

Rensning og genanvendelse af olieholdigt spildevand ved forward osmose med kontrol af fouling

Mette Bisgaard Mogensen

Projekt: Afgangsprøve for
diplomingeniør
– bachelor kemiteknologi

Titel: Rensning og genanvendelse
af olieholdigt spildevand ved
forward osmose med kontrol af fouling.

Projektperiode: 7. semester.
9. oktober 2013 til 10. januar 2014

Studerende:

Mette Bisgaard Mogensen

Vejleder:
Morten Lykkegaard Christensen

Oplagstal: 4

Sidetallet: 74

Afsluttet: 10. januar 2014

Synopsis:

Formålet med dette projekt er at undersøge hvorvidt forward osmose er egnet til at rense olieholdigt spildevand fra produktionen i Grundfos til en kvalitet der egner det til genanvendelse i produktionen. Derudover undersøges forskellige metoder til at reducere membranfouling. Metoderne testes ved eksperimentelle forsøg med forward osmose, hvor forskellige parametre ændres. Metoderne omfatter ændring af hydrauliske forhold, backwash samt kemisk rensning af membran. Kvaliteten af den fortyndede drawopløsning fra de forskellige forsøg analyseres. Ved modellering sammenlignes eksperimentelle data med teori. Resultaterne viser at kvaliteten af det rensede spildevand er høj, samt at membranfoulingen er minimal og ikke påvirker fluxen.

Abstract

1.1 billion People do not have access to clean water. Ground water is increasingly used as source to clean water. The problem is that the ground water resources are decreasing. The world's water consumptions are increasing because of economic growth, increasing population, climate changes and expansion of agriculture. In some areas the water consumptions are larger than the ground water resources, which result in drying out the ground water. Because of this global water problem, there is a focus on how to save and maintain the water resources. Treatment of waste water and reuse of water has become an important issue in saving the water resources.

Denmark has today 1000 treatment plants to handle all types of waste waters. One of the most difficult types to handle is industrial waste water, which varies a lot depending on industry. Many industries have their own plant, where the wastewater is treated before discharged into sewers, the pump company Grundfos is one of them. Grundfos wish to decrease their water consumptions and reduce the discharged waste water by reusing the waste water.

The purpose of this project is to investigate Forward Osmosis as a method to treat oily waste water from Grundfos' treatment plan to a quality useful for reuse of the water and also to test different methods to control membrane fouling. Forward Osmosis is a membrane technology with the advantaged in low energy consumptions. The driving force for the process is a difference in osmotic pressure between two solutions. A so called draw solution is used to "draw" water through the membrane. A disadvantaged of this method is in order to reuse the water, an extraction of the permeate from the draw solution is necessary.

Experimental treatment of oily waste water with Forward Osmosis is tested on at small setup, with a flat sheet membrane. Methods to control fouling; increased crossflow, osmotic back wash and chemical cleaning of membrane is tested and compared to a standard experiment. Afterwards the permeate-diluted draw solution is analyses to evaluate the quality of the treated waste water. Flux data are compared with theory by modelling.

Results show that the Forward Osmosis membrane used is very effective in terms of high rejection of impurities and salt and very low tendency of fouling. Fouling is minimal in all experiments and therefore is the effect of the methods to control fouling minimal or not present. The high rejection makes Forward osmosis a promising method for treatment of oily waste water for reuse. With a further extraction of the water from the draw solution with Reverse Osmosis the water quality will be even higher and it is possible to reconcentrate the draw solution for reuse.

Forord

Dette projekt er udarbejdet af Mette Bisgaard Mogensen kemiteknologistuderende på Aalborg Universitet som afgangsprøve på 7. semester for diplomingeniøruddannelsen i kemiteknologi.

Projektet er udført i samarbejde med Grundfos Holdnings A/S udviklingsafdeling.

I den forbindelse vil jeg gerne takke

- *Victor Augusto Yangail Quintanilla*
- *Stine Kusk Thomsen*
- *Laboranter i kemisk analyselaboratorie*

for deres hjælp og vejledning under projektforsøget.

I det følgende er producenten for forward osmose membranen anvendt ikke oplyst pga. fortrolig aftale mellem Grundfos og producenten.

