



Αντίστροφη όσμωση και Νανοδιήθηση

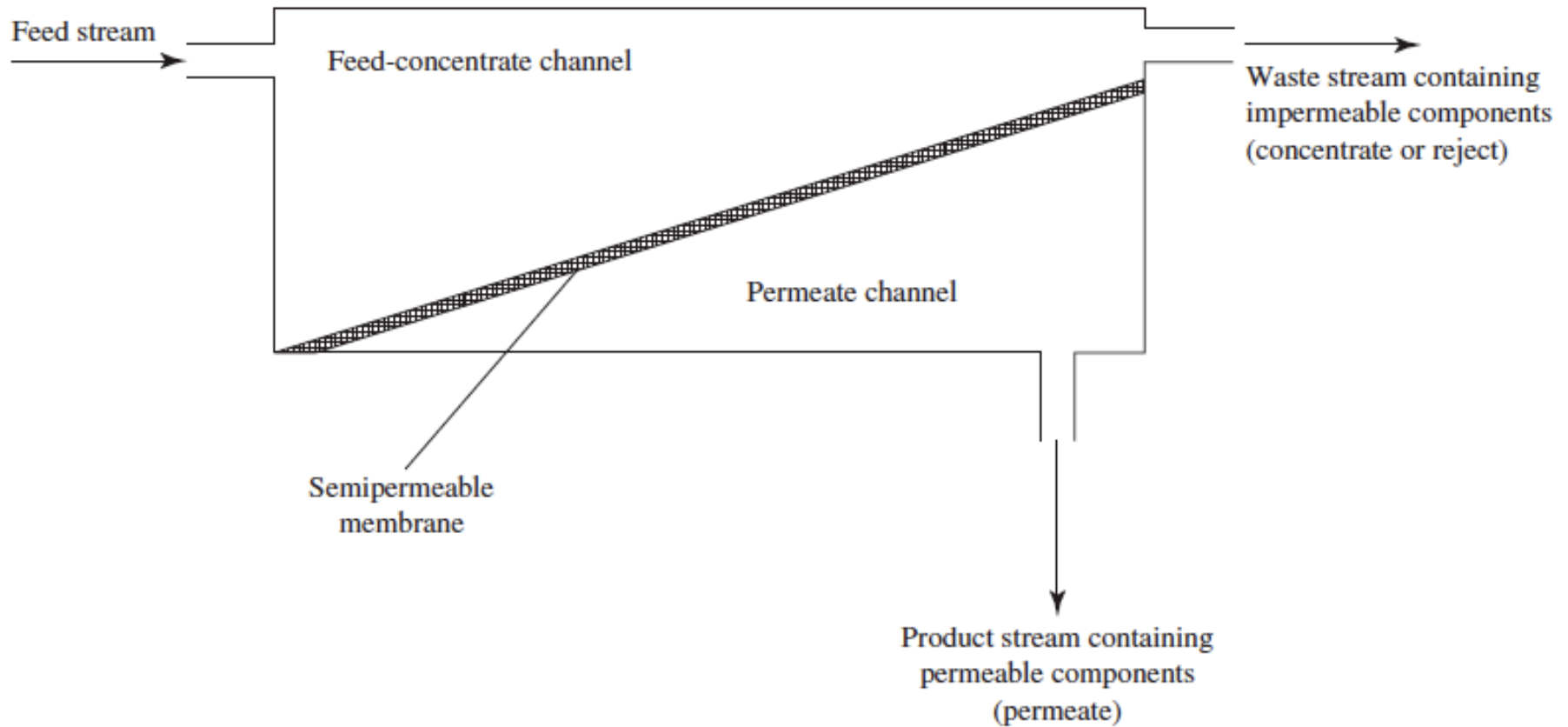
Δημοσθένης Α. Σαρηγιάννης
Αναπληρωτής Καθηγητής
Περιβαλλοντικής Μηχανικής



