimi energetskimi nihanji, kot obrati, ki jih poganja obnovljiva energija brez energetskega skladiščenja. Nadgradnje membranske tehnologije in razvoj obnove energije so povzročile, da je RO trenutno najbolj primerna in zaželena izbira za razsoljevanje. (Bermudez Contreras, 2009)

Na sliki 4 je pregled razsoljevalnih procesov in njihova delitev.



Slika 4: Pregled razsoljevalnih procesov (lastni vir, 2016)

2.3 Osmoza (FO)

Pri osmotsko vodenih procesih sta dve raztopini z različnima osmotskima tlakoma ločeni s polprepustno membrano. Kadar na raztopino ne delujemo s hidravličnim tlakom in poteka prenos vode iz manj koncentrirane v bolj koncentrirano raztopino na osnovi različnih osmotskih tlakov, imenujemo tak proces osmoza. Tok vode prehaja iz raztopine z nizko koncentracijo topljenca in nizkim osmotskim tlakom (vhodna raztopina) v raztopino z višjo koncentracijo in višjim osmotskim tlakom (gonilna raztopina). (Kolar, 2016)

2.4 Reverzna osmoza (RO)

Reverzna osmoza je membranski proces, ki je bil komercializiran v sedemdesetih letih, in je ena izmed metod za razsoljevanje slane in morske vode. (Qureshi in Zubair, 2015)

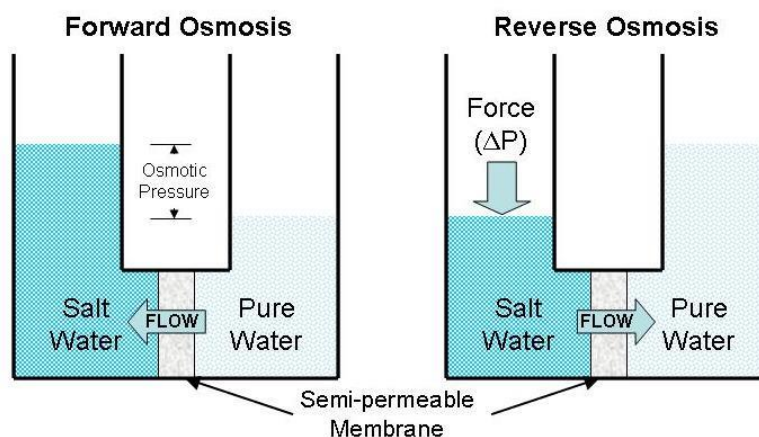
Dandanes velja za najbolj razširjeno metodo razsoljevanja. V območjih pomanjkanja vodnih virov gradijo številne RO obrate z namenom, da bi dopolnili še obstoječe vire pitne vode. Ne glede na razvoj visoko prepustnih RO membran, predstavlja energetska poraba glavni vzrok za visoke stroške. (Mazlan, et al., 2015)

Proces RO poteka, kadar z zunanjim hidravličnim tlakom, ki je večji od razlike osmotskih tlakov, delujemo na bolj koncentrirano raztopino. Tok vode teče v nasprotni smeri kot pri FO. (Kolar, 2016)

Membrana predstavlja selektivno oviro. Kadar polprepustna membrana (takšna ki dopušča prehod vode ampak preprečuje prehod soli) ločuje dve raztopini različnih koncentracij, npr. pitno vodo in morsko vodo, bo pitna voda (večja koncentracija vode) sama povzročila tok vode skozi membrano proti morski vodi (manjša koncentracija vode). Posledično se zmanjša koncentracija slednje – takrat govorimo o FO. Medtem, ko voda teče skozi membrano, se volumen obeh raztopin spremeni in tako nastane razlika hidrostatskega pritiska. Razlika nastane, ko je proces v ravnotežju, pri čemer je ta enaka razliki osmotskih tlakov med dvema raztopinama; na tej točki je celotni pretok vode skozi polprepustno membrano enak nič. Če je dovolj tlaka dovedenega na stran morske vode, se smer naravnega osmoznega toka skozi membrano lahko obrne pri čemer voda prehaja iz morske vode v pitno. Ko delamo z morsko

vodo je lahko razlika osmotskega tlaka 25 barov in več. To je najmanjši tlak, ki mora biti dodan morski vodi, da ustavi naraven proces FO. (Bermudez Contreras, 2009)

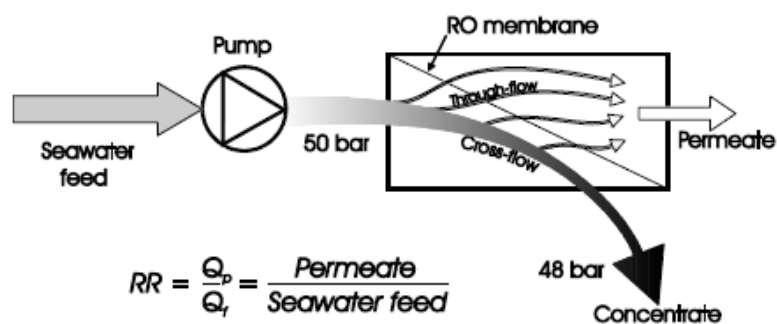
Naslednja slika prikazuje tok vode pri FO in RO.



Slika 5: Tok vode pri osmozi in reverzni osmozi (Bourke, 2010)

Padec tlaka na vtoku pri membranah RO je zelo majhen, nekje 1-2 bara. Rezultat tega je, da koncentrat prenaša velik del energije v dovod slane vode. Obnavljanje te energije nazaj v proces izboljšuje splošno učinkovitost delovanja. Med prevladujočimi tehnologijami za razsoljevanje morske vode, ima RO z energetsko predelavo, najnižje zahteve po energiji na enoto proizvedene pitne vode. Ta energija je znana kot specifična poraba energije in se uporablja za merjenje učinkovitosti RO. Kot priznanje tega je tok slanice za pridobivanje energije pogosta praksa v velikih obratih reverzne osmoze morske vode (SWRO). (Bermudez Contreras, 2009)

V procesih RO se uporablja tehnika prečnega pretoka (slika 6), kjer samo del morske vode pride skozi membrano kot pitna voda, to tvori permeat oz. produkt. Preostanek toka, ki teče vzdolž membrane postaja bolj koncentriran in se zato pogosto omenja kot koncentrat, ostanek ali slanica - ta tok splakne sol z membran. Bistvo tega procesa je, da zanj potrebujemo visokotlačno črpalko in RO membrano skozi katero moramo pri visokih tlakih (okoli 50 bar ali več za razsoljevanje morske vode) voditi morsko vodo. (Bermudez Contreras, 2009)



Slika 6: Tehnika prečnega pretoka pri reverzni osmozi (Bermudez Contreras, 2009)

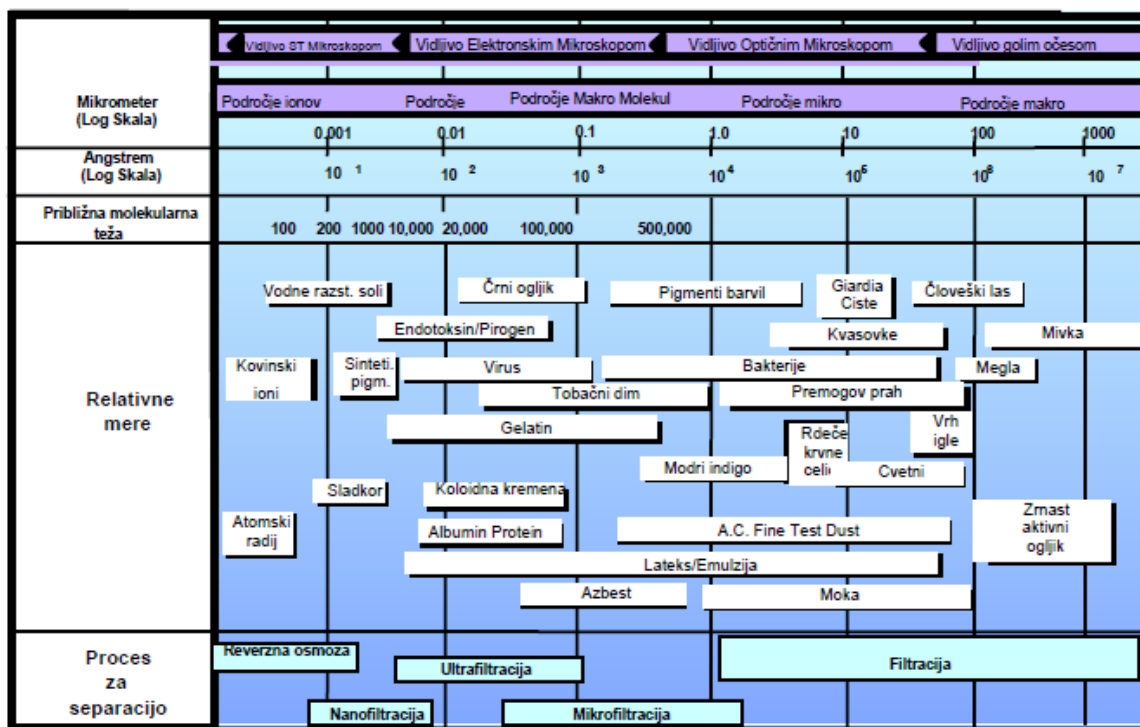
Razmerje med pretokom permeata Q_p in pretokom dovodne vode Q_f (v primeru na sliki morske vode) se imenuje stopnja učinkovitosti RR . To razmerje je uporaben parameter za karakteristiko procesa RO. (Bermudez Contreras, 2009)

$$RR = \left(\frac{Q_p}{Q_f} \right) \cdot 100 \% \quad (\text{enačba 1})$$

Stopnja učinkovitosti razsoljevanja somornic je običajno med 75-90 %, medtem ko je za morsko vodo med 30-35 %. Poleg RO modula je enota za razsoljevanje vode sestavljena še iz procesa preobdelave ter poobdelovalnega sistema ter črpalkami, ki so pogosto združene z energetske obnovljajočimi napravami. Energetske stroške teh sistemov za razsoljevanje vode lahko zmanjšamo z združevanjem slednjih z drugimi sistemi, razvijanjem boljših membran, uporabo bolj učinkovitih črpalk in s korištenjem izboljšanih ali novih obnovljivih tehnologij. (Qureshi in Zubair, 2015)

Če skozi membrano preide več vode, pomeni da skozi membrano preide tudi več soli. Zato se kvaliteta vode celotnega permeata zmanjša s povečanjem systemske učinkovitosti. Prehod soli skozi membrane je lahko do neke mere nadzorovan s strukturo membrane. Membrane s trdnejšo strukturo bodo prepustile manj ionov soli, kadar RO sistem deluje z višjo učinkovitostjo. (Puretec Industrial Water, 2015)

Za ločevanje delcev različnih velikosti uporabljamo različne ločevalne procese, ki jih prikazuje slika 7.



Slika 7: Procesi za separacijo delcev različnih velikosti (Ačko, 2010)

Posamezne delce lahko ločujemo glede na njihovo velikost. Iz slike je razvidno, da največje delce ločujemo s filtracijo, nekolike manjše z mikrofiltracijo, ultrafiltracijo, nanofiltracijo in najmanjše pa z reverzno osmozo, kar predstavlja njeno prednost.