Indholdsfortegnelse

1.0 Problemanalyse	11
1.1 Industrispildevand	12
1.2 Renseanlæg på Grundfos	13
1.3 Membranteknologi	16
2.0 Problemformulering	19
3.0 Teori	21
3.1 Membranprocesser	21
3.2 Kemisk potentiale	22
3.3 Solution-diffusion modellen	23
3.4 Osmotisk tryk	24
3.5 Forward osmose	25
3.6 Koncentrationspolarisering	28
3.7 Fouling	31
3.8 Modellering	34
4.0 Eksperimentel procedure	41
4.1 Forsøgsoversigt	41
4.3 Vandkvalitetsanalyser	47
5.0 Resultater	51
5.1 Forward osmose forsøg	51
5.2 Kvalitetsanalyser	58
5.3 Modellering	60
6.0 Diskussion	63
6.1 Effektiviteten af forward osmose	63
6.2 Videre arbejde	66
7.0 Konklusion	69
8.0 Litteraturliste	71
9.0 Bilag	73

1.0 Problemanalyse

Tilgang til rent vand er globalt fordelt meget ujævnt og denne tilgang er ikke en selvfølge. 1,1 mia. mennesker har ikke adgang til rent vand og endnu flere lever uden sanitære forhold, der resulterer i sundhedsmæssige problemer pga. sygdomsspredning. Det er hovedsagligt små børn der er ofre for konsekvenserne ved ikke at have rent vand (FN forbundet, 2013).

Grundvand anvendes i stigende grad som rent vands kilde, men problemet er at grundvandsressourcerne er faldende. Økonomisk udvikling, stigende befolkningstal, klimaændringer og udvidelsen af landbrug øger forbruget af rent vand (Wada & van Beek, 2010). I tørkeområder forbruges mere grundvand end der produceres. Dette leder til udtørring af grundvandsressourcerne (GEUS, Grundvand i resten af verden). Trods det at jorden er dækket af 75 % vand (Christiansen, 2013) udgør grundvandsressourcerne kun 0,61 % af de totale vandkilder. Hovedmængden af jordens vand er havvand der udgør 97 % (Amjad, 2010).

I Danmark er grundvandsressourcerne næsten halveret siden 1992 fra 1,8 mia. m³ pr år til 1,0 mia. m³ pr år i 2003 (Miljøstyrelsen, 2007). I 1980'erne var vandforbruget højt i Danmark omkring 1,2 mia. m³ pr år. Kampagner omkring grundvand og forurening samt højere afgifter har nedsat forbruget væsentligt (GEUS, 2010). Det årlige forbrug har de seneste år ligget omkring 0,65 m³ pr år, hvilket betyder at ressourcerne på landsplan er tilstrækkelig til at dække forbruget. Dog kan forbruget i tætbefolkede områder overskride den lokale tilgængelige grundvandsressource og i tørre sommerperioder kan megen kunstvanding give lokale problemer. Det kan derfor blive nødvendigt i fremtiden at fordele grundvandsressourcerne på landsplan (Miljøstyrelsen, 2007).

Ifølge Miljøministeriet vil det globale behov for rent vand overstige de bæredygtige ressourcer med 40 % i 2030, hvilket betyder at der skal ske en ændring i vandeffektiviteten hvis ikke der i fremtiden skal blive kamp om rent vand (Miljøstyrelsen). Som følge heraf er industriens vandforbrug i fokus. Industriens vandforbrug udgør på verdensplan 20 % (DWF).

Danmark der har international ekspertise i bæredygtige vandløsninger kan være frontløber for andre lande (Miljøstyrelsen). Dels skal der mere fokus på industriens vandforbrug og dels skal der fokus på udnyttelsen af spildevandet hvor evt. genanvendelse er en mulighed (Miljøstyrelsen).

En anden vigtig parameter for rent vands ressourcerne er forurening (GEUS). I udviklingslande udledes 70 % af det industrielle spildevand ubehandlet hvilket medfører forurening af vandressourcerne (UN water, 2013).