Η βασική αρχή σχηματικά

Σχεδιασμός Εγκαταστάσεων Αντιρρύπανσης, Άνοιξη 2011

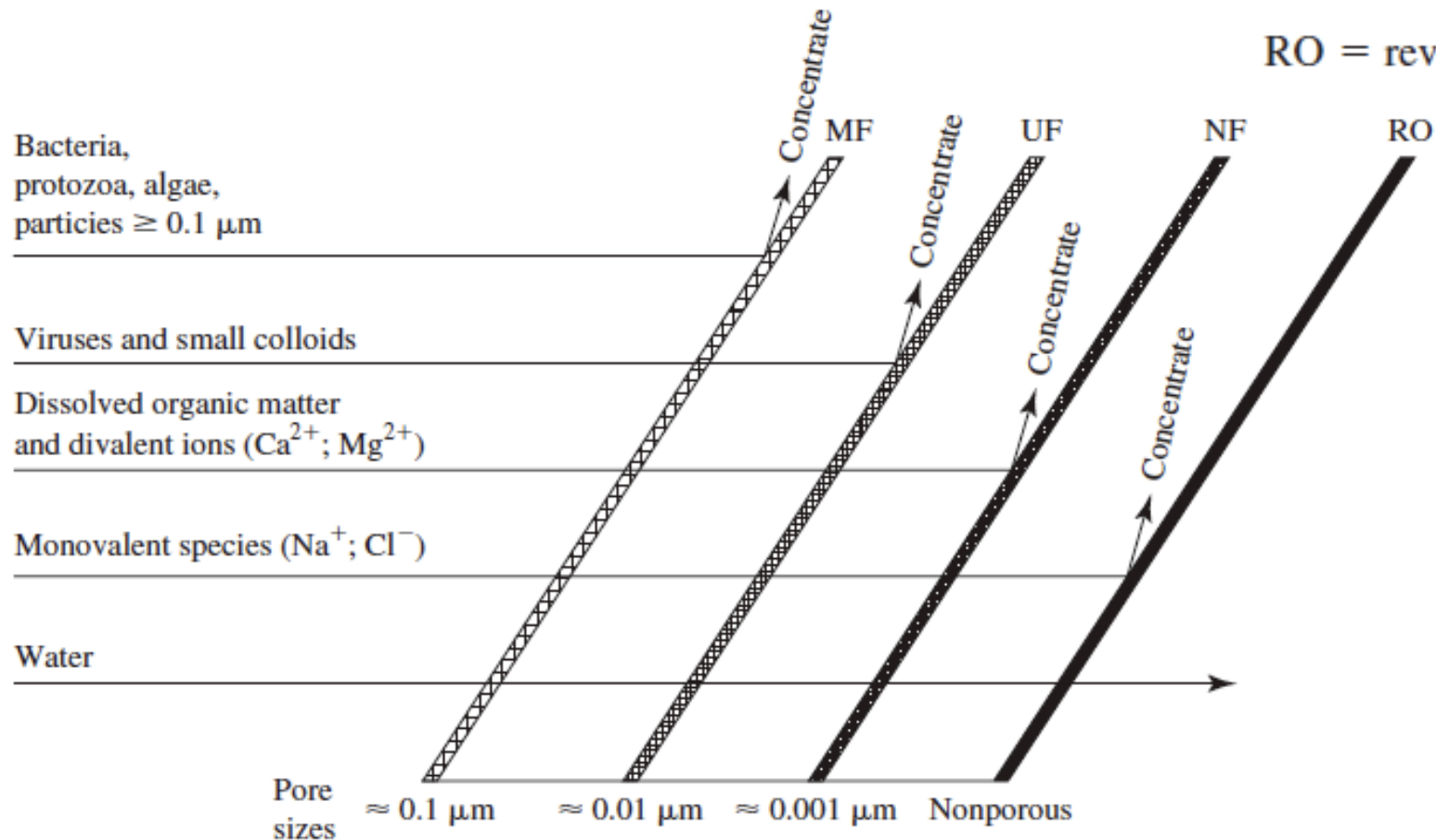
2





Κοινοί ρύποι που απομακρύνονται με διεργασίες μεμβρανών

MF = microfiltration;
UF = ultrafiltration;
NF = nanofiltration;
RO = reverse osmosis.