2.4.1 Prenos vode skozi membrano

Popolna membrana bi vodi omogočala, da ta skozi membrano teče prosto, pri tem pa bi membrana popolnoma preprečevala prehod soli skozi njo. Vendar današnje membrane RO niso popolne in le deloma dopuščajo prehod vode skozi njih. To pomeni, da je poleg minimalne termodinamične energije, ki je potrebna za ločitev vode od soli v morski vodi (0,7 kWh/m³), potrebna še dodatna energija v obliki tlaka, ki potiska vodo skozi membrano. Tok vode je sorazmeren s celotnim tlakom s katerim delujemo in mora biti višji od osmotskega tlaka. (Bermudez Contreras, 2009)

To prikazuje naslednja enačba:

$$Q_p = K_w A [(P_f - P_p) - (\pi_f - \pi_p)] \quad (\text{enačba 2})$$

Q_p predstavlja pretok permeata skozi membrano, K_w je koeficient permeabilnosti membrane, A je površina membrane, P_f in P_p sta tlaka morske vode in permeata. π_f je osmotski tlak slane vode in π_p je osmotski tlak permeata. Izraz v oglatih oklepajih je poznan kot pogonski tlak. (Bermudez Contreras, 2009)

Iz enačbe 2 je razvidno, da naraščanje tlaka vodi k višanju pretoka permeata in posledično k večanju stopnje učinkovitosti. (Bermudez Contreras, 2009)

2.4.2 Prenos soli skozi membrano

Še ena pomanjkljivost RO membran je nepopolna zadržanost soli. Kljub temu današnje membrane za morsko vodo zadržujejo več kot 99 % soli. (Bermudez Contreras, 2009)

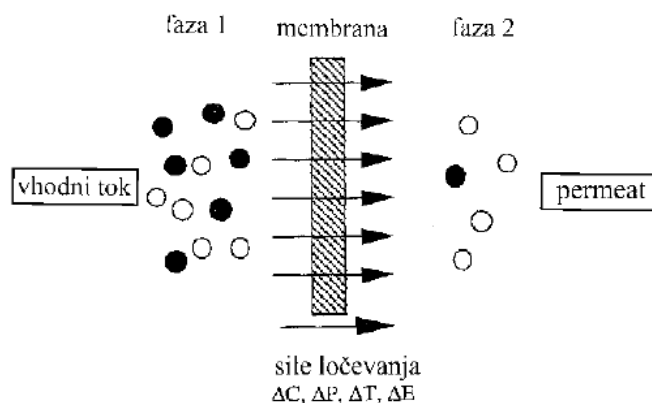
Prehod soli skozi membrano opisuje naslednja enačba:

$$Q_s = K_s A (C_f - C_p) \quad (\text{enačba 3})$$

Q_s je pretok soli skozi membrano, K_s je koeficient prepustnosti soli skozi membrano, C_f je povprečna koncentracija soli v vtoku in C_p je koncentracija soli v permeatu. Končna koncentracija soli v permeatu je razmerje med tokom soli in tokom vode skozi membrano. Višanje tlaka povzroči višji tok vode in tako manjše koncentracije. (Bermudez Contreras, 2009)

V enačbah 2 in 3 se koeficient prepustnosti spreminja glede na temperaturo. Kot rezultat tega se toka soli in vode višata z višanjem temperature s hitrostjo približno 3 % na °C. Vendar ker se osmotski tlak prav tako večja s temperaturo, se prehod vode skozi membrano stabilizira nad 30 °C. (Bermudez Contreras, 2009)

Na naslednji sliki je prikazan pretok soli skozi membrano.



Slika 8: Dvofazni membranski ločevalni sistem (Šostar Turk in Simonič, 2003)

Vhodni tok predstavlja slano raztopino, ki je sestavljena iz molekul vode in ionov soli. Ta preide skozi membrano, ki loči ione soli iz slane raztopine na podlagi različne velikosti delcev, različnega tlaka ali različne temperature. Vodno raztopino po ločitvi, ki je v večini očiščena ionov, imenujemo permeat.

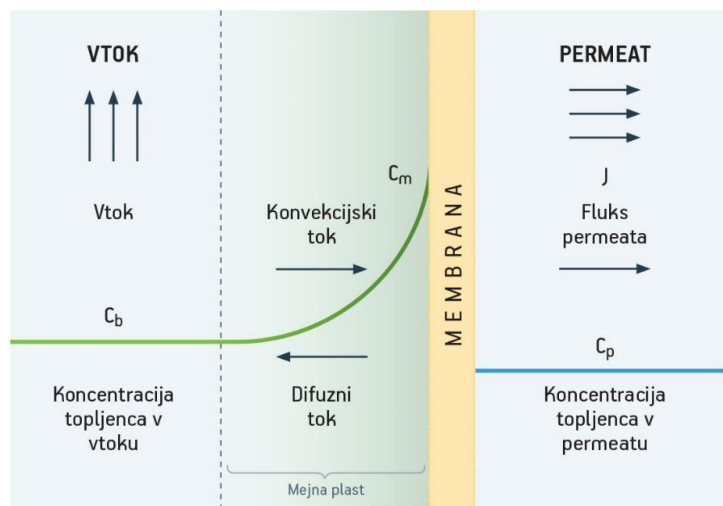
2.4.3 Koncentracijska polarizacija

Pri reverzni osmozi iz morske vode skozi pol-prepustno membrano pronica čista voda. Medtem ko gredo molekule vode skozi membrano, sol ostane na membrani, tako se razvije mejna plast povečane koncentracije soli ob membrani. To se imenuje koncentracijska polarizacija in ima številne negativne učinke na proces razsoljevanja. (Bermudez Contreras, 2009)

Pri tlačno vodenih membranskih procesih prehajanje vode skozi membrano omogoča hidrostatični tlak, s katerim delujemo na vtok. Med prehajanjem vode skozi membrano poleg molekul vode potujejo k površini membrane tudi raztopljeni in neraztopljeni snovi. Topilo prehaja skozi membrano, topljenec pa membrana delno zadrži. Ta se sčasoma nabira na površini membrane, kar vodi do povišanja koncentracije topljenca na površini membrane. (Korenak, et al., 2015a; 2015b)

Zaradi naraščanja koncentracije topljenca in posledično zaradi difuzije začnejo molekule topljenca prehajati vstran od površine membrane in nazaj v glavnino raztopine (tako imenovani povratni tok). Povratni tok se poveča s povečanjem hitrosti prečnega toka ali večje turbulence na površini membrane, saj se s tem poveča prenos snovi. Po kratkem času se vzpostavijo ravnotežni pogoji, pri čemer je konvekcijski tok topljenca k površini membrane enak difuznemu toku topljenca, ki gre vstran od površine membrane nazaj v raztopino. Ko se blizu površine membrane vzpostavi plast z višjo koncentracijo topljenca zaradi nalaganja topljenca, govorimo o koncentracijski polarizaciji. (Korenak, et al., 2015; Petrinić, et al., 2015)

Shematski prikaz nastanka koncentracijske polarizacije (opisan zgoraj) je prikazan na sliki 9.



Slika 9: Koncentracijska polarizacija pri dinamičnem ravnovesju (Korenak, et al., 2015)

Koncentracijska polarizacija povzroči številne negativne učinke, kot so:

1. Znižanje pogonskega tlaka zaradi zvišanega osmotskega tlaka v mejni plasti in posledično zmanjšanje toka vode skozi membrano.
2. Večja prepustnost soli skozi membrano zaradi povečanega koncentracijskega gradienta.
3. Povečanje možnosti nastajanja in nalaganja slabo topnih soli na površini membrane.

(Korenak, et al., 2015a; 2015b)

Povečanje turbulence v toku morske vode v dovodnem toku membranskega modula pomaga zmanjšati koncentracijsko polarizacijo. (Bermudez Contreras, 2009)

2.4.4 Mašenje membrane

Mašenje membrane pri RO je verjetno poglavitni razlog za izgubo učinkovitosti membrane. Mašenje je zelo širok pojem, ki vključuje mašenje z delci (raztopljeni in koloidna snov), anorgansko mašenje (oblikovanje železovih in magnezijevih spojin na površini membrane), biološko mašenje (rast bakterij na površini membrane), organsko mašenje (posledica raztopljenih organskih snovi) in tvorba sloja (ustvarjanje mineralnega nanosa topljivih soli) na površini membrane. Zaradi velike raznolikosti in pogostih kombinacij mehanizmov mašenja, ni predpisanega recepta za rešitev problema mašenja membrane, zato je mora biti vsak primer obravnavan ločeno. (Bermudez Contreras, 2009)

Na mašenje membrane vpliva stopnja učinkovitosti, saj se koncentracija nečistoč znotraj membran poveča ob zmanjševanju vsebnosti čiste vode. (Bermudez Contreras, 2009)

Odlaganje nečistoč na membranah RO se pozna v vrsti negativnih učinkov, kot so: izguba končnega gonilnega tlaka, izguba toka permeata, povečana poraba energije, povečan prehod soli, znižanje življenjske dobe membrane, povečan čas čiščenja in pogostejše zamenjave membran ter ostale izgube pri delovanju. Zaradi teh razlogov je načrtovanje primernih procesov predobdelave odpadne vode, ki šele nato vstopi v proces RO, poglavitnega pomena. (Bermudez Contreras, 2009)

Uspešnost RO je odvisna od raztopljenih snovi, kar prikazuje spodnja tabela.

Tabela 2: Uspešnost reverzne osmoze pri različnih raztopljenih snoveh (Ačko, 2010)

Raztopljena snov	Reverzna osmoza
monovalentni ioni (Na, K, Cl, NO ₃)	>98 %
bivalentni ioni (Ca, Mg, SO ₄ , CO ₃)	>99 %
bakterije in virusi	>99 %
mikro-raztopljene snovi (MW > 100)	>90 %
mikro-raztopljene snovi (MW < 100)	0-99 %

2.5 Proces osmoza-reverzna osmoza (FO-RO)

Proces FO zaradi mnogih prednosti uporabljajo v različnih industrijah kot so obdelava odpadne vode, razsoljevanje morske vode/somornice, proizvodnja prehrambene industrije in proizvodnja energije. Prednost procesa FO je nizek hidravlični tlak, ker je gonilna sila osmotski tlak, pri RO pa je potreben dodaten višji tlak. Zato ima FO nižjo porabo energije in posledično nižje stroške. Z ustrezno koncentrirano raztopino in njeno regeneracijo se proces lahko ekonomično in tehnično uspešno izvede. (Korenak, et. al., 2015)

Procesi predobdelave so dramatično izboljšali učinkovitost RO. Dela drugih prav tako izpostavljajo splošno pomembnost procesa predobdelave, ki se nanaša na učinkovitost sistema SWRO. Kljub vsemu pa so potrebne še številne raziskave in razvoj, ki bodo izboljšali celotno učinkovitost razsoljevanja. Nekatere predobdelovalne izboljšave danes vključujejo: pasivno ločevanje (sejanje), flotacijo z raztopljenim zrakom, mikrofiltracijo itd. (Henthorne in Boysen, 2014)