Danmark har siden starten af 1900 tallet haft fokus på rensning af spildevand. Lovgivningen har haft stor indflydelse på spildevandsrensningen, der er blevet mere effektiv til fjernelse af uønskede stoffer (Winther, Henze, Linde, & Jensen, 1998). Danmark har i dag 1000 rensesanlæg, der sørger for rensning af spildevand fra hushold og industri (Naturstyrelsen, 2013). Efter endt rensning ledes vandet ud i recipienter. Vandmiljøplanen skal sikre beskyttelse af vandmiljøet ved at stille krav til udledningen af spildevandet.

1.1 Industrispildevand

Industrispildevand er på mange punkter forskellig fra husholdningsspildevand, idet det kan variere meget i mængde, stofindhold, giftighed og temperatur. Dette betyder der skal tages særlige forholdsregler i håndteringen af industrispildevand. Det er svært at generalisere håndteringen af industrispildevand, da det varierer meget fra branche til branche. Pga. stigende afgifter for aflevering af spildevand vælger flere og flere virksomheder selv at varetage spildevandsrensningen internt på virksomheden, der samtidig giver mulighed for genanvendelse af spildevandet. Rensningsteknologier der anvendes på virksomhederne er de samme der anvendes på de kommunale rensesanlæg, der både består af fysiske, kemiske og biologiske processer (Winther, Henze, Linde, & Jensen, 1998). Som ved udledning til recipienter skal industrispildevandet også overholde krav før udledning til kommunale rensesanlæg. Dette er for dels at beskytte afløbssystemerne, rensenanlægget og vandområderne. Ved tilslutningstilladelse skal der tages højde for belastningen af afløb,

kloaksystemer og pumper. Dette omfatter blandt andet spildevandets korrosions egenskaber og hydraulisk belastning. Af hensyn til renseanlægget skal der tages stilling til spildevandets påvirkning af den biologiske omdannelse, samt den videre anvendelse af slammet. Desuden skal der tages hensyn til indholdet af giftstoffer, der ikke kan fjernes på rensningsanlægget og derved forurener vandområderne (Miljøstyrelsen, 2006).

1.2 Renseanlæg på Grundfos

I 2002 fik Grundfos tilladelse til at separere afløbssystemet i sanitært og processpildevand. Sanitært spildevand ledes i kloakken og videre til Bjerringbro renseanlæg.

Processpildevandet føres til Grundfos' decentrale renseanlæg, der varetager forrensning før spildevandet kan ledes ud i kloakken. Processpildevandet stammer fra flere forskellige processer i produktionen af pumper, dette omfatter bl.a. afvaskning af køle/smøre væsker på pumpedelev, nedkøling af emner efter aluminiumstøbning, overfladebehandling af maling af emner og forurenede overfladevand fra containerplads (Brun, 2013). Pga. de forskellige kilder er variationen af processpildevandet stor. Dette udlignes dog delvist idet processpildevandet opsamles i tre lagertanke på 150 m³ før rensningen. Grundfos' renseanlæg er dimensioneret til at håndtere 10 m³/time og den normale drift ligger på ca. 6 m³/time. Anlægget er i konstant drift hele året rundt medmindre der er driftstop (Brun, 2013). Rensningen består både af en mekanisk, biologisk og kemisk proces.

Fra lagertankene ledes spildevandet til en flotationstank, dernæst videre til et biofilter inden spildevandet tilslut ledes til endnu en flotationstank og båndfilter, hvor der tilsættes koagulent, flokkulent og pH regulerende middel. Slam og flokkulerede materiale opsamles og ledes til slamtank.

Flotation bruges som en mekanisk rensning af spildevandet til at fjerne sand, olie og fedt (Brun, 2013). Ved flotation bruges luftbobler til at adskille små partikler (20 µm helt op til 1 mm), der svært befugtes, fra spildevandet. Partiklerne hæfter sig på luftboblerne, der bærer

denne til overfladens skumlag, hvor partiklerne fastholdes (Clement, 2009). Derefter kan skumlaget fjernes fra spildevandet.