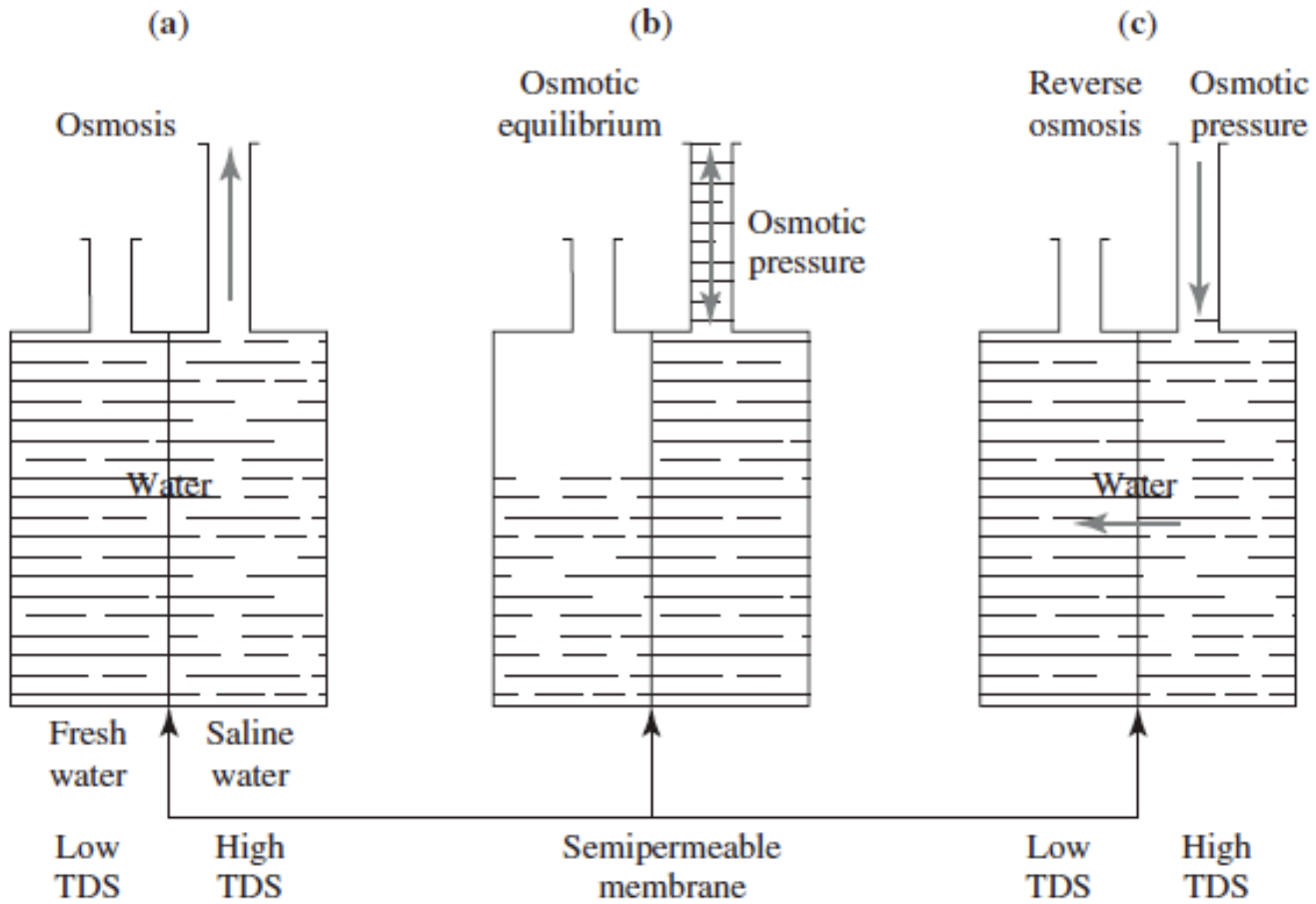




Ορισμοί



- Η **όσμωση** είναι η μεταφορά ενός διαλύτη (στην περίπτωση μας, νερού) από ένα αραιό σε ένα πυκνότερο διάλυμα διαμέσου μιας ημιδιαπερατής μεμβράνης που εμποδίζει το πέρασμα των διαλυμένων ιόντων αλλά αφήνει το διαλύτη να περάσει.
- Το σύστημα θα φτάσει σε ισορροπία όταν η υδροστατική πίεση από την πλευρά του ιοντικού διαλύματος εξισοροπήσει τη δύναμη που ωθεί τον διαλύτη να περάσει μέσα από τη μεμβράνη. Αυτή η πίεση λέγεται **οσμωτική πίεση**.
- Αν ασκηθεί πίεση από την άλλη πλευρά ώστε να υπερβούμε την οσμωτική πίεση, ο διαλύτης θα περάσει από την ιοντική πλευρά στην πλευρά του καθαρού διαλύτη (νερού). Αυτό το φαινόμενο ορίζεται ως **αντίστροφη όσμωση**.





- Οσμωτική πίεση
 - Αυτό που οδηγεί τη διάχυση είναι ένα δυναμικό συγκέντρωσης ή ακόμα καλύτερα ένα δυναμικό σε ελεύθερη ενέργεια Gibbs

$$\partial G = \Psi \partial P - S \partial T + \sum u_i^\circ \partial n_i$$

G = Gibbs energy, J

Ψ = volume, m^3

P = pressure, Pa

S = entropy, J/K

T = absolute temperature, K

u_i° = chemical potential of solute i , J/mole

n_i = amount of solute i in solution, moles



Στοιχεία Θεωρίας



- Το χημικό δυναμικό είναι η μεταβολή σε ενέργεια Gibbs λόγω της μεταβολής στην ποσότητα ενός συστατικού i για $T, P = \text{ct.}$

$$u_i^\circ = \frac{\partial G}{\partial n_i}$$

- Για $T, P = \text{ct.}$ η συνθήκη ισορροπίας γίνεται

$$\forall \partial P = -\sum u_i^\circ \partial n_i$$

- Η πίεση που απαιτείται για να εξισορροπήσει το χημικό δυναμικό ενός διαλύτη λέγεται οσμωτική (π)



- Για ασυμπίεστο και ιδανικό διάλυμα

$$\pi = i\varphi CRT$$

i = number of ions produced during dissociation of solute

φ = osmotic coefficient, unitless

C = concentration of all solutes, moles/L

R = universal gas constant, $8.314 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3/\text{kg mole} \cdot \text{K}$

T = absolute temperature, K

- Ο συντελεστής όσμωσης φ εξαρτάται από τη φύση και της συγκέντρωση της ουσίας



- Ανηγγεμένη Ροή (flux) νερού ($\text{m}^3/\text{d}\cdot\text{m}^2$ επιφάνειας μεμβράνης) και διαλυμένων συστατικών ($\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{d}$) διαμέσου της μεμβράνης RO
- Διάφορα μοντέλα έχουν προταθεί:
 - Μοντέλο διάλυσης-διάχυσης
 - Μοντέλο πορώδους ροής
 - Μοντέλο επιλεκτικής ρόφησης – τριχοειδούς ροής



- Ροή νερού $J_w = k_w(\Delta P - \Delta\pi)$
 J_w = volumetric flux of water, $\text{m}^3/\text{d} \cdot \text{m}^2$
 k_w = mass transfer coefficient for water flux, $\text{m}^3/\text{d} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kPa}$
 ΔP = net transmembrane pressure, kPa
 $\Delta\pi$ = difference in osmotic pressure between the feed and the permeate, kPa
- Ροή διαλύτη $J_s = k_s(\Delta C)$
 J_s = mass flux of solute, $\text{kg}/\text{d} \cdot \text{m}^2$
 k_s = mass transfer coefficient for solute flux, $\text{m}^3/\text{d} \cdot \text{m}^2$
 ΔC = concentration gradient across the membrane, kg/m^3
- Ροή διαμέσου της μεμβράνης $J_s = C_p J_w$
 C_p = solute concentration in the permeate, kg/m^3
- Λόγος ανάκτησης (r) $r = \frac{Q_P}{Q_F}$



- Ισοζύγια ροής και μάζας

$$Q_F = Q_P + Q_C$$

$$C_F Q_F = C_P Q_P + C_C Q_C$$

- Αν $C_F \cong C_P$ λύνοντας ως προς C_C

$$C_C = C_F \left(\frac{1}{r} \right)$$



Ιδιότητες μεμβρανών RO και NF

- Υλικά
 - Οξική κυτταρίνη
 - Δεν αντέχει σε θερμοκρασίες άνω των 30 C
 - Τείνει να υδρολύεται σε $\text{pH} < 3$ ή $\text{pH} > 8$
 - Είναι ευάλωτη σε βιοαποικοδόμηση και αποικοδομείται σε συγκεντρώσεις ελεύθερου Cl $> 1 \text{ mg/l}$.
 - Πολυαμίδιο
 - Δεν είναι βιοαποικοδομήσιμες
 - Είναι σταθερές για $3 < \text{pH} < 11$
 - Δεν υδρολύονται σε νερό
 - Είναι πιο ευάλωτες σε ακαθαρσίες στο ελεύθερο Cl