Določene študije so raziskale ekonomsko in energetsko izvedljivost FO-RO sistemov. FO-RO sistem lahko v primerjavi s samostojno izvedenim RO procesom, z znižanjem slanosti v fazi predobdelave z FO, zmanjša skupno ceno in energijo. Ocenjeno je bilo, da FO-RO sistem, ki redči morsko vodo s črpanjem vode iz sekundarnih odpadnih voda, potrebuje približno 1.3–1.5 kWh/m³. To je manj kot sam proces RO, ki ima povprečno energetsko porabo 2.5 kWh/m³. Strokovnjaki, ki so domnevali, da je večina stroškov FO vezanih na membranski del,

so preiskali ekonomsko izvedljivost procesa z uporabo pilotskega sistema. (Akther, et al., 2015)

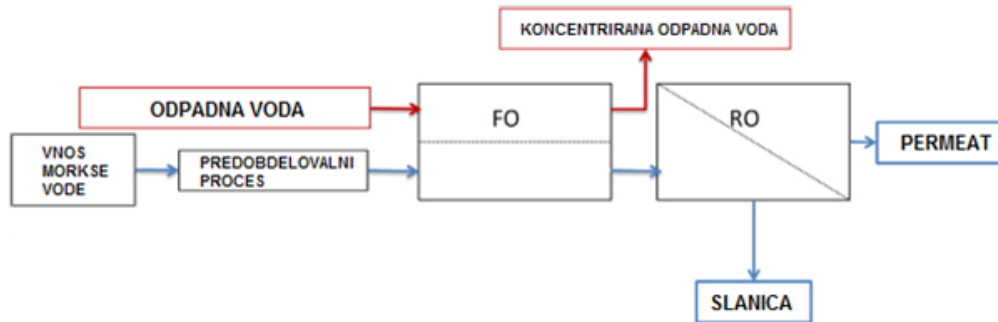
Strokovnjaki so domnevali, da se bo dodatno povečanje površine FO membrane poznalo tudi v učinkovitejšem redčenju morske vode, kar doprinese k boljši učinkovitosti procesa RO. Ugotovili so, da se energetska zmožnost in cenovni prihranki procesa RO presežejo pri 63 % stopnji učinkovitosti FO z večanjem površine FO membrane, takrat pa FO-RO sistem izgubi svojo konkurenčnost. Strokovnjaki so poizkušali oblikovati energetsko učinkovitejši sistem z zamenjavo dvostopenjskega RO procesa (z vključeno predobdelovalno fazo) z integriranim FO-RO procesom. Pokazalo se je, da je integriran sistem imel nižjo specifično energijo - 3 kWh/m³ v primerjavi z dvostopenjskim RO procesom delujočim na 50 %, ki je imel specifično energijo - 4 kWh/m³. Nekatere raziskave pa so zagovarjale, da so rezultati večinoma odvisni od številnih faktorjev, ki vplivajo na FO proces. Med takšne faktorje spadata koncentracija pogonske raztopine in stopnja učinkovitosti. V nedavni raziskavi so določili energijo potrebno za samostojen proces RO ter za proces FO-RO. Energetsko ravnotežje FO-RO sistema še vedno presega energijsko porabo samega RO procesa, zaradi porabe povezane s procesom regeneracije. Ugotovili so tudi, da je povečanje stopnje učinkovitosti redčenja za vsaj 23 % ključnega pomena za ekonomično delovanje integriranega procesa FO-RO. (Akther, et al., 2015)

Glede na stroške in trenutno stanje razvoja bodo FO membrane (nizka učinkovitost) še naprej dvigovale cene FO-RO instalacij. Dokazano je bilo, da je lahko FO-RO integracija ugodna na trgu, kjer je cena RO permeata visoka. Združevanje procesa FO z RO je učinkovito, dokler je tudi fluks v stopnji redčenja dovolj visok (preko 30 LMH). Posledično to demonstrira veliko vrzel v FO uporabi in potrebo po dodatnih raziskavah, ki bi našle rešitev za nizek fluks permeata in visoko ceno membrane. (Akther, et al., 2015)

FO običajno deluje v dveh stopnjah. Lahko deluje kot predobdelovalni postopek za RO. V tem primeru se voda z nizko stopnjo slanosti uporablja za FO kot dovodna raztopina, ki razredčuje morsko vodo. Zaradi tega (nižjega osmotskega tlaka dovoda) je potrebne manj energije, da proizvedemo pitno vodo z uporabo nadaljnjega RO koraka. Ta tip sheme se zato imenuje FO-RO hibrid in se uporablja, kadar se kot dovod uporablja odpadna voda. To pa

zato, ker lahko samo ta shema združi ponovno uporabo vode z razsoljevanjem. Njene prednosti so: zaščita pred onesnaževalci odpadne vode, nižja stopnja mašenja membrane in znatni energijski prihranki. (Blandin, et al., 2015)

Spodnja slika prikazuje povezavo med FO in RO.



Slika 10: Povezava med FO in RO (Blandin, et al., 2015)

Najprej se morska voda v predobdelovalnem FO procesu na podlagi prehoda vode iz odpadne vode v slano razredči. Koncentrirano odpadno vodo izločimo iz procesa, razredčeno slano pa dovedemo v RO napravo. Tam se dovedena voda očisti in zapusti napravo kot permeat, slanico pa zavržemo.

3. EKSPERIMENTALNI DEL

Poskuse sva izvajala na dveh napravah. Osmozo na testni celici CF042 proizvajalca Sterlitech Corporation (ZDA) in reverzno osmozo na Memcell RO/NF/UF MCS 80, OSMO Membrane Systems.

Najin cilj je bil ugotoviti, kakšna je poraba energije pri procesu RO in pri integriranem procesu FO-RO. Zasledila sva namreč, da je manj potratno, če se pred reverzno osmozo izvede osmoza. Prav tako sva želela oceniti potencialne izboljšave v permeabilnosti membrane in določiva stopnjo zadržane soli posameznih membran. Za oba poskusa sva uporabljala sol natrijev klorid.

3.1 Metode dela

Na podlagi najinih ciljev sva zasnovala več eksperimentov. Najprej sva v RO proces dovedla destilirano vodo in preučevala vpliv različnih tlakov na pretok permeata ter računala permeabilnost membrane. V naslednjem eksperimentu sva opazovala, kako na fluks vode v FO vplivajo različne koncentracije gonilne raztopine (uporabila sva 1M in 0,5M raztopino NaCl). Nazadnje sva razsoljevala še različne koncentracije (1M in 0,5M) raztopine NaCl s procesom RO. Opazovala sva pretoke permeata, prevodnost ter računala zadržanost soli. Te rezultate sva nato primerjala z FO-RO eksperimentom. Pri slednjem sva 1M raztopino najprej predobdeala z FO in to razredčeno raztopino uporabila kot dovod za RO.

3.1.1 Uporabljeni materiali

Natrijev klorid

Natrijev klorid je anorganska snov (ionska spojina) bele barve. V vodi se zelo dobro raztaplja in popolnoma disociira.

Tabela 3: Lastnosti natrijevega klorida (WebElements, 1993)

	Natrijev klorid
molekulska formula	NaCl
molekulska masa	58,44 g mol ⁻¹
gostota	2,170 g cm ⁻³
tališče	801 °C
vrelišče	1413 °C

Laboratorijski pripomočki

Uporabljala sva naslednje laboratorijske pripomočke: tehtnica, erlenmajerice, čaše, izparilnica, merilna bučka, steklena palčka, vodna kopel, termostat za hladilno vodo, eksikator, merilec prevodnosti.

Membrane

Proces FO sva izvajala z biomimetičnimi membranami, ki jih proizvaja podjetje Aquaporin A/S (Danska). To so tanko-slojne kompozitne (TFC) membrane, ki imajo v aktivni plasti vstavljene vezikle z biomimetičnimi proteini akvaporini. (Korenak, et al., 2015) Pri RO sva uporabila TFC membrano iz poliamida, BW 30, proizvajalca Dow FilTech.

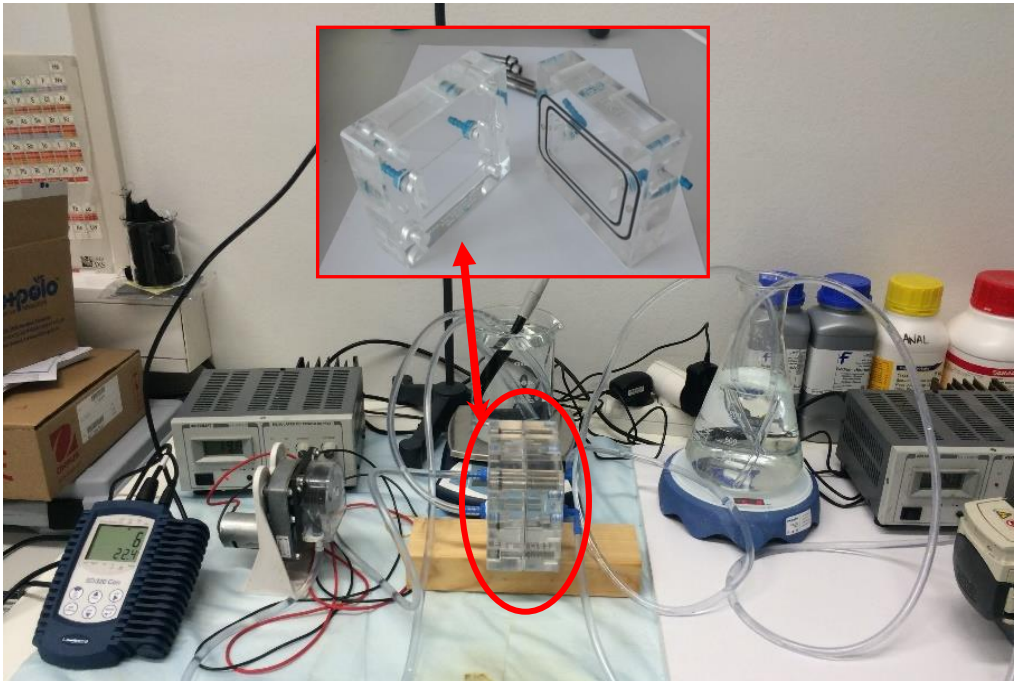
Pri visokotlačnem procesu RO sva uporabila polimerno membrano, ki je bolj kompaktna oz. vzdržljiva za višje tlačne obremenitve (do 41 bar). Polimerna membrana uporabljena pri procesu FO je bolj krha in manj vzdržljiva (max do 5 bar), saj se pri tem procesu transport vode skozi membrano vrši le zaradi razlik v osmotskih tlakih med dvema raztopinama.