Ved den biologiske rensning af spildevandet sker en omsætning af organiske stoffer, der hydrolyseres og medfører slamproduktion. Omsætningsprocessen holdes aerobt ved luftning af spildevandet. Efter rensning i biofilter sendes processpildevandet videre til endnu en flotationstank, hvor det er muligt at tilsætte flokkulent og koagulent, samt regulere pH til at opnå en effektiv flokkulering (Brun, 2013). Flokkuleringsmiddel tilsættes i form af polyacrylamid og pH reguleres ved at tilsætte NaOH. Flokkulering og koagulering kan beskrives under et som aggregering af partikler. Ved koagulering destabiliseres partikler med koagulant som ved Brownske bevægelser kan føre til små aggregater (Gregory) (Parsons & Jefferson, 2006). Ved flokkulering tilsættes polymer der ved "brobindinger" mellem partikler og polymer danner flokke (Gregory), der efterfølgende fjernes med skraber og båndfilter. Ved "brobinding" adsorberer lange polymerer sig til partiklerne (Gregory).

1.2.1 Tilslutningskrav

Tilledning af det rensede spildevand til Bjerringbro Renseanlæg er underlagt en række grænseværdier for hvad der maksimalt må udledes. Ved tilslutning skal der tages hensyn til kloaksystemet, renseanlægget, hvor spildevandet ledes til, samt vandområderne, der modtager vandet efterfølgende. Desuden skal der tages hensyn til virksomhedens mulighed for reducere af uønskede stoffer ved intern rensning (Miljøstyrelsen, 2006). Grundfos har ved etablering af intern rensning af processpildevand fået tilslutningstilladelse af Viborg kommune. Denne er revideret juli 2013 med nye udledningskrav. Grundfos har fået Miljøstyrelsens krav som grænseværdier for udledning af hhv. metaller, pH, suspenderet stof samt fedt og olie, der ifølge tilslutningstilladelsen er som angivet i Tabel 1.

Tabel 1: Udledningsgrænseværdier

Parametre	Grænseværdi
pH	6,5-9
Mineralsk olie	20 mg/l
Olie og fedt	50 mg/l
Suspenderet stof	500mg/l
Bundfældeligt stof	50 mg/l
Bly	0,1 mg/l
Krom	0,3 mg/l
Kobber	0,1 mg/l
Nikkel	0,025 mg/l
Kviksølv	0,003 mg/l
Zink	3 mg/l
Cadmium	0,003 mg/l

Analyseresultaterne fra 2012 af spildevandet viste at Grundfos overholder grænseværdierne for metaller, pH, suspenderet og bundfældeligt stof og mineralsk olie med undtagelse af fedt og olie, hvor årsgennemsnittet var 97 mg/l (Brun, 2013). Dette nødvendiggør ændringer i rensningsprocessen, hvilket den allerede igangsatte udvidelse af rensningsanlægget gerne skulle forbedre.

Grundfos har som bæredygtig virksomhed sat sig et mål for at reducere vandforbruget. Målsætningen er at reducere vandforbruget med 50 % i forhold til forbruget i 2008. Denne målsætning er sat med henblik på Grundfos værdier, den skærpede vandressource, forurening og økonomi (Grundfos, 2012). Ved et lavere vandforbrug spares der på vandressourcerne, der samtidig kræver mindre håndtering af spildevand og mindre forurening. Økonomisk spares både i forbrug og udledningsafgifter. Der er derfor rettet fokus på vandforbruget både produktionsmæssigt og sanitært. Grundfos har de seneste år haft fokus på genanvendelse af processpildevand i produktionen (Brun, 2013) og flere

projekter har været involveret i udviklingen af nye metoder til rensning af processpildevandet med henblik på genanvendelse.

1.3 Membranteknologi

Udviklingen og den stigende anvendelse af membranteknologi skyldes dels, stigende efterspørgsels på vand, der kræver udnyttelse af vandressourcer med lavere kvalitet, markeds kræfter, der vokser med at kommuner søger ekspertise af private virksomheder til behandling af vand samt stigende lovgivningsmæssig pres på bedre behandling og rensning af drikkevand og spildevand (Mallevalle, 1996).

Allerede i 1960 var membranteknologien udviklet men anvendelsen var knap pga. problemer ved teknologien. Membranprocesserne var grundet høje priser, lav effektivitet og upålidelighed ikke attraktive. De sidste 40 år har udviklingen gjort at anvendelsen af membranteknologi i separationsprocesser i dag er almindeligt. I 1990'erne skete en udvikling i mikrofiltrering og ultrafiltrering til rensning af kommunale vandressourcer (Baker, 2012).