Ιδιότητες μεμβρανών RO και NF

- Διάταξη

- Σπειροειδής διάταξη

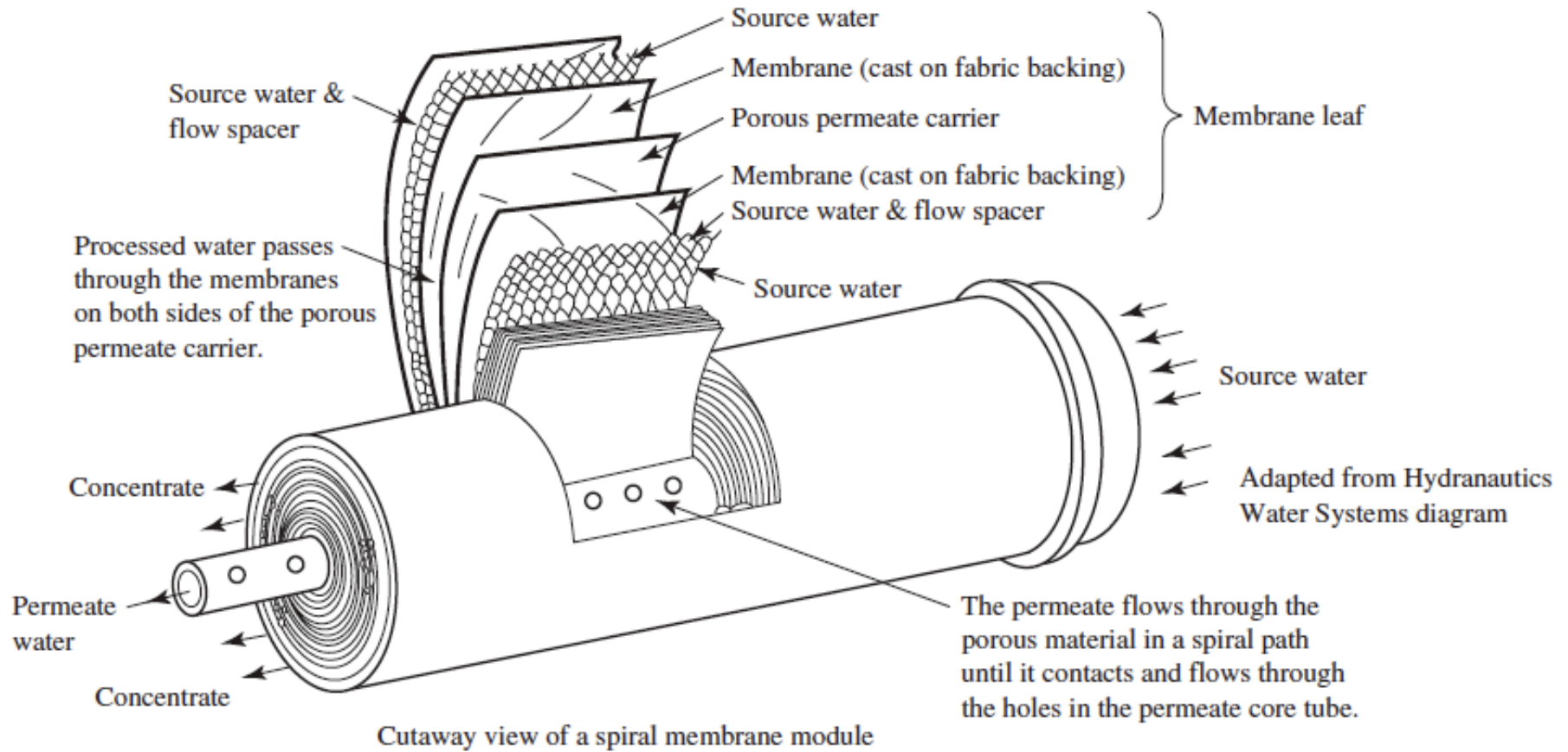
- Κάθε τμήμα είναι συνήθως μήκους 1 m και διαμέτρου 0,3 m
 - Η ενεργός επιφάνεια για ένα τμήμα μήκους 1 m είναι 30 m²
 - Κάθε τμήμα ανακτά 5-15% του διηθήματος

- Διάταξη κοίλων ινών

- Κάθε τμήμα μεμβράνης έχει εκατοντάδες χιλιάδες ίνες με εξωτερική διάμετρο της τάξης των 0,085 mm
 - Κάθε τμήμα ανακτά 30% του διηθήματος
 - Αυτή η διάταξη χρησιμοποιείται για την παραγωγή πόσιμου νερού από υπόγεια και επιφανειακά νερά. Χρησιμοποιείται εκτεταμένα για αφαλάτωση νερού στη Μέση Ανατολή.

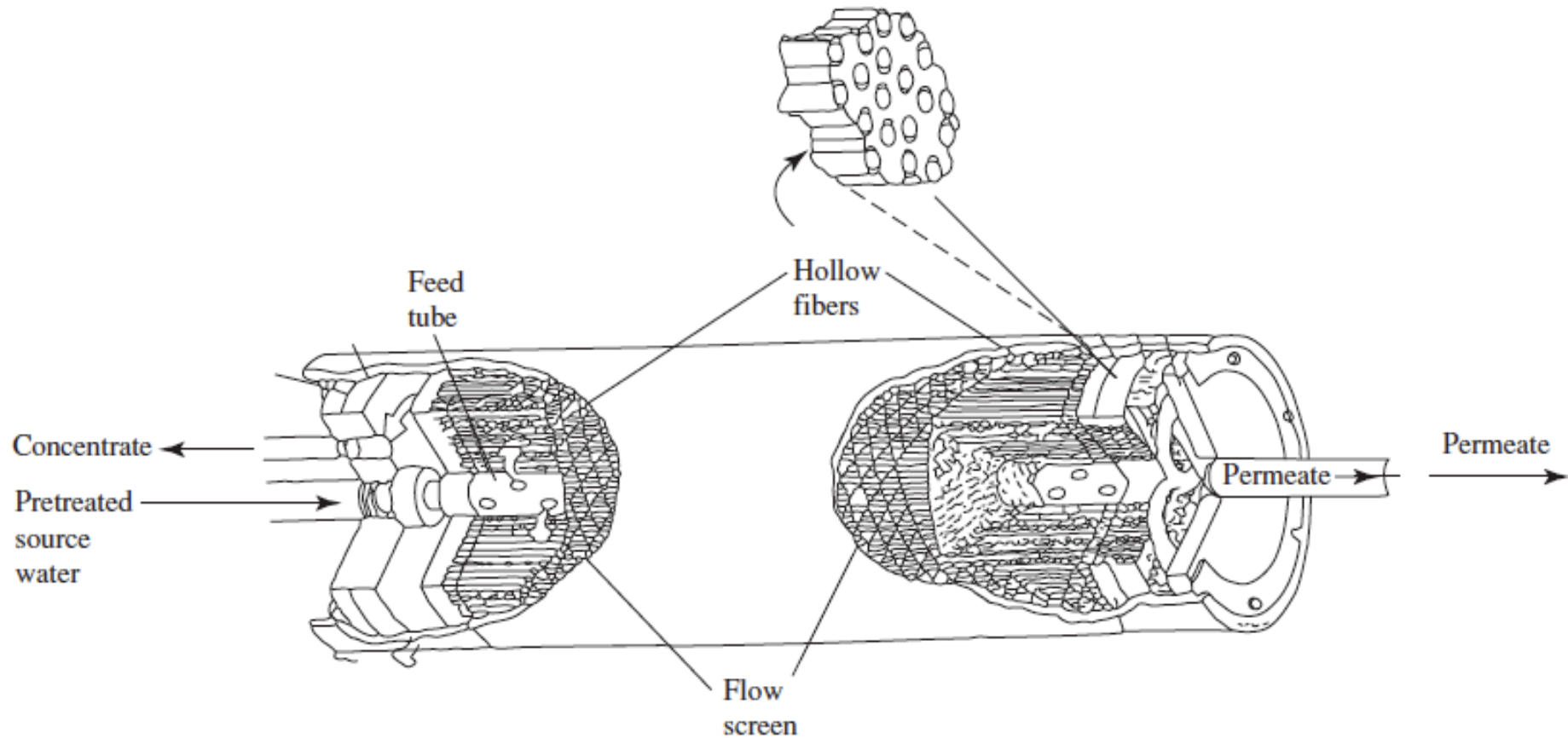


Τμήμα σπειροειδούς μεμβράνης





Τμήμα μεμβράνης κοίλων ινών





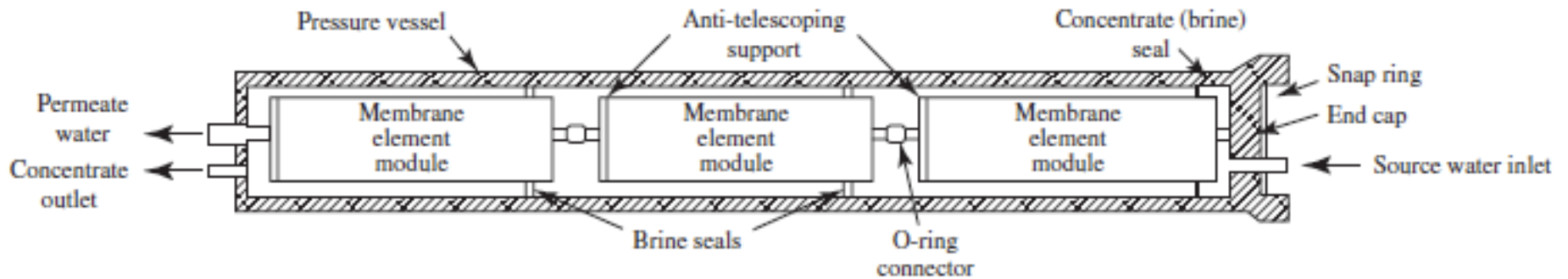
Ιδιότητες μεμβρανών RO και NF

- Επίπτωση της θερμοκρασίας
 - Η θερμοκρασία επιδρά τόσο στο ιξώδες του νερού όσο και στο υλικό της μεμβράνης
 - Γενικά η ροή διηθήματος αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας και τη μείωση του ιξώδους
- Διάρκεια ζωής – Διάβρωση/Fouling:
 - Επικάθηση λάσπης ή άλλων αιωρούμενων στερεών
 - Επικαθήσεις ανόργανων αλάτων
 - Βιολογική διάβρωση
 - Αλληλεπίδραση οργανικών συστατικών με τη μεμβράνη



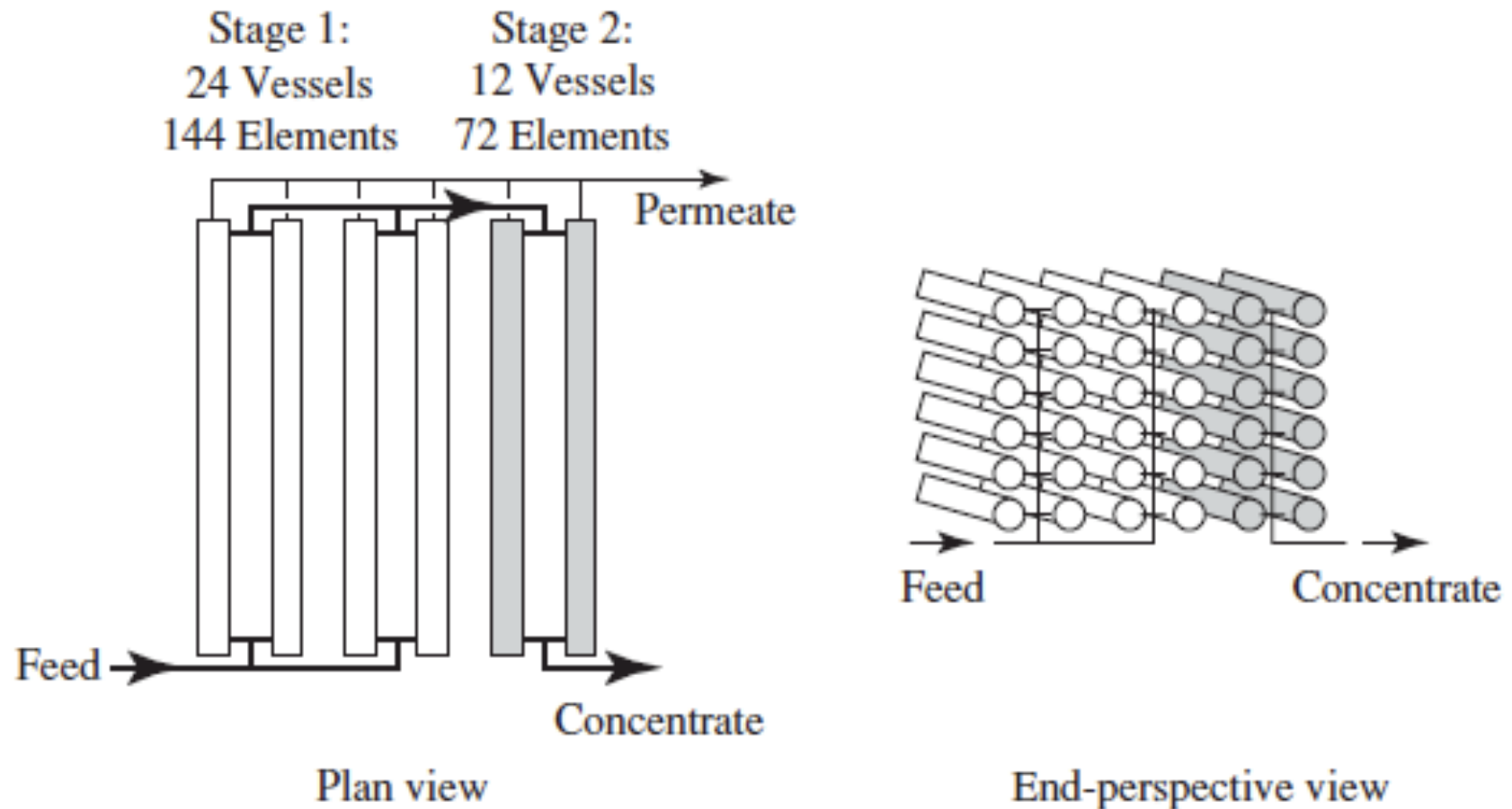
Περιγραφή της διεργασίας

Διατομή δοχείου πίεσης με 3 σπειροειδείς μεμβράνες



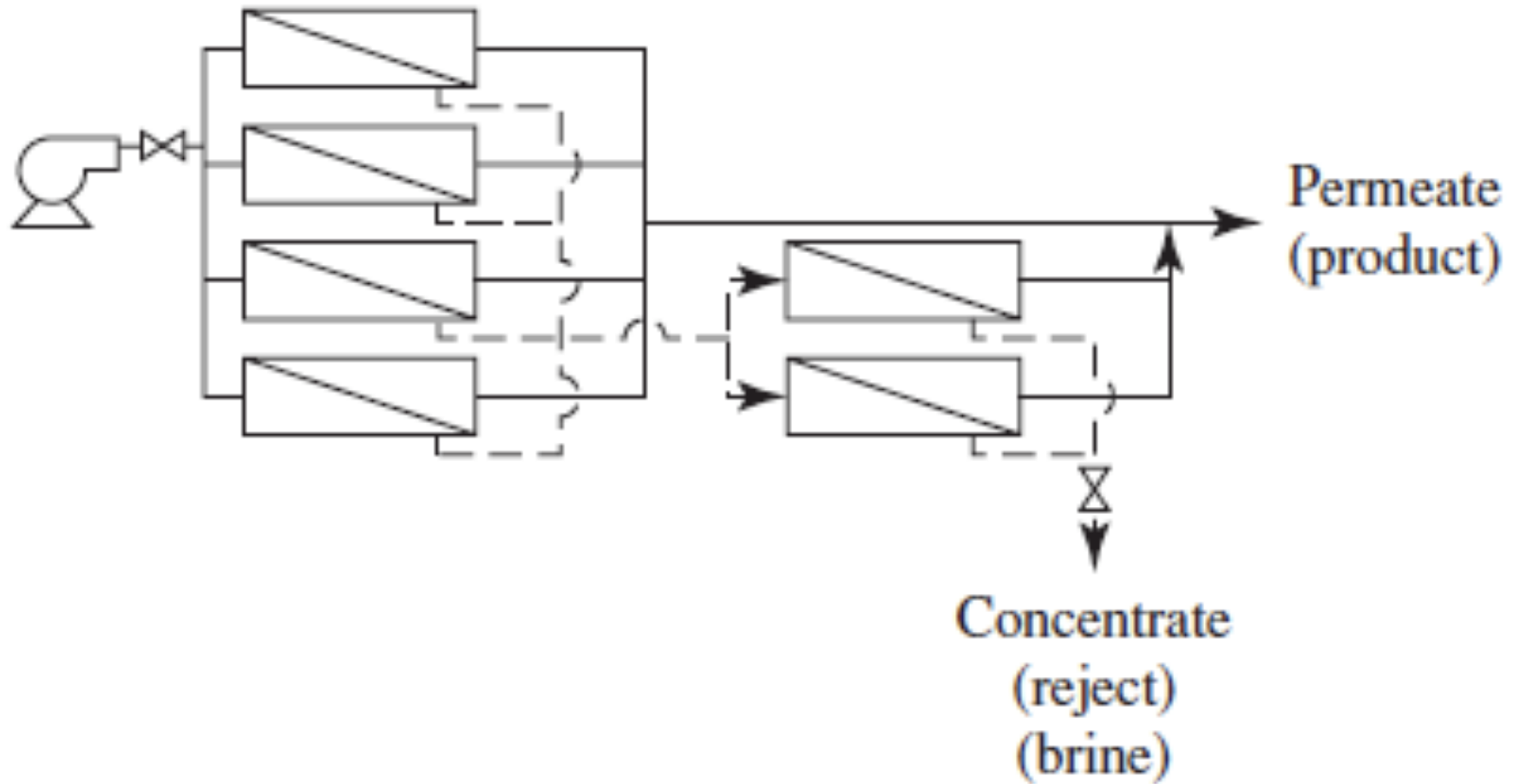


Διάταξη 4 x 2 με 12 δοχεία πίεσης, με 6 μεμβράνες ανά δοχείο



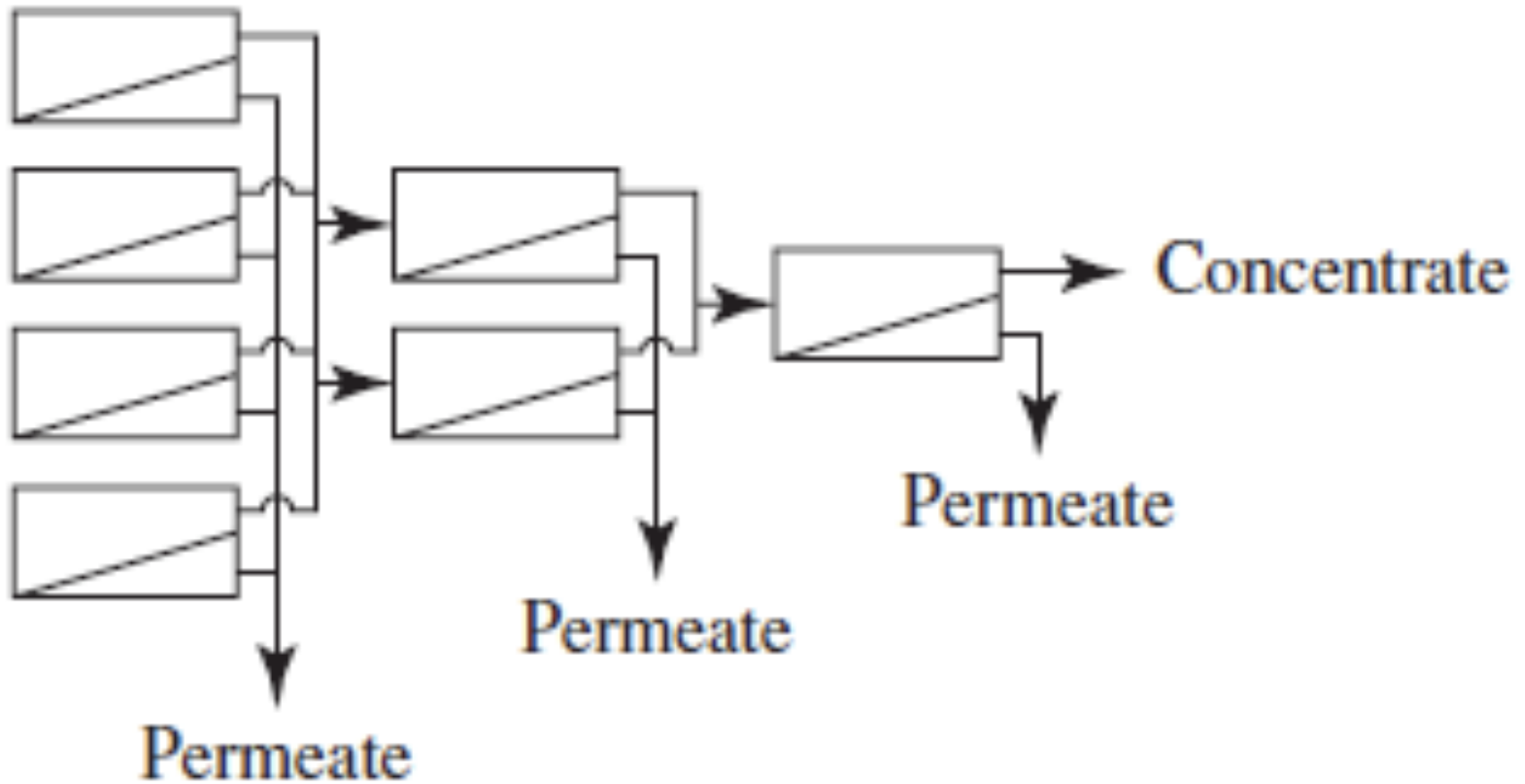


Διάταξη 4 x 2



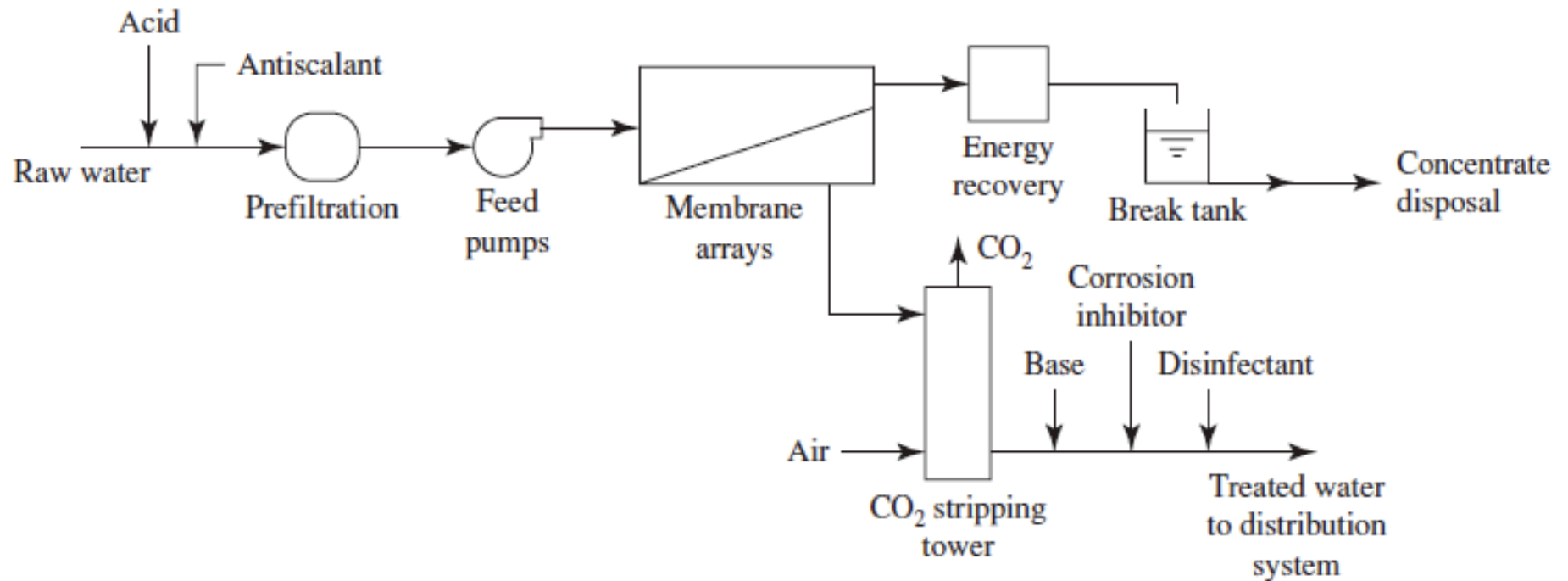


Διάταξη 4 x 2 x 1





Διάγραμμα εγκατάστασης αντίστροφης όσμωσης





Περιγραφή της διεργασίας

- Προεπεξεργασία
 - Έλεγχος της δημιουργίας αλάτων SiO_2 , CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ με ρύθμιση του pH και προσθήκη αντισκληρυντικών
 - Διήθηση για απομάκρυνση σωματιδίων
 - Απολύμανση με χρήση διαλυμάτων Cl για κυτταρινικές μεμβράνες ή ακτινοβολία UV ή χλωρίωση/αποχλωρίωση για μεμβράνες πολυαμιδίου
- Τελική επεξεργασία
 - Απομάκρυνση αερίων (H_2S , CO_2) - προσθήκη βάσης / αντιδιαβρωτικού
- Ρεύμα συμπυκνώματος
 - Μείωση της πίεσης με συστήματα ανάκτησης ενέργειας
 - Διάθεση συμπυκνώματος στο σύστημα αποχέτευσης ή στη θάλασσα, χρήση δεξαμενών εξάτμισης



Τυπικές επιλογές διεργασιών μεμβρανών με βάση την εφαρμογή τους

| Τύπος νερού | Στόχος | Διεργασία |
|-----------------------------|--|-----------------------------|
| Υπόγεια ύδατα | Μαλάκωμα | NF ή RO χαμηλής πίεσης |
| Υφάλμυρα ύδατα | Αφαλάτωση | RO, ή RO χαμηλής πίεσης, NF |
| Θαλάσσιο νερό | Αφαλάτωση | RO |
| Επιφανειακά ύδατα | Απομάκρυνση φυσικού οργανικού φορτίου | NF |
| Επιφανειακά ή υπόγεια ύδατα | Απομάκρυνση συγκεκριμένων ρύπων (π.χ. As, NO ₃ ⁻ , ραδιοϊσότοπα) | RO |



- Πίεση λειτουργίας
 - Μемβράνες NF
 - Πίεση νερού τροφοδοσίας: 350 – 1000 kPa
 - Μемβράνες RO χαμηλής πίεσης ή υφάλμυρου νερού
 - Πίεση νερού τροφοδοσίας: 1000 – 4000 kPa
 - Μемβράνες επεξεργασίας θαλασσινού νερού
 - Πίεση νερού τροφοδοσίας: 5500 – 8500 kPa



Περιοριστικό άλας

$$K_{sp} = \left[\frac{A^{p+}}{1-r} \right]^n \left[\frac{B^{q-}}{1-r} \right]^m$$

K_{sp} = Προϊόν διαλυτότητας

A^{p+} = κατιόντα άλατος (moles/l)

B^{q-} = ανιόντα άλατος (moles/l)

n, m = αριθμός moles

r = ρυθμός ανάκτησης διηθήματος (δεκαδικό κλάσμα)



Σχεδιασμός στοιχείου μεμβράνης

- Ο υπολογισμός της ροής νερού και διαλυμένων συστατικών διαμέσου της μεμβράνης γίνεται με αριθμητική ολοκλήρωση των εξισώσεων ροής:

$$J_w = k_w(\Delta P - \Delta\pi)$$

$$J_s = k_s(\Delta C)$$



Σχεδιασμός συστοιχίας μεμβρανών

- Γενικά έχουν 1-3 επίπεδα με πολλαπλά στοιχεία σε σειρά σε κάθε επίπεδο.
- Οι συνήθεις ρυθμοί ανάκτησης διηθήματος για συστοιχίες μεμβρανών μήκους 1 m σε σειρά είναι:
 - 1 επίπεδο: $\leq 50\%$
 - 2 επίπεδα: $50\% < r < 75\%$
 - 3 επίπεδα: $< 90\%$



- Εφαρμογή/διόρθωση των πρότυπων συνθηκών του κατασκευαστή

$$Q_p = (PCF)(TCF)(MFRC/FF)(Q_i)$$

Q_p = product water flow at operating conditions

PCF = pressure correction factor

TCF = temperature correction factor

MFRC = membrane flux retention coefficient MFRC = 0,65-0,85

FF = fouling factor FF = 0,8-0,9

Q_i = initial product water flow at standard conditions

$$PCF = P_F - 0.5(h_L) - P_P - \pi_{FC} + \pi_P$$

P_F = feed pressure, Pa

h_L = headloss through feed-concentrate channel, Pa

P_P = permeate pressure, Pa

π_{FC} = average feed concentrate osmotic pressure, Pa

π_P = permeate osmotic pressure, Pa



Λειτουργία και συντήρηση

- Τα συστήματα RO/NF λειτουργούν υπό πίεση, γι' αυτό απαιτούν ειδικά μέτρα ασφάλειας:
 - Μην δημιουργείτε υπερπιέσεις
 - Βεβαιωθείτε ότι τα δοχεία πίεσης είναι ασφαλισμένα
 - Βεβαιωθείτε ότι τα δοχεία πίεσης έχουν αποσυμπιεστεί πριν ξεκινήσετε να δουλεύετε σε αυτά
 - Ελέγξτε τακτικά τις βαλβίδες εκτόνωσης και τις συσκευές ελέγχου λειτουργίας
 - Ελαχιστοποιείτε τις ταλαντώσεις και το ωστικό κύμα στις μονάδες και τις σωληνώσεις