3.1.2 Naprave

Testna celica

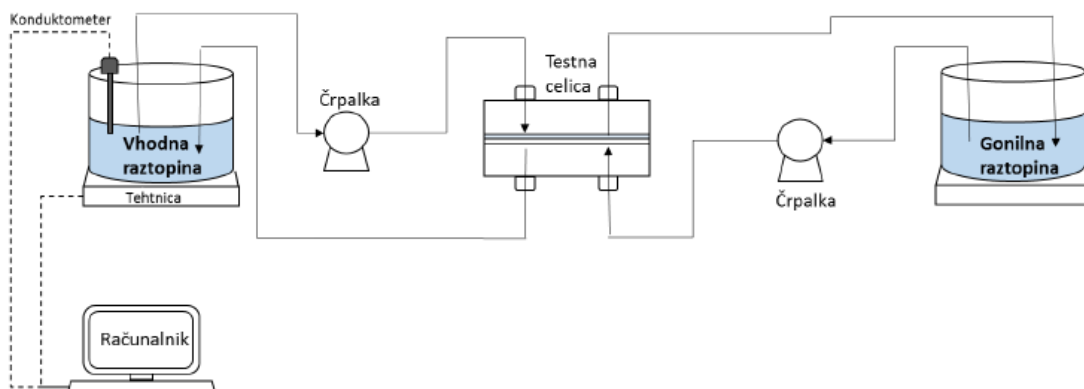
Uporabljala sva testno celico CF042 proizvajalca Sterlitech Corporation (ZDA) z aktivno površino 0,003315 m². Na sliki spodaj je prikazana uporabljena celica. Celico sestavljata dva

dela ohišja, med katera vstavimo membrano. Membrano sva morala natančno izrezati tako, da robovi segajo med zunanji in notranji gumijasti črni obroč. S tem sva preprečila iztekanje tekočine med procesom FO.



Slika 11: Testna celica (lastni vir, 2016)

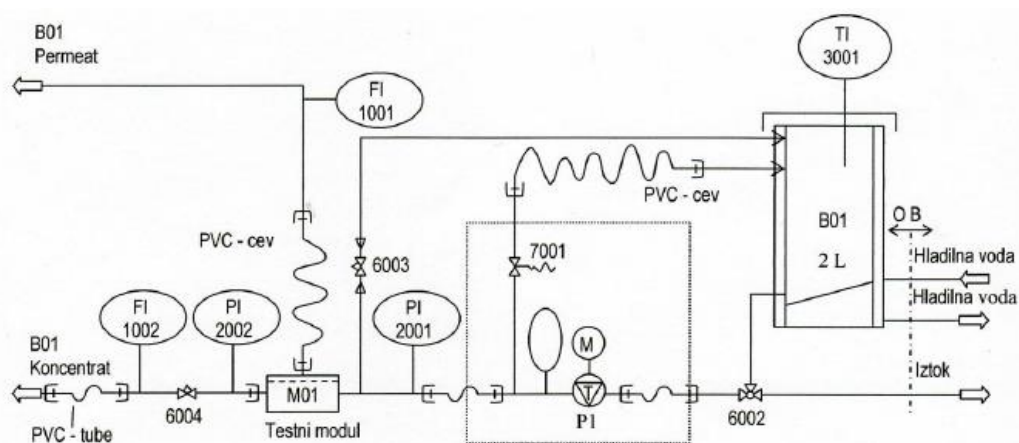
Spodnja shema prikazuje proces FO. Proces poteka tako, da po dveh ločenih cevkah tečeta vhodna in gonilna raztopina v testno celico, nato pa na drugi strani membrano nazaj v vhodno oz. gonilno raztopino. Med procesom sva merila spremembe mase in prevodnosti.



Slika 12: Shema testne celice (Kolar, 2016)

Memcell RO/NF/UF MSC

Laboratorijsko filtracijsko napravo Memcell, proizvajalca Rotreat GmbH, ki sva jo uporabljala za RO proces, sestavljajo dvolitrski rezervoar, dvojna stena za uravnavanje temperature vzorca in visokotlačna črpalka (3,7 L/min pri 60 bar), ki poganja vodo skozi sistem. Testna celica oziroma ploščni modul, velikosti 22 x 6 cm, je glavni sestavni del filtracijske naprave, ta namreč omogoča filtracije z membrano velikosti 20 x 4 cm in aktivne površine 80 cm². Prav tako je naprava opremljena z merilnikom pretoka permeata (L/min), koncentrata (L/min) in temperature v rezervoarju (°C). Hitrost pretoka testnega vzorca (L/min) se uravnava z merilnikom delovnega tlaka (bar) in merilnikom tlaka pred testno celico. (Pečovnik, 2012)



Slika 13: Shematski prikaz pilotne naprave Memcell RO/NF/UF MCS 80 (Pečovnik, 2012)

Legenda slike 13:

B01 – rezervoar za čiščenje vode; V = 2L

B01 – iztok permeata

B01 – iztok koncentrata

FI 1001 – merilnik pretoka permeata
[L/min]

FI 1002 – merilnik pretoka koncentrata
[L/min]

M01 – testna celica oz. ploski modul
200x40 [mm]

PI 2001 – merilnik tlaka pred testno celico
[bar]

PI 2002 – merilnik delovnega tlaka [bar]

PI – visokotlačna črpalka – tip 231:

3,7 L/min pri 60 bar

230/400 V 50 Hz

0,75 kW, 8 kanalov

700 obr/min

PVC – cev

TI 3001 – merilnik temperature

7001 – ON/OFF stikalo

6002 – tripotni ventil

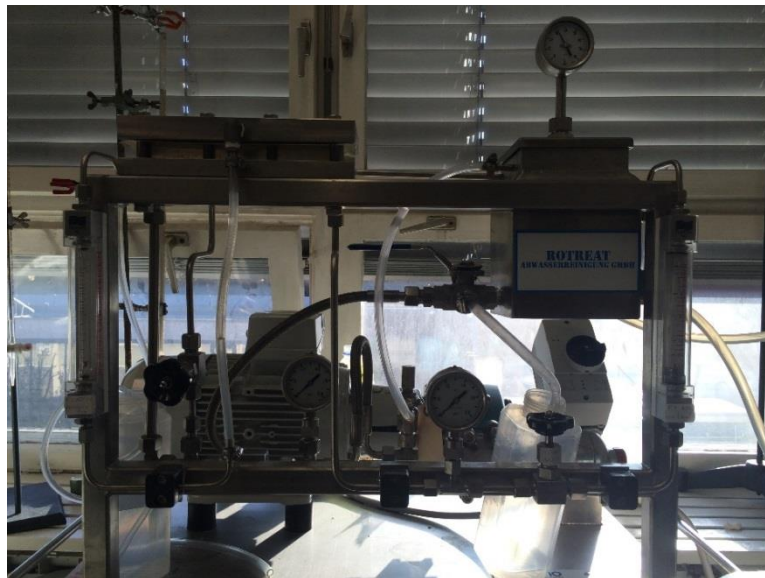
M – motor

6003 – tlačni ventil motorja

T – pulzni dušilec

6004 – tlačni ventil za uravnavanje delovnega tlaka

Pred izvedbo filtracije sva v modul laboratorijske naprave vstavila membrano velikosti 20 x 4 cm. Po vklopu stikala za pogon visokotlačne črpalke sva začela uravnavati merilnik tlaka ter pretok vode na želen delovni tlak. S tem se je začel proces reverzne osmoze.



Slika 14: Naprava za RO (lastni vir, 2016)

3.1.3 Obratovalni parametri

Osmotski tlak pri reverzni osmozi

Osmotski tlak π_f dane slane vode se izračuna z meritvijo molarnih koncentracij posameznih raztopljenih soli v raztopini in uporabo teh v naslednji enačbi:

$$\pi_f = R_m \cdot (T + 273) \cdot \sum m_i \quad (\text{enačba 4})$$

π_f = osmotski tlak slane vode (bar)

R_m = splošna plinska konstanta [0.0809 (L·bar)/(mol·K)]

T = temperatura vode v stopinjah Celzija

$\sum m_i$ = vsota molarnih koncentracij vseh komponent slane vode

Osmotski tlak je parameter, ki mora biti izračunan posebej za vsak določen vir vode. (Helmenstine, 2015)

Prehod soli skozi membrano

Prehod soli skozi membrano je definiran kot razmerje med koncentracijo soli v permeatu C_p in dovodom slane vode C_f ; značilno je da neka količina soli ostane v RO permeatu po končanem postopku razsoljevanja. Zmožnost membrane, da zadrži suspendirane delce in del topljenca je izražena v stopnji zadržanja R . Če membrana nebi nič prepuščala, bi bila stopnja zadrževanja enaka 1. V primeru, da membrana prepušča vso učinkovino, pa je stopnja zadrževanja enaka 0.

$$R = 1 - \left(\frac{C_p}{C_f} \right) \quad (\text{enačba 5})$$

(Tutić, 2016)

Transmembranski tlak (TMP)

Transmembranski tlak je povprečna razlika med tlakom na napajalni strani membrane in tlakom na permeatni strani membrane. TMP ali padeč tlaka na membrani je gonilna sila permeatnega toka.

$$\Delta P_{TMP} = \left[\frac{P_{vs} - P_{iz}}{2} \right] - P_p \quad (\text{enačba 6})$$

kjer je:

ΔP_{TMP} = transmembranski tlak (bar)

P_p = tlak na permeatni strani (bar)

(Tutić, 2016)

Določanje fluksa vode skozi membrano

Sočasno s potekom procesa FO sva merila spremembo mase po času na strani vhodne raztopine. S pomočjo spodnje enačbe sva določila pretok molekul vode na enoto površine (J_w).

$$J_w = \Delta V / A \Delta t \quad (\text{enačba 7})$$

Legenda oznak:

ΔV - sprememba volumna vhodne raztopine [L]

A – površina membrane [m²]

Δt – sprememba časa [h]

(Kolar, 2016)

Določanje povratnega toka soli

S pomočjo eksperimentalnih meritev (merila sva spremembo volumna ter koncentracijo topljenca na vhodni raztopini), lahko naslednjo enačbo uporabimo za izračun eksperimentalne vrednosti povratnega toka topljenca (J_s):

$$J_s = \frac{C_t V_t - C_o V_o}{A \Delta t} \quad (\text{enačba 8})$$

Legenda oznak:

C_t - koncentracija vhodne raztopine po določenem času [g/L]

V_t - volumen gonilne raztopine po določenem času [L]

C_o - začetna koncentracija vhodne raztopine [g/L]

V_o - začetni volumen gonilne raztopine [L]

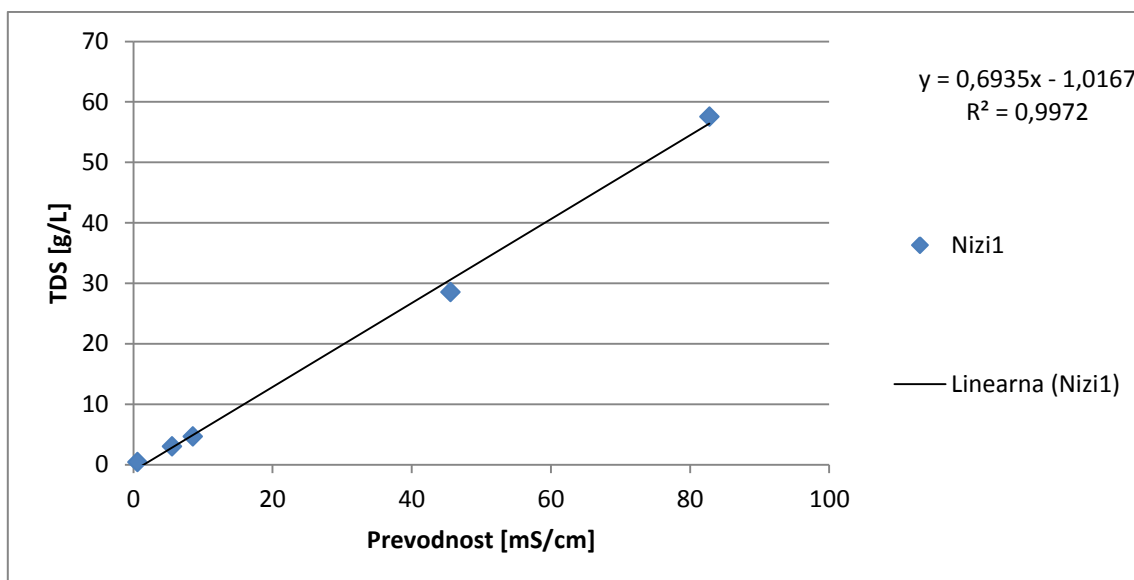
(Kolar, 2016)

3.1.4 Umeritvena krivulja TDS

TDS predstavlja skupno vsoto raztopljenih trdnih snovi, s tem zajema vse katione in anione, ki so ostali po filtraciji. (Kolar, 2016) Določila sva umeritveno krivuljo *TDS* za raztopino NaCl.

Tako sva lahko, s pomočjo meritev prevodnosti, ugotovila koncentracijo topljenca (g/L). Na podlagi izmerjenih prevodnosti sva lahko s krivulje *TDS* odčitala topnosti NaCl, saj gre za premico linearne funkcije.

Graf 1: Umeritvena krivulja TDS



4. REZULTATI

4.1 Permeabilnost RO membrane

Pod vplivom tlaka membrana določene komponente prepušča v permeat, večje pa zadrži v koncentratu. Osnova membranske separacije je transport, ki zavzema ločevanje topljenca iz raztopine ali pa ločevanje dveh raztopin. Permeabilnost je masni transportni mehanizem, ta predstavlja difuzijo ali pa snovni pretok (fluks) skozi pore. (Španbauer, 2010)

Naprava omogoča ročno nastavitvev obratovalnih pogojev, kot so pretok koncentrata in tlak s katerim delujemo na membrano. Zaradi ročnih nastavitvev ni možna identična nastavitvev obratovalnih pogojev, zaradi tega smo naredili eksperimente pri različnih pretokih koncentrata, ki se med sabo zelo malo razlikujejo.

Graf 2: Pretok permeata skozi membrano pri različnih tlakih ter različnih nastavljenih pretokih koncentrata

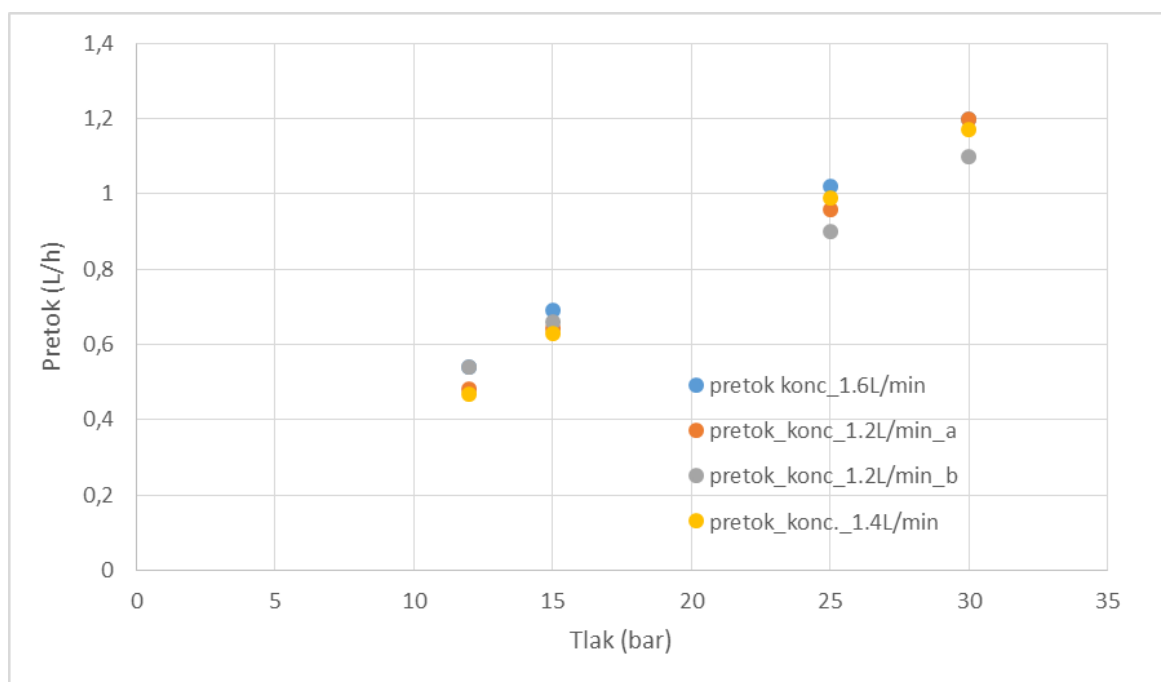
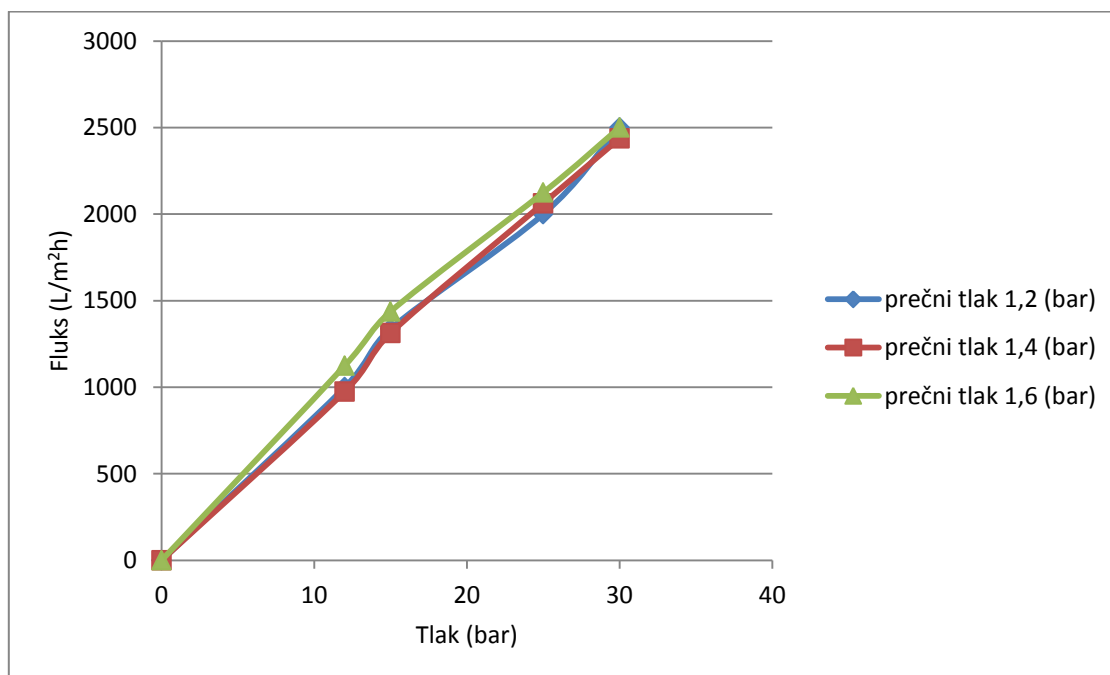


Tabela 4: Meritve in izračuni permeabilnosti membrane

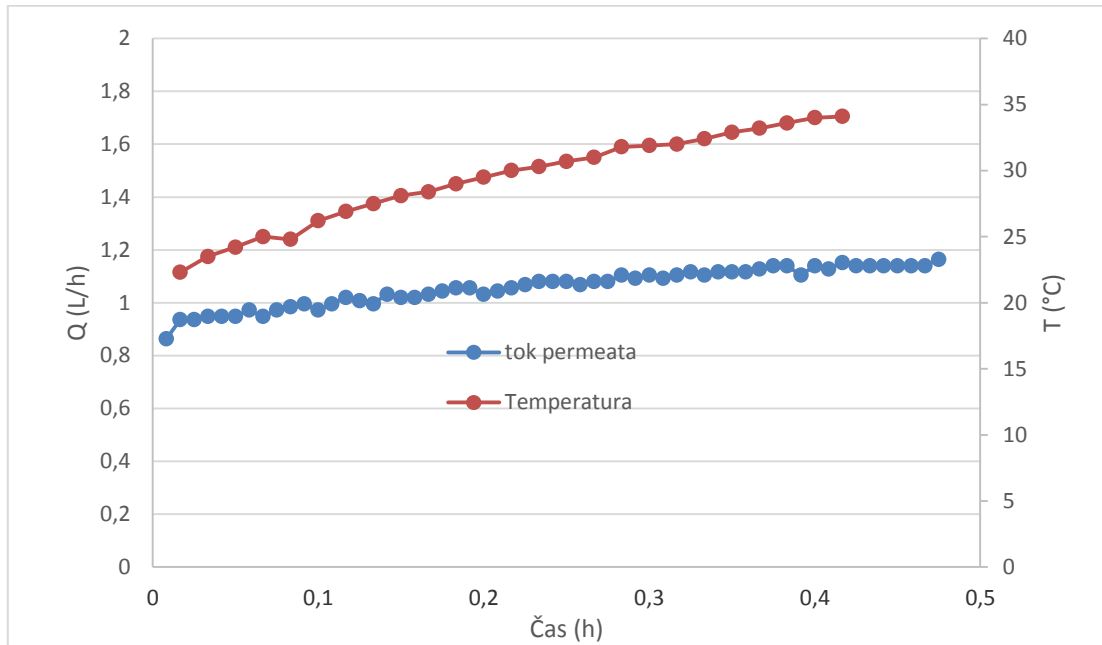
Tlak prečni (bar)	Tlak (bar)	Pretok (L/h)	Fluks (L/m ² h)	Permeabilnost (L/m ² hbar)
1,2	12	8	1000	83,333
	15	10,7	1337,5	89,167
	25	16	2000	80
	30	20	2500	83,333
1,4	12	7,8	975	81,25
	15	10,5	1312,5	87,5
	25	16,5	2062,5	82,5
	30	19,5	2437,5	81,25
1,6	12	9	1125	93,75
	15	11,5	1437,5	95,833
	25	17	2125	85
	30	20	2500	83,333

Graf 3: Fluks prehajanja destilirane vode pri različnih tlakih



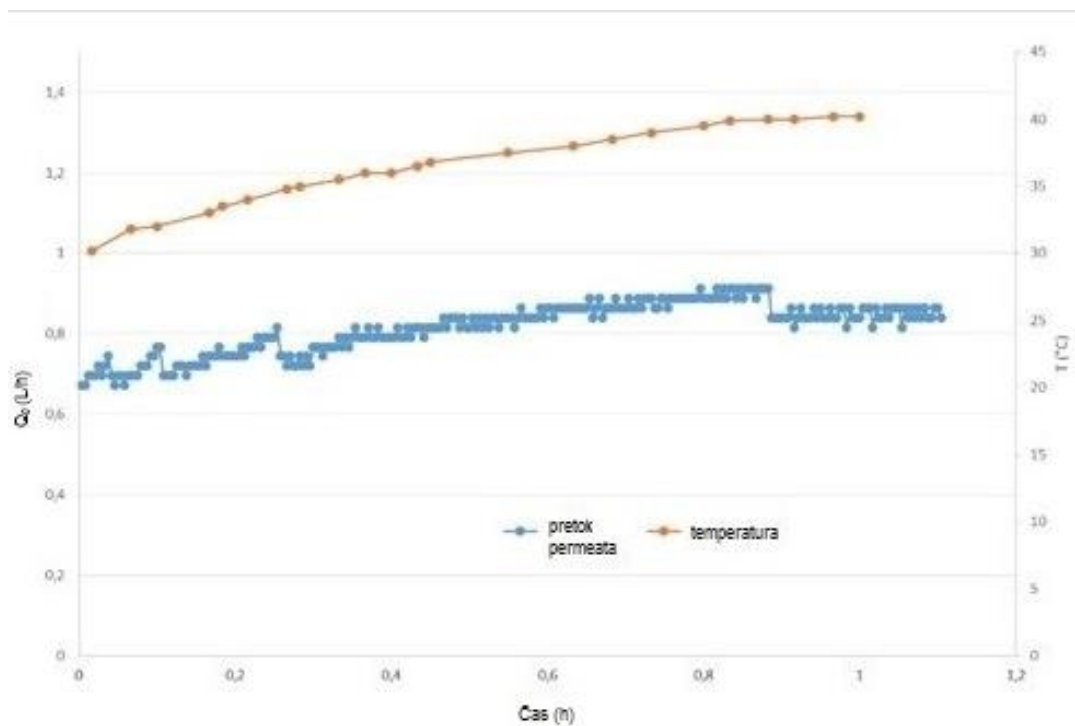
4.2 Spreminjanje pretoka vode skozi membrano pri konstantnem tlaku

Graf 4: Pretok permeata skozi membrano pri konstantnem tlaku 35 bar



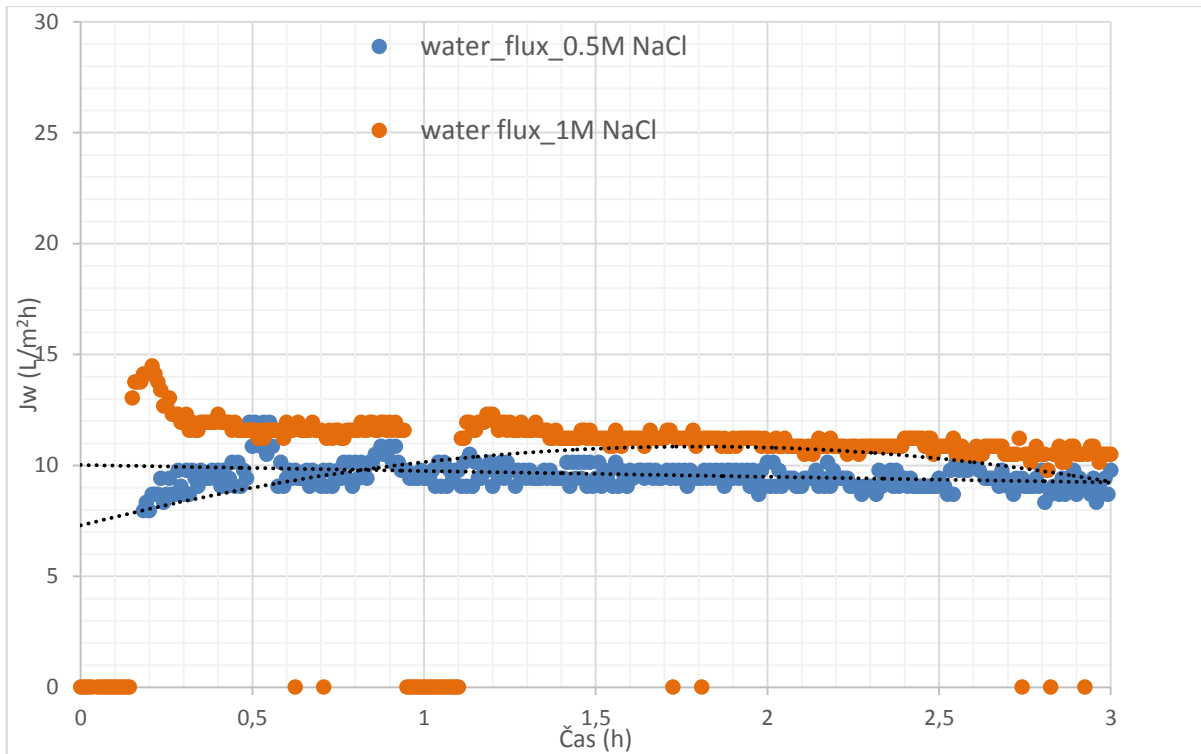
Enak potek naraščanja pretoka s časom je bilo opaziti tudi pri naslednjem eksperimentu.

Graf 5: Pretok permeata skozi membrano pri konstantnem tlaku 25 bar



4.3 Permeabilnost FO membrane

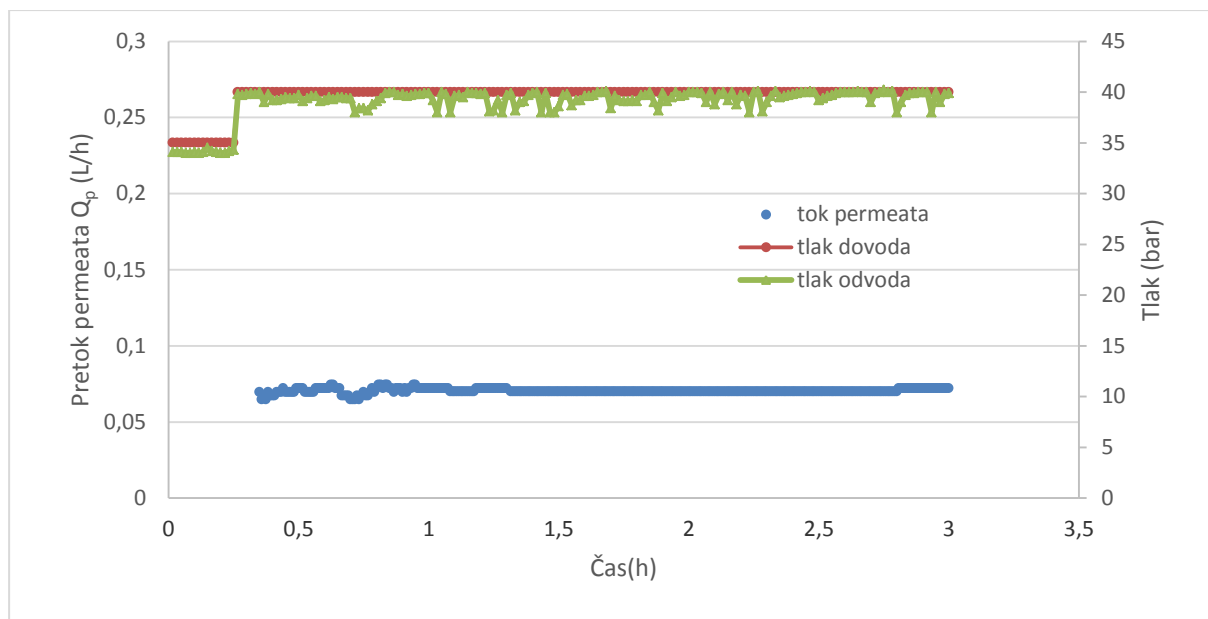
Graf 6: Fluksi vode pri različnih koncentracijah



Na grafu je prikazan pretok vode skozi membrano pri različni koncentraciji raztopine NaCl. Fluks vode je večji pri uporabi 1M raztopine NaCl v primerjavi z 0,5M NaCl. Pri merjenju je prišlo do odstopanj zaradi napak pri merjenju, ki pa ne vplivajo na ugotovljeno.

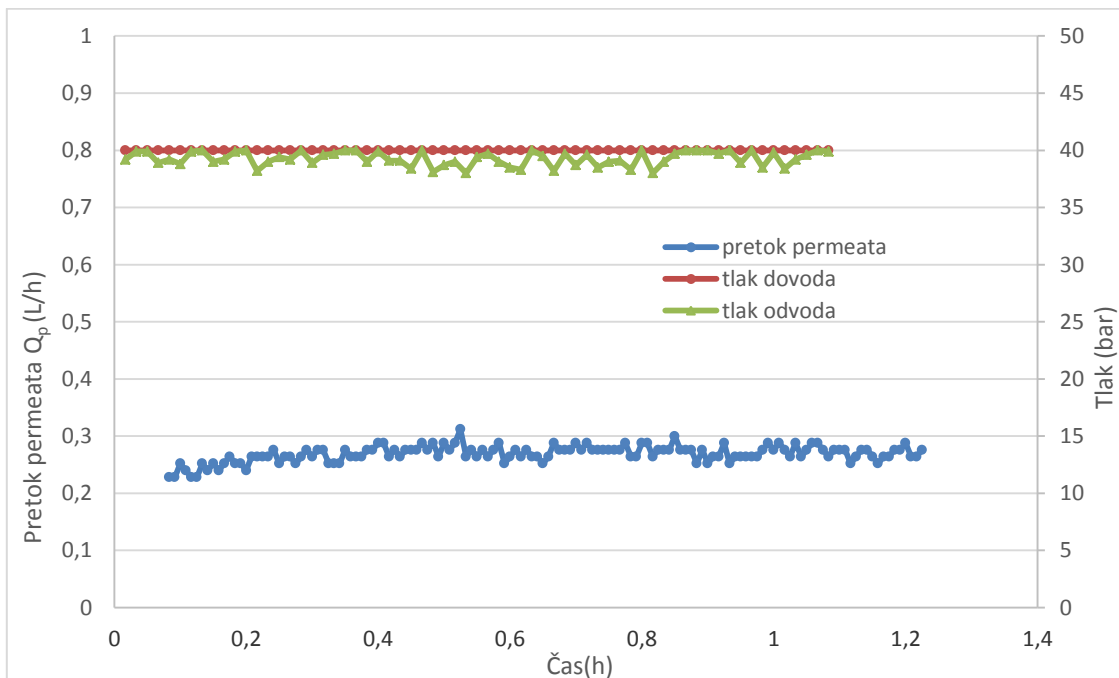
4.4 Razsoljevanje raztopine NaCl (1M) z RO

Graf 7: Pretok vode, vhodni in izhodni tlak med filtracijo 1M raztopine NaCl



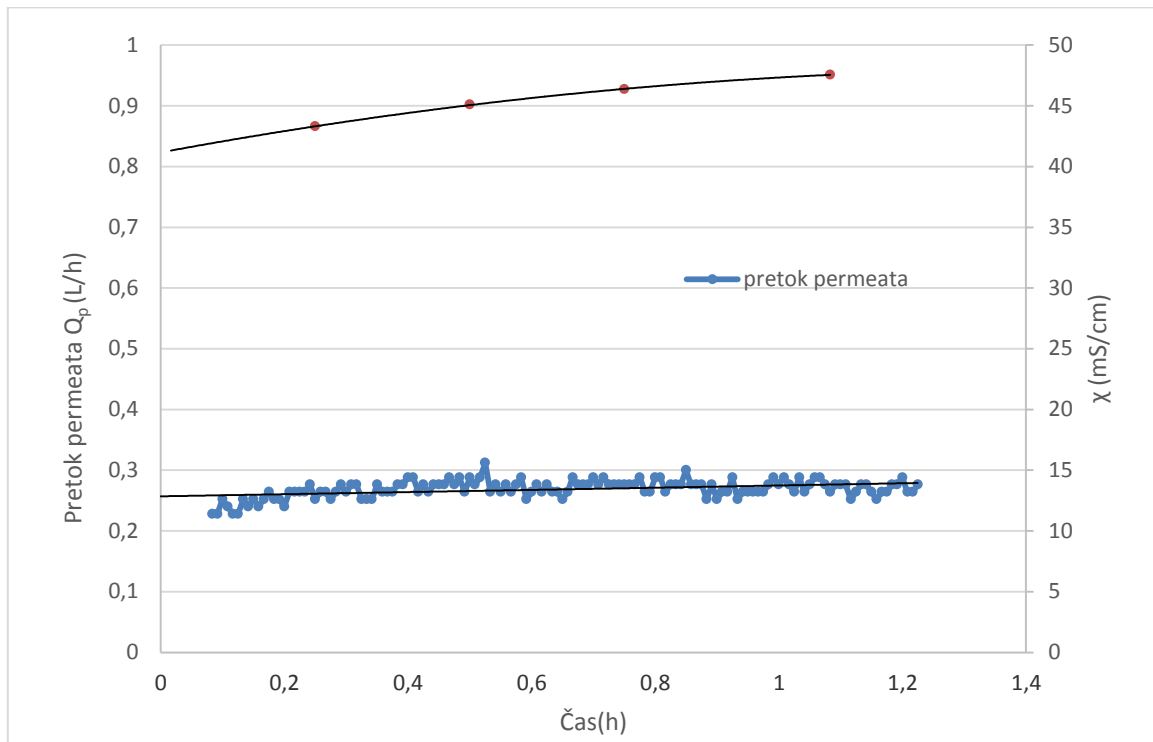
4.5 Razsoljevanje raztopine NaCl (0,5M) z RO

Graf 8: Pretok vode, vhodni in izhodni tlak med filtracijo 0,5M raztopine NaCl



Na naslednjem grafu so prikazane še prevodnosti v rezervoarju vhodne raztopine.

Graf 9: Pretok vode, vhodni in izhodni tlak med filtracijo 0,5M raztopine NaCl

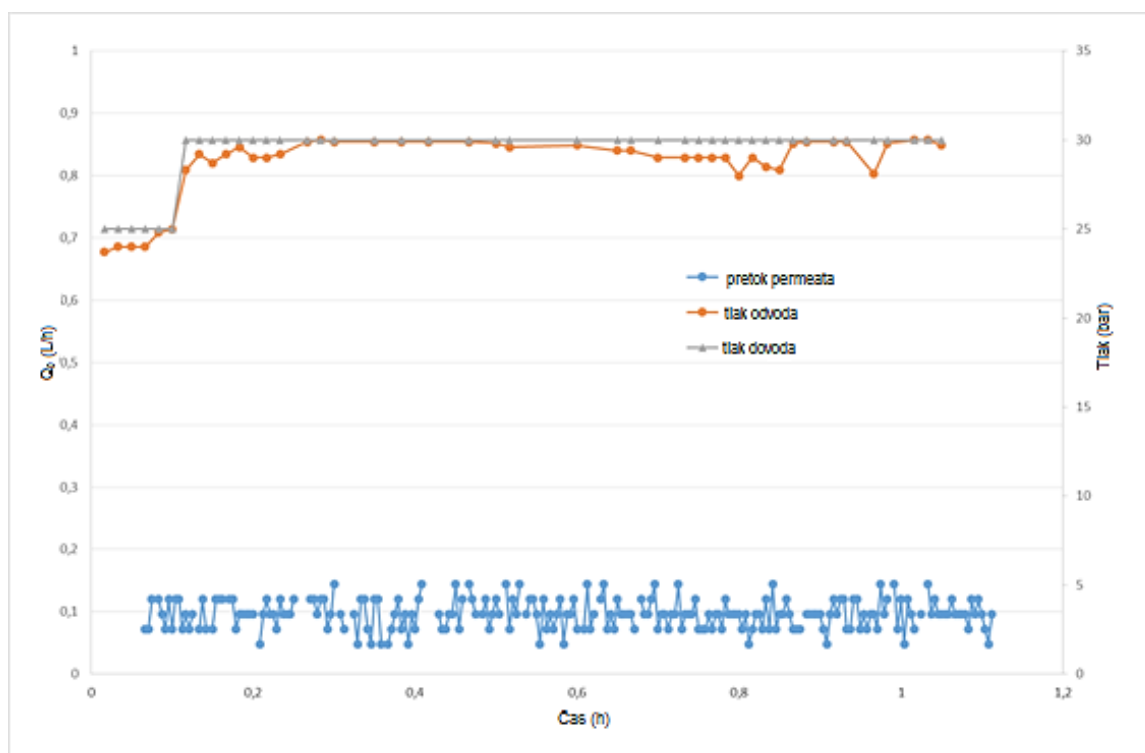


4.6 Razsoljevanje raztopine NaCl (1M) s hibridnim procesom FO-RO

Tabela 5: Povprečne vrednosti merjenih in izračunanih parametrov procesa osmoze

	χ_0 (mS/cm)	χ_1 (mS/cm)	V_0 (L)	V_1 (L)	J_w (L/m ² h)	J_s (g/m ² h)
Vhodna raztopina (destilirana voda)	0,05	0,6	0,98	0,15	9,5	2,1
Pogonska raztopina (1M NaCl)	77	54	0,9	1,73		

Graf 10: Pretok vode, vhodni in izhodni tlak med filtracijo predhodno redčene raztopine NaCl s procesom osmoze



5. RAZPRAVA

Nalogo sva začela s preučevanjem pretoka permeata pri različnih tlakih in ugotovila, da se z večanjem tlaka povečuje tudi pretok permeata. Iz grafa 2 je razvidno, da je bil največji pretok pri 30 barih, najmanjši pa pri 12 barih. Razlike v pretoku koncentrata pa na pretok permeata pa nimajo tolikšnega vpliva, saj so se vrednosti pri enakih tlakih minimalno razlikovale. Ta dognanja sva uporabila pri nadaljnjih poskusih najine naloge.

Na podlagi pretoka in površine membrane sva izračunala flukse. S temi sva nadalje izračunala permeabilnost membrane, ki je prikazana kot naklon krivulje na grafu 3. Ta opisuje hitrost prehajanja destilirane vode skozi membrano. Ker destilirana voda ne vsebuje prekomerne koncentracije snovi/ionov, ki bi zavirale prepustnost membrane, je pretok skozi membrano pretežno odvisen od fizikalno-kemijskih lastnosti membrane, kot so sestava, navidezna velikost por, hidrofilitnost/hidrofobnost in površinski naboj, stabilnost membrane itd.

Prav tako sva ugotovila, da na pretok vode vpliva tudi temperatura. Pri konstantnem tlaku 35 barov je namreč naraščala tako temperatura kot tudi pretok permeata kljub nespremenjenim obratovalnim pogojem. V slabe pol ure je temperatura narasla za približno 10 stopinj (graf 4).

Nato sva enak poskus ponovila pri konstantnem tlaku 25 barov (graf 5), kjer je bil pretok vode manjši, kar se je skladalo z najinimi pričakovanji. Na grafu 4 je bil tok permeata približno med 0,85 in 1,18 L/h, na grafu 5 pa je bil pri nižjem tlaku med vrednostmi 0,65 in 0,9 L/h. Pretok vode skozi membrano je v povprečju višji pri filtracijah z višjim tlakom.

Preizkuse osmotsko vodenih procesov sva izvedla z raztopino NaCl pri dveh različnih koncentracijah ter kot vhodno raztopino uporabili destilirano vodo. Med procesom sva merila spremembo volumna prehajanja vode iz vhodne, manj koncentrirane, raztopine na stran membrane z gonilno raztopino. Graf 6 prikazuje fluks vode skozi pol-prepustno membrano. Fluks vode je pri uporabi različnih koncentracij pogonske raztopine drugačen, in sicer, fluks je najvišji pri uporabi raztopine z najvišjo koncentracijo. Kot vidimo, se fluks povečuje z naraščanjem koncentracije gonilne raztopine oziroma večanjem razlike v osmotskih tlakih, medtem ko se pri RO fluks veča z večanjem zunanjšega pogonskega tlaka.

Med procesom filtracije 1M NaCl z RO sva vzpostavila konstantne pogoje, tako da sva vzdrževali pretok koncentrata 1,5 L/min. V prejšnjih eksperimentih sva ugotovila, da temperatura vhodne vode v rezervoarju narašča tekom filtracije, zato sva rezervoar ohlajala z ohlajeno vodo temperature 19 °C. Graf 7 prikazuje, da z delovanjem tlaka 35 bar (v prvih 20 minutah) na raztopino NaCl nisva dosegla prehajanja vode skozi membrano. Zato sva tlak dvignila na 40 barov kar je povzročilo prehajanje vode s pretokom 0,07 L/h. V primerjavi z vodo, je pretok nižji za več kot 10 krat.

Med samim procesom sva opazila tudi dvig temperature raztopine NaCl v rezervoarju in sicer iz 23 °C na začetku, na 55 °C ob koncu filtracije. Ohlajanje rezervoarja s hladilno vodo ni preprečilo segrevanja raztopine v rezervoarju, je pa bistveno upočasnilo dvig do kritične temperature 60 °C. Hkrati, pa na grafu vidimo, da dvig temperature ni vplival na pretok vode skozi membrano. Predvidevamo, da v primerjavi s temperaturo bistveno bolj na pretok vode skozi membrano vpliva osmotski tlak raztopine.

Nato sva enak postopek ponovila z 0,5M NaCl. Med procesom filtracije sva vzpostavila konstantne pogoje, tako da smo vzdrževali pretok koncentrata 1,5 L/min in s hladilno vodo ohlajali plašč rezervoarja v katerem je bila vhodna raztopina. Tlak na vtoku je bil 40 bar (graf 8). Tlak koncentrata sva vzdrževala v povprečju med 38 in 40 bar. Pretok vode skozi membrano je bil v povprečju 0,28 L/h. Vrednosti prevodnosti med procesom filtracije naraščajo (graf 9), kar sva tudi predvidevala, saj se koncentrat (del raztopine, ki ni šel skozi membrano) vrača z manjšo vsebnostjo vode nazaj v rezervoar. Prevodnost vhodne raztopine se je pri membranski filtraciji povečala iz 42 mS/cm na 48 mS/cm, saj RO membrana slabo oz. ne prepušča delcev kot so Na in Cl ioni, zato se ti vračajo nazaj v rezervoar.

V tretjem poskusu sva 1M raztopino NaCl predobdelala s procesom FO. S tem sva želela raztopino razredčiti in tako zmanjšati njen osmotski tlak. To bi v sledečem procesu RO zmanjšalo energetske porabe, saj bi na dovodno raztopino lahko delovala z nižjim zunanjim tlakom. V tabeli 5 so prikazane povprečne vrednosti merjenih in izračunanih parametrov procesa FO. Med procesom FO sva merila spremembo mase po času na strani vhodne raztopine. Z uporabo enačbe 7 sva lahko določila pretok molekul vode na enoto površine (J_w). Tlak na vhodu in izhodu je enak 0 bar, saj proces FO poteka na osnovi razlik v osmotskih

tlakih med dvema raztopinama. Glede na eksperimentalne meritve, kjer sva merila spremembo mase ter koncentracijo topljenca na vhodni raztopini, sva uporabila enačbo 8 za izračun eksperimentalne vrednosti povratnega toka topljenca (J_s). Pri procesu FO del soli preide iz pogonske raztopine v vhodno, kar imenujemo povratni tok soli.

Predobdelano 1M raztopino NaCl sva nato dalje razsoljevala z procesom RO. Iz grafa 10 je razvidno, da je bil tlak na vtoku 30 barov, na iztoku pa smo tlak koncentrata vzdrževali v povprečju med 28 in 30 bar.

Vse povprečne vrednosti izmerjenih parametrov so prikazane v tabelah 6 in 7.

Tabela 6: Povprečne vrednosti izmerjenih parametrov

Eksperiment	c NaCl (mol/L)	P_{vhod} (bar)	P_{izhod} (bar)	χ_{vtok} (mS/cm)	$\chi_{permeat}$ (mS/cm)	$Q_{konc.}$ (L/min)
RO	1	40	39	77,7	10,71	1,5
RO	0,5	40	39	47,56	3,06	1,5
FO+RO	1	30	29	54	4,5	1,5

Tabela 7: Povprečne vrednosti izračunanih parametrov

Eksperiment	Q (L/h)	J (l/m ² h)	R (%)
RO	0,07	11	86
RO	0,28	32	94
FO+RO	0,1	13	92

Na raztopino predobdelano z FO sva v procesu RO lahko delovala z manjšim tlakom, kar je potrdilo najino hipotezo. Prevodnost se ji je zaradi redčenja pri FO procesu zmanjšala iz 77 mS/cm na 54 mS/cm. Posledično sva predvidevala, da lahko zmanjšava tudi zunanji tlak, s katerim delujemo na vtok, in sicer na 30 barov. Prav tako se je izkazalo, da je temperatura vplivala bolj na pretok permeata destilirane vode kot na pretok permeata ionske raztopine NaCl. Tako pretok permeata kot tudi fluks vode 1M NaCl je bil večji pri hibridnem sistemu

FO-RO zaradi predobdelave z osmozo, ki je raztopino razredčila. 0,5M raztopina NaCl pa je imela vseeno še večji pretok permeata in fluks vode, saj je bila njena koncentracija precej nižja. Stopnja zadržanosti soli je imela najvišjo vrednosti pri 0,5M NaCl zaradi najnižje koncentracije ionov. FO-RO proces je imel stopnjo zadržanosti soli 6 % večjo kot sam proces RO pri raztopini z isto koncentracijo, kar je še ena prednost predobdelave z FO. To potrди tudi najino hipotezo glede učinkovitosti hibridnega sistema.

6. ZAKLJUČEK

Raziskovalna naloga nama je omogočila vpogled v tehnike membranskega razsoljevanja, kamor spadata osmoza in reverzna osmoza. Proučevala sva energetske porabe in učinkovitost omenjenih posameznih procesov in hibridnega procesa FO-RO.

Pri FO gre za prenos vode iz manj koncentrirane v bolj koncentrirano na osnovi različnih osmotskih tlakov. Če pa na bolj koncentrirano raztopino delujemo s hidravličnim tlakom, ki je večji od razlike osmotskih, govorimo o RO. Takrat gre tok vode v obratni smeri kot pri FO.

Z izvedenimi poskusi sva potrdila najini hipotezi, saj je imel hibridni sistem FO-RO nižje energetske porabe od samostojno izvedenega RO procesa. Pri FO-RO procesu sva lahko namreč na vhodno raztopino delovala z manjšim tlakom (30 barov), pri samostojno izvedenem RO procesu brez predobdelave pa sva morala delovati z višjim tlakom (40 barov). To nama je uspelo, ker sva raztopino predhodno obdelala s procesom FO in ji tako znižala osmotski tlak. Prav tako je bil FO-RO sistem bolj učinkovit glede na stopnjo zadržanosti soli membrane ter pri povečanju življenjske dobe RO membrane.

Uporaba teh ugotovitev bi lahko bila koristna tudi v praksi. V industriji bi se tako lahko pri čiščenju vode namreč zmanjšale energetske porabe, kar bi imelo pozitiven vpliv na okolje. Vključitev FO kot predobdelovalnega procesa bi omogočilo večjo zadržanost soli na membrani in tako povečala učinkovitost razsoljevalnih procesov. Ker je v svetu vedno manj pitne vode, bodo imeli razsoljevalni procesi vedno večji vpliv na življenje. Prav zaradi aktualnosti tega problema, bo na temo potekalo še veliko raziskav.

7. BIBLIOGRAFIJA

Ačko, U., 2010. *Membranska pilotna naprava za pripravo deionizirane vode*. Diplomsko delo. Maribor: Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo.

Akther, N., Sodiq, A., Giwa, A., Daer, S., Arafat, H. A., Hasan, S. W., 2015. Recent advancements in forward osmosis desalination: A review. *Chemical Engineering Journal*, [spletna izd.] 281, pp. 502-522. Dostopno na: <http://www.sciencedirect.com/> [Povzeto 30. dec. 2016, 15.28]

Bermudez Contreras, A. S., 2009. *An energy recovery device for small-scale seawater reverse osmosis desalination*. Disertacija. Loughborough: Loughborough University, Philosophy.

Blandin, G., Verliefde, A. R.D., Tang, C. Y., Le-Clech, P., 2015. Opportunities to reach economic sustainability in forward osmosis-reverse osmosis hybrids for seawater desalination. *Desalination*, [spletna izd.] 363, pp. 26-36. Dostopno na: <http://www.sciencedirect.com/> [Povzeto 5. okt. 2016, 17.45]

Bourke, M., 2010. *Forward Osmosis: A great leap forward for water treatment or a false start?* [spletni vir] Dostopno na: <http://michaelswatercooler.blogspot.si/2010/09/forward-osmosis-great-leap-forward-for.html> [Povzeto 17. dec. 2016, 13.45]

Helmenstine, T., 2015. *Calculate Osmotic Pressure Example Problem*. [spletni vir] Dostopno na: <http://chemistry.about.com/od/workedchemistryproblems/a/Osmotic-Pressure-Calculation-Example.htm> [Povzeto 2. okt. 2016, 10.58]

Henthorne, L., Boysen, B., 2014. State-of-the-art of reverse osmosis desalination pretreatment. *Desalination*, [spletna izd.] 356, pp. 129-139. Dostopno na: <http://www.sciencedirect.com/> [Povzeto 20. nov. 2016, 17.20]

Kolar, V., 2016. *Vpliv obratovalnih pogojev na hitrost prenosa vode pri procesu osmoze*. Diplomsko delo. Maribor: Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo.

Korenak, J., Petrinić, I., Hélix-Nielsen, C., 2015. Osnove procesov in biomimetičnih membran. *Kemija v šoli in družbi*, [spletna izd.] 1, pp. 1-15.

Korenak, J., Hélix-Nielsen, C., Petrinić, I., 2015. Proces direktne osmoze: priložnosti in izzivi. V: Kaučič, V., et al. (ur.) *Zbornik referatov in povzetkov*. Ljubljana: Slovensko kemijsko društvo. pp. 1-8.

Lugarič, G., 2013. *Razsoljevanje vode*. Diplomsko delo. Maribor: Univerza v Mariboru, Fakulteta za naravoslovje in matematiko.

Mazlan, N. M., Peshev, D., Livingston, A. G., 2015. Energy consumption for desalination – A comparison of forward osmosis with reverse osmosis, and the potential for perfect membranes. *Desalination*, [spletna izd.] 377, pp. 138-151. Dostopno na: <http://www.sciencedirect.com/> [Povzeto 13. nov. 2016, 12.40]

Pečovnik, K., 2012. *Učinkovitost kemijsko modificiranih NF membran pri zadrževanju ionov težkih kovin*. Diplomsko delo. Maribor: Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo.

Petrinić, I., Korenak, J., Hélix-Nielsen, C., 2015. Forward osmosis in water production processes & biomimetics membrane used in FO as alternative. V: *Víz-és szennyvízkezelés az iparban. (ur.) II. Soós Ernő Tudományos Konferencia*. Nagykanizsa: Konferencia. pp. 8-15.

Puretec Industrial Water, 2015. *What is Reverse Osmosis?* [spletni vir] Dostopno na: <http://puretecwater.com/reverse-osmosis/what-is-reverse-osmosis> [Povzeto 1. okt. 2016, 18.20]

Qureshi, B. A., Zubair, S. M., 2015. Exergetic analysis of a brackish water reverse osmosis desalination unit with various energy recovery systems. *Energy*, [spletna izd.] 93, pp. 256-265. Dostopno na: <http://www.sciencedirect.com/> [Povzeto 13. nov. 2016, 10.10]

Šostar Turk, S., Simonič, M., 2003. *Tehnološka voda in odplake*. Diplomsko delo. Maribor: Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo.

Španbauer, A., 2010. *Učinkovitost nanofiltracije pri odstranjevanju kovinskih ionov iz modelne vode*. Diplomsko delo. Maribor: Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo.

Tutić, O., 2016. *Mikrofiltracija fermentacijske brozge*. Diplomsko delo. Maribor: Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo.

Valladares Linares, R., Li, Z., Sarp, S., Bucs, Sz. S., Amy, G., Vrouwenvelder, J. S., 2014. Forward osmosis niches in seawater desalination and wastewater reuse. *Water research*, [spletna izd.] 66, pp. 122-139. Dostopno na: <http://www.sciencedirect.com/> [Povzeto 12. nov. 2016, 16.55]

WebElements, 1993. *Sodium: sodium chloride*. [spletni vir] (15. dec. 2016) Dostopno na: https://www.webelements.com/compounds/sodium/sodium_chloride.html [Povzeto 16. dec. 2016, 18.35]

Williams, A., 2016. *Desalination Chemicals: Chemical Use in Water Treatment*. [spletni vir] Dostopno na: <http://www.waterworld.com/articles/wwi/print/volume-31/issue-1/technology-case-studies/desalination-chemicals-chemical-use-in-water-treatment.html> [Povzeto 11. dec. 2016, 17.05]

Yates Environmental Services, 2012. *One Drop at a Time*. [spletni vir] Dostopno na: <https://yatesenvironmentalservices.wordpress.com/2013/03/01/significant-desalination-market-points/> [Povzeto 10. dec. 2016, 14.35]

Zaviska, F., Zou, L., 2014. Using modelling approach to validate a bench scale forward osmosis pre-treatment process for desalination. *Desalination*, [spletna izd.] 350, pp. 1-13.
Dostopno na: <http://www.sciencedirect.com/> [Povzeto 12. nov. 2016, 17.30]