Membranteknologien har i forhold til andre separationsprocesser flere fordele bl.a. kontinuert anvendelse, lavt energiforbrug og kombinations muligheder med andre processer (Mulder, 1996). Mikrofiltrering, ultrafiltrering, elektrodialyse og omvendt osmose er i dag etablerede teknologier, der anvendes til flere formål. Udover de nævnte etablerede teknologier er stadig flere under udvikling (Baker, 2012). Brugen af membranteknologi er pga. høje udgifter mest begrænset i det omfang, hvor spildevandet eller dets indhold renses med henblik på genanvendelse (Mallevalle, 1996).

De seneste år er der sket en stigende interesse indenfor anvendelsen af forward osmose til forskellige processer, heriblandt rensning af spildevand. Forward osmose har i forhold til andre membranteknologier potentielle fordele ved anvendelsen. Det lave hydrauliske tryk, der benyttes ved forward osmose resulterer i mindre energiforbrug, lav tendens til fouling, nem fjernelse af fouling og høj vandindvinding og tilbageholdelse af stoffer (Zaho et al., 2011) (Cath et al., 2006).

1.3.1 Forward osmose

Fordelene ved det lave hydrauliske tryk og den høje tilbageholdelse af stoffer ved brugen af forward osmose (FO) har gjort metoden attraktiv til mange anvendelser. FO anvendes i dag til behandling af vand, i fødevarerindustrien, generering af energi og til afsaltning (Cath et al., 2006) (Zaho et al., 2011).

Ved forward osmose drives processen af forskel i osmotisk tryk henover en membran (Cath et al., 2006). Osmotisk tryk som drivende kraft er i forhold til mange andre membraneteknologier anderledes end fx ultrafiltrering og omvendt osmose, hvor der påsættes hydraulisk tryk som drivende kraft for massetransporten. Ved FO er energiforbruget til processen lavt da der påsættes lavt eller intet hydraulisk tryk. Trods de mange fordele har FO også ulemper. Ved FO processen transporteres vand fra en opløsning med lavt kemisk potentiale til en opløsning med højere kemisk potentiale gennem en membran, der tilbageholder de fleste stoffer men tillader passage af vand (Cath et al., 2006). Transporten sker pga. forskel i koncentration af de to væsker. For at skabe denne koncentrationsforskel og derved det osmotiske tryk anvendes en såkaldt drawopløsning med højere osmotisk tryk end fødestrømmen, der ved processen fortyndes af permeatet. En af udfordringerne ved FO er behandlingen af den fortyndede drawopløsning. Permeatet er således en del af drawopløsningen, der kræver en regenerering for at udvinde det rensede vand. Det lave energiforbrug ved FO kan derfor kun bevares, hvis der udvikles økonomiske rentable drawopløsninger og metoder til at udvinde permeatet fra denne (Zaho et al., 2011). Det er vigtigt at tage i betragtning hvorvidt stofferne i drawopløsningen diffunderer gennem membranen idet dette påvirker den drivende kraft.

Ved nogle formål anvendes drawopløsningen direkte og kræver derfor ikke en yderligere behandling af drawopløsningen. Dette gælder fx "Hydration Bags" der er udviklet til militær og nødhjælps brug, hvor specialudviklede poser lavet af membranmateriale anvendes til at fremskaffe rent drikkevand fra overfladevand i områder, hvor drikkevand ikke er til rådighed. Poserne indeholder en spiselig drawopløsning bestående af sukkere eller mineraler, der placeres i overfladevand eller lignende, hvorved vand diffunderer ind i posen og fortynder drawopløsningen, der efterfølgende kan nydes som en læskedrik (Cath et al., 2006).

Udover valg af drawopløsning udgør membranfouling og koncentrationspolarisering også store udfordringer (Zaho et al., 2011). Den hidtidige udvikling indenfor membranteknologien har haft fokus på fouling i trykdrevne processer, derfor er der ikke fuldtudviklede metoder til kontrol af fouling og membranrengøring indenfor FO (Mi & Elimelench, 2009).

2.0 Problemformulering

Efterspørgslen på rent vand stiger i takt med den stigende udvikling og population. I udviklingslandene lever mange uden adgang til rent drikkevand. Forsyningen fra grundvandet svinder pga. udtørring af ressourcerne. I fremtiden vil efterspørgslen overskride ressourcemængden betydeligt, hvorfor det er nødvendigt at udvikle teknologier, der sikrer bedre udnyttelse og bevarelse af ressourcerne. Forurening er en af udfordringerne ved at bevare vandressourcerne. Derfor er der i stigende grad fokus forureningskilder her i blandt spildevand samt rensning heraf.

Dette projekt er udarbejdet i samarbejde med Grundfos og er led i et større projekt med fokus på genanvendelsen af processpildevandet i produktionen. Skærpede vandressourcer, udledningskrav, og stigende afgifter har medført at genanvendelsen af spildevand er blevet mere attraktivt. Grundfos ønsker derfor at reducere deres vandforbrug og derved udledningen af spildevand.

Som led i udviklingen af genanvendelsesmetoder for processpildevandet fra Grundfos undersøges effektiviteten af rensning med forward osmose af olieholdigt forbehandlet processpildevand fra Grundfos' eget decentrale renseanlæg.

Potentialet i brug af forward osmose som renseteknologi er stor såfremt fouling kan kontrolleres. Formålet med dette projekt er at undersøge forskellige metoder til at forhindre og reducere membranfouling ved rensning af olieholdigt spildevand.

3.0 Teori

3.1 Membranprocesser

Fælles for alle membranprocesser er at separationen sker via en semipermeabel membran. Transporten gennem membranen opstår hvis der er en drivende kraft henover membranen. I de fleste processer anvendes tryk eller koncentrationsforskelle henover membranen som drivende kraft. I membranprocesser separeres en fødestrøm i to strømme, permeat og retentat. Permeatet er strømmen der drives gennem membranen og retentatet er den koncentrerede fødestrøm der ledes forbi membranen. Ved nogle membranprocesser ledes retentatet tilbage til fødestrømmen, der som følge af separation af vand løbende vil blive opkoncentreret. Permeatet betegnes oftest som produktet i processer, hvor der ønskes en oprensning af fødestrømmen. I tilfælde hvor der ønskes en opkoncentrering af fødestrømmen angives retentatet som produkt (Mulder, 1996).

3.1.1 Membraner og membrantransport

Membranstrukturen er afgørende for effektiviteten af separationen. Effektiviteten af en given membran beskrives ved to parametre *selektivitet* og *flow* (Mulder, 1996). Flowet beskriver hastigheden hvormed separationen sker, dvs. volumen der trænger gennem membranen. Selektiviteten beskrives oftest som retentionen af opløst stof i forbindelse med separation af opløsninger. Retentionen er givet ved $R = 1 - \frac{C_P}{C_F}$, hvor C_P er koncentration i permeatet og C_F er koncentration i fødestrøm (Baker, 2012) (Mulder, 1996). Jo højere tilbageholdelse des lavere koncentration af stof i permeatet.

Det mest anvendte membranmateriale er organiske polymer, dog er der i de seneste år blevet fokus på andre materialer som keramik og metal (Baker, 2012). Udformningen af membraner har stor betydning for anvendelsen. Der skelnes mellem to typer af membraner; porøse og kompakte membraner, der ydermere kan opdeles i symmetriske og anisotropiske.

Til omvendt og forward osmose anvendes kompakte membraner, oftest med anisotropisk opbygning, hvor der øverst er en tynd film af kompakt materiale supportet af en porøs

struktur. Kompakte membraner er ikke porøse membraner bestående af en kompakt film, hvor transporten af permeat sker ved diffusion drevet af tryk eller koncentration.

Separationen af forskellige komponenter er afhængig af opløseligheden og diffusionsevnen i membranmaterialet. Dette betyder at molekyler af samme størrelse kan separeres hvis deres opløselighedsegenskaber er forskellige (Baker, 2012).

Transport gennem en membran sker når en drivende kraft indvirker på komponenterne i systemet, der udgøres af en kemisk potentialeforskel (Mulder, 1996). Den mest anvendte gradient er forskel i kemisk potentiale der udgøres af en tryk- eller koncentrationsgradient. Transporten gennem kompakte membraner kan beskrives af solution-diffusion modellen, hvor det antages at trykket i membranen er uniform og at den kemiske potentialegradient udgøres af en forskel i koncentration (Baker, 2012).

3.2 Kemisk potentiale

Fælles for de to modeller er at fluxen J_i af en given komponent i er afhængig af forskellen i dens kemiske potentiale, hvilket generelt kan beskrives ved ligning (1)

$$J_i = -L_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (1)$$

hvor $\frac{d\mu_i}{dx}$ er den kemiske potentiale gradient til komponent i og $-L_i$ er proportionalitets koefficient (Baker, 2012). Begrænses den drivende kraft til at være gradient i koncentrations og tryk forskel kan den kemiske potentiale gradient skrives som følgende (2)

$$d\mu_i = RT d \ln(\gamma_i n_i) + v_i dp \quad (2)$$

hvor n_i er molfraktionen af komponent i , γ_i er aktivitetskoefficient, der forbinder molfraktionen med aktivitet og v_i er molarvolumet af komponent i (Baker, 2012). For inkompressible faser som væske og fast stof kan potentiale gradienten integreres over koncentration og tryk da volumen ikke ændrer sig med trykket. Dette resulterer i ligning (3)

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln(\gamma_i n_i) + v_i(p - p_i^o) \quad (3)$$

μ_i^o er det kemiske potentiale af rent i ved reference trykket p_i^o (Baker, 2012). Ved at definere reference trykket p_i^o som mætningsdamptrykket $p_{i,sat}$ fås følgende udtryk (4) (Baker, 2012).

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln(\gamma_i n_i) + v_i(p - p_{i_{sat}}) \quad (4)$$

3.3 Solution-diffusion modellen

I solution-diffusion modellen, der benyttes til at beskrive transport i kompakte membraner, er trykket i membranen konstant og den kemiske potentiale gradient er udtrykt ved en gradient i aktivitet, der også kan udtrykkes som en forskel i koncentration (Baker, 2012).

Fluxen kan derved udtrykkes som (5)

$$J_i = -\frac{RTL_i}{c_i} \cdot \frac{dc_i}{dx} \quad (5)$$

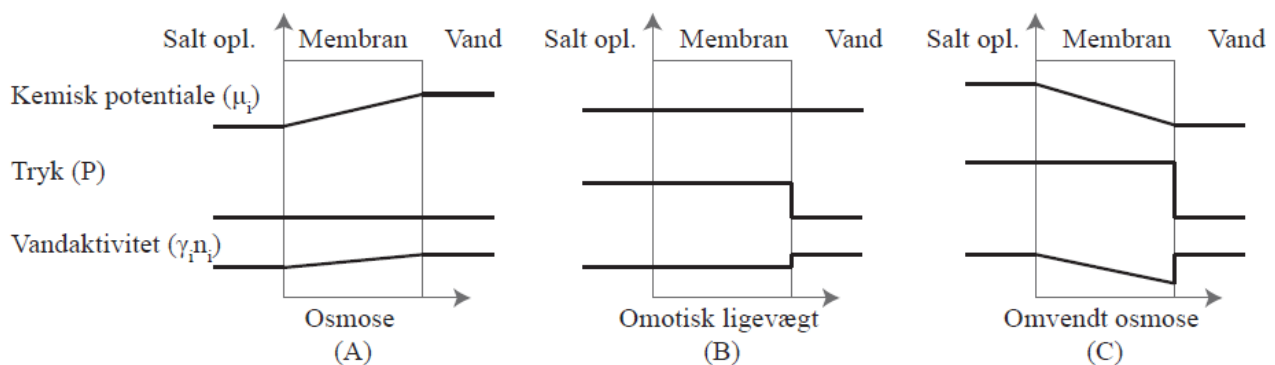
ved at kombinere ligning (1) og (2) (Baker, 2012). Ligning (5) er af samme formel som Fick's lov, hvor $\frac{RTL_i}{c_i}$ betegnes som diffusionskoefficienten D_i . Ligning (5) bliver da følgende (6)

$$J_i = -D_i \cdot \frac{dc_i}{dx} \quad (6)$$

Integreres dette over membrantykkelsen l fås ligning (7)

$$J_i = \frac{D_i(C_{i_{0(m)}} - C_{i_{l(m)}})}{l} \quad (7)$$

hvor $C_{i_{0(m)}}$ er koncentrationen af komponent i ved membