

SCHIEKUNDE

VOORDRACHT

WATERONTZOUTING, IN HET BIJZONDER MET BEHULP VAN
 HYPERFILTRATIE (= „OMGEKEERDE OSMOSE”)

DOOR

J. TH. G. OVERBEEK

Op veel plaatsen ter wereld is er niet voldoende zoet water om in de behoefte aan drinkwater, industriewater en landbouwwater te voorzien. Soms wordt hieraan tegemoet gekomen door transport van zoet water over grote afstanden (per tanker, tankauto, buisleiding of open kanaal), maar reeds bij afstanden van enige 10-tallen kilometers gaan de transportkosten een belangrijk deel van de kostprijs uitmaken. In zulke gevallen kan ontzouting van zeewater of brakwater een goedkopere oplossing bieden.

Enkele getallen mogen een indruk van de omvang van het probleem geven (Tabel 1).

TABEL 1
Zoetwaterverbruik

	Per persoon per dag	Totaal per dag (3×10^9 personen)
Eten en drinken	2 l	6 miljoen m ³
Huishoudelijk gebruik	50–500 l	150 à 1500 milj. m ³
Agrarisch	10 m ³	3×10^{10} m ³
<i>Zoetwaterproduktie</i>		
Gemidd. regenval op land	100 m ³	3×10^{11} m ³
Ontzouting (1966)		>200.000 m ³
Ontzout. Install. Koeweit (destillatie) .		20.000 m ³
Ontzout. Install. Curaçao (destillatie) . .		13.000 m ³
Ontzout. Install. Koeweit (elektrodialyse)		1.000 m ³
Ontzout. Install. Eilat (uitvriezen) . . .		1.000 m ³
Proef Install. Californië (hyperfiltratie) .		2–20 m ³
Verwacht 1970–75 U.S.A. (hyperfiltratie)		4.000 m ³
Verwacht 1980 U.S.A. (hyperfiltratie) .		4×10^6 m ³ (à f 0.20 per m ³)

Ontzoutingsmethoden lopen sterk uiteen in technische en economische mogelijkheden.

De oudste en nog steeds meest gebruikte methode is die der *destillatie*, waarbij men in één trap uit zeewater (of ander zoutrijk water), praktisch zoutloos water bereidt. Ondanks het vele onderzoek dat ook voor andere

toepassingen over destillatie gedaan is en ondanks het toepassen van warmte-uitwisseling in tegenstroom blijft destillatie een tamelijk onvoor- delig procédé, omdat men voor het destilleren de verdampingswarmte van water (540 cal/gram) moet opbrengen en deze bij het condenseren wel weer terugkrijgt, maar bij een temperatuur die niet hoog genoeg is om de volgende portie water aan de kook te krijgen. Een nog niet lang geleden voorgestelde variant, de destillatie met drukvariatie, die nog in het experimenteerstadium is zou in dit opzicht veel gunstiger zijn. Hierbij wordt de stoom door mechanisch samenpersen oververhit en dan bij die hogere temperatuur tot condensatie gebracht, waardoor de condensatie- warmte nu wél gebruikt kan worden om de volgende portie water te verdampen.

Daar het ijs dat uit zoutwater uitvriest geen zout bevat kan door *ontdooien van ijs* zoet water bereid worden. Er is zelfs overwogen om ijsbergen *) uit Alaska naar de Californische kust te slepen en daar het smeltwater te gebruiken, maar dit denkbeeld is nog niet in de praktijk gebracht. Wel wordt op technische schaal zout water bevroren, het ijs vrij van zout gewassen en ontdooid en doordat de smeltwarmte van ijs (80 cal/gram) zoveel kleiner is dan de verdampingswarmte van water kan het uitvriezen iets goedkoper gebeuren dan de destillatie, maar het voordeel is niet groot.

In de laatste jaren zijn een aantal *membraan procédé's* in opkomst waarbij van de selectieve doorlating van bepaalde membranen gebruik gemaakt wordt om water en zout te scheiden.

Allereerst noem ik daarbij de *elektrodialyse* waarover zowel experimenteel (T.N.O.) als theoretisch (Staverman) in Nederland pionierswerk is gedaan. De meest gebruikelijke vorm van elektrodialyse is gebaseerd op het laten passeren van een gelijkstroom door een serie cellen die van elkaar ge- scheiden zijn door om de beurt een kationen- en een anionen-uitwisselings- membraan. Zie figuur 1.

Zulke membranen bestaan uit materiaal dat zich in ionen kan splitsen, waarbij de lading van één teken aan het membraanmateriaal gehecht blijft, maar de ionen van het andere teken vrij beweeglijk worden in het water dat de membraan door zwelling opneemt. In de cellen wordt dan om de andere het zout verwijderd, resp. opgehoopt. Aangezien het aantal kwh. nodig om water te ontzouten evenredig is met de hoeveelheid te verwijderen zout is de elektrodialyse aanmerkelijk voordeliger voor brak- waterontzouting dan voor ontzouten van zeewater.

Bij het andere membraan procédé, de „*hyperfiltratie*” of „*omgekeerde osmose*” wordt het water door een „*osmotische*” membraan geperst, d.w.z. door een membraan die de eigenschap heeft alleen het water door te laten, maar alle opgeloste stoffen, dus ook de zouten, tegen te houden.

*) Deze ijsbergen zijn, zoals Prof. Kuene in de discussie opmerkte niet uit zoutwater uitgevroren, maar van gletsjers afgebroken.

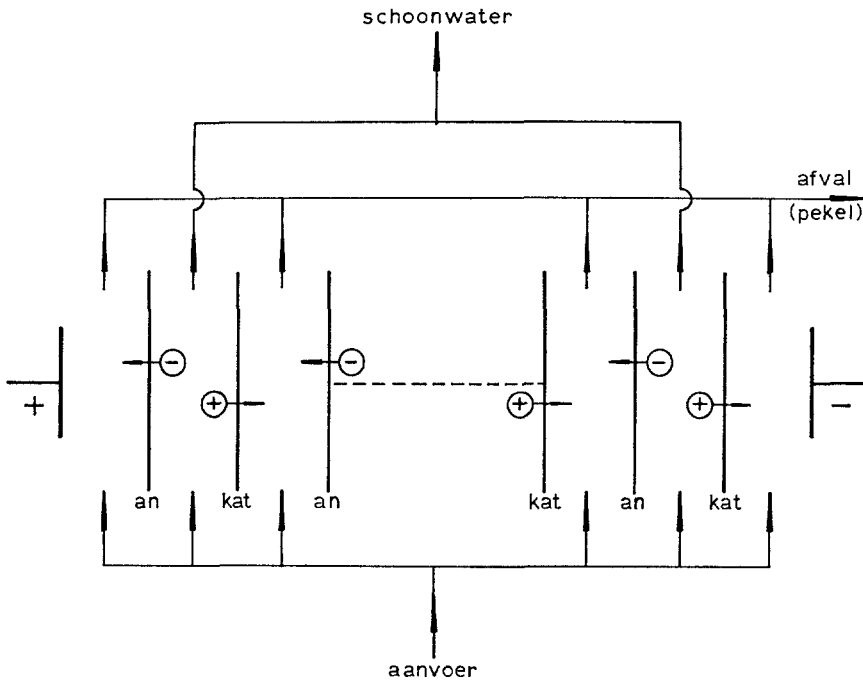


Fig. 1. Schematische voorstelling van de elektrodialyse

an = anionen-uitwisselingsmembraan, negatieve ionen beweeglijk
 kat = kationen-uitwisselingsmembraan, positieve ionen beweeglijk

Economisch lijkt dit procédé zeer aantrekkelijk want de enige arbeid die men verrichten moet is de gebruikte druk (Δp) maal het doorgeperste volume (V) en als men de persdruk slechts weinig groter kiest dan het minimaal nodige n.l. de osmotische druk ($\Delta\pi$) dan wordt de verrichte arbeid slechts iets meer dan $V \times \Delta\pi$ en goedkoper kan het niet zonder in conflict te komen met de tweede hoofdwet der thermodynamica. Bij nadere overweging bedenkt men dat ook alle andere ontzoutingsprocédés, mits verliesvrij bedreven, met dezelfde minimale arbeid kunnen volstaan. Voor zeewater (circa 0.5 mol NaCl + 0.05 mol MgSO₄ per liter) dat een osmotische waarde van ongeveer 25 atmosfeer heeft wordt de minimale arbeid

$$\frac{\text{Minimale arbeid}}{\text{volume eenheid}} = \Delta\pi_{\text{osm}} = 0.75 \text{ kWh/m}^3 \text{ zeewater.}$$

Tabel 2 laat zien dat alle praktijkprocédés nog ver boven de minimum prijs liggen, zowel door de energieverliezen als door de investering die er bij nodig is. Verder ziet men dat vooral bij de jonge processen in de komende 10 of 15 jaar aanzienlijke prijsreducties verwacht worden, gebaseerd op betere techniek en schaalvergroting.

De theorie der hyperfiltratie heeft enige interessante aspecten waar ik

TABEL 2

Benodigde energie en prijs voor waterontzouting(bij f 0.02 per kwh voor elektrische en f 0.007 per kwh voor thermische energie)

Methode	kwh/m ³		prijs per m ³	
	1964	1980	1964	1980
Thermodyn. min. (zeewater)	0.75	0.75	f 0.01 ⁵	f 0.01 ⁵
Destillatie (zeewater)	80	50	f 1.20	f 0.80
Destillatie met drukvariatie (zeewater)	16	9	f 0.80	f 0.50
Uitvriezen (zeewater)	16	9	f 0.80	f 0.50
Hyperfiltratie (zeewater)	13	8	f 1.70	f 0.20
Elektrodialyse (brakwater)	7	4	f 1.65	f 0.13

kort op in wil gaan. Ideale membranen, die zout helemaal niet doorlaten bestaan niet. Men moet dus met een waterstroom en een zoutstroom of beter met een waterstroom en een stroom van beide ionensoorten door de membraan rekening houden en aangezien de energiedissipatie (de „verliezen”) hierbij zo belangrijk zijn is de thermodynamica der irreversibele processen het aangewezen kader om de hyperfiltratie in te behandelen.

Bij de ontzouting van een NaCl-oplossing moet men drie onafhankelijke stromen beschouwen n.l. die van H₂O, Na⁺ en Cl⁻, of beter bij de praktijk aansluitend een volumestroom J_v , een zoutstroom J_s en een elektrische stroom I (verschil van de kationen en de anionenstroom). Deze stromen worden veroorzaakt door drie „krachten” n.l. het drukverschil Δp , het concentratieverschil Δc (of het daarmee overeenkomende osmotische drukverschil $\Delta \pi$) en het elektrische spanningsverschil E . De drie stromen en de drie krachten zijn door lineaire relaties met elkaar verbonden. De irreversibele thermodynamica leert dat van de 9 in principe mogelijke coëfficiënten er slechts 6 onafhankelijk van elkaar zijn. De zogenaamde fenomenologische vergelijkingen kunnen dan geschreven worden als (MAZUR en OVERBEEK, STAVERMAN, KEDEM en KATCHALSKY)

$$(1) \quad J_v = L_p \Delta p - \sigma L_p \Delta \pi - \frac{P_E L_p}{\kappa} I$$

$$(2) \quad J_s = (1 - \sigma) c_s J_v + \omega \Delta \pi + t I$$

$$(3) \quad I = -P_E J_v + \frac{t \kappa}{c_s} \Delta \pi + \kappa E$$

waarin E = spanningsverschil tussen twee Ag-AgCl elektroden aan weerszijden van de membraan, $L_p (= (J_v / \Delta p)_{\Delta \pi=0, I=0})$ = filtratiecoëfficiënt, σ = reflectie-coëfficiënt ($1 - \sigma$ is een maat voor de zoutlekage), ω = zoutpermeabiliteit, t = gemodificeerd transportgetal van het kation (vermenigvuldigen met de Faraday constante levert het normale transport-

getal), P_E = de elektro-osmotische druk-coëfficiënt en κ = het elektrisch geleidingsvermogen van de membraan.

Het heeft nu zin om die 6 parameters L_p , σ , P_E etc. uit membraan modellen te berekenen

a. omdat ze voor een gekozen model relaties met elkaar kunnen hebben en er dan minder dan 6 onafhankelijke parameters zijn.

b. Omdat de irreversibele thermodynamica slechts voor lineaire relaties tussen „stromen” en „krachten” geldt en bij waterontzouting b.v. een groot concentratieverval optreedt, waarbij men de membraan in oneindig dunne schijfjes kan splitsen voor elk waarvan de lineaire relaties gelden, en uit het model berekenen kan hoe de parameters van het concentratieverloop in het membraan afhangen.

Als eenvoudig model komt een ionenuitwisselingsmembraan in aanmerking met een vaste b.v. negatieve lading, dat positieve ionen aantrekt en negatieve afstoot. Indien men aanneemt dat geen andere dan elektro-statische krachten een rol spelen zijn slechts vier parameters onafhankelijk van elkaar en men kan dan de ionenverdeling in de membraan en de ontzouting eenvoudig berekenen (waarbij $I=0$ gesteld wordt).

Daarbij komt men tot de volgende conclusies

1. Het percentage ontzouting is des te hoger, naarmate de vaste lading groter en de zoutconcentratie in het aangevoerde water lager is (berust op Donnan-evenwicht).
2. Om te voorkomen dat zout diffusie (de term $\omega\Delta\pi$ uit (2)) de ontzouting bederft moet de druk Δp aanzienlijk hoger (b.v. 5 of 10 \times) dan de osmotische zijn.

TABEL 3

Waarden van $J_v l / \varepsilon D$ nodig om bepaalde ontzoutingen te bereiken (l = dikte van het membraan, ε = poreusiteit = gehalte aan zwelwater, D is diffusiecoëfficiënt van het kation in de membraan (gelijk aan die van het anion). De vaste lading van het membraan is 5 molair gesteld, betrokken op het zwelwater).

$C_{\text{voeding}} \rightarrow$		zeewater						
$C_{\text{produkt}} \downarrow$.5 M	0.2 M	0.1 M	0.05 M	0.02 M	0.01 M	0.005 M
drinkwater →	0.2 M	0.35	0	—	—	—	—	—
	0.1 M	∞	0.09	0	—	—	—	—
	0.05 M	onmogelijk	0.19	0.04	0	—	—	—
	0.02 M	„	0.8	0.11	0.025	0	—	—
	0.01 M	„	onmogelijk	0.26	0.05	0.008	0	—
	0.005 M	„	„	0.8	0.11	0.016	0.004	0
	0.002 M	„	„	onmogelijk	0.35	0.04	0.01	0.0025
	0.001 M	„	„	„	∞	0.09	0.02	0.005
	0.0005 M	„	„	„	onmogelijk	0.19	0.04	0.01
	0.0002 M	„	„	„	„	0.8	0.11	0.025
	0.0001 M	„	„	„	„	onmogelijk	0.26	0.05

3. Ook met de sterkste ionenuitwisselingsmembraan (vaste lading b.v. 5 mol/liter) laat zich zeewater niet in één trap ontzouten tot drinkbaar water. Maar met brakwater gaat het best, zoals Tabel 3 laat zien.
4. De mate van ontzouting wordt bepaald door het produkt van membraandikte en doorstroming en aangezien men de doorstromingsnelheid niet veel hoger dan 10^{-3} cm/sec mag kiezen (anders kan het vóór de membraan opgehoopte zout niet vlug genoeg weggespoeld worden) is er een minimum bruikbare membraandikte die van de orde van 10 μm blijkt te zijn.

Tenslotte nog een enkel woord over de praktijk. Er wordt veel onderzoek verricht over ionenuitwisselingsmembranen o.a. over thorium oxydegel en andere anorganische gelen, polyurethaan, combinaties van cellofaan met polyacrylaat of polystyreen sulfonzuur, polyvinylchloride met positieve aminogroepen, en sommige schijnen voor brakwaterontzouting veel belovend, maar voor zeewater is de beste tot nu toe bekende membraan celluloseacetaat dat volgens een door Loeb gevonden procédé van een dun, zeer ondoorlatend laagje voorzien is, dat waarschijnlijk door zijn lage dielektrische constante beide ionensoorten uitstoot en bovendien zulke nauwe poriën bevat dat watermoleculen er net doorheen kunnen maar (gehydrateerde) ionen niet.

Met dankbaarheid vermeld ik de vele stimulerende discussies over waterontzouting gedurende mijn verblijf in 1966/67 als gasthoogleraar in het Department of Chemical Engineering van het Massachusetts Institute of Technology te Cambridge, Mass.

LITERATUUR

- SPIEGLER, K. S., Principles of desalination, Academic Press, 1966.
 MERTEN, U., Desalination by reverse osmosis, M.I.T. Press, 1966.
 GROOT, S. R. DE, Thermodynamics of irreversible processes, Noord-Holl. Uitg. Mij., 1951.
 MAZUR, P. en J. TH. G. OVERBEEK, Rec. trav. chim. 70, 83 (1951).
 STAVERMAN, A. J., Trans. Faraday Soc. 48, 176 (1952).
 KEDEM, O. en A. KATCHALSKY, Trans. Faraday Soc. 59, 1918 (1963).
 LOEB, S. en S. SOURIRAJAN, Advan. Chem. Ser. 38, 117 (1963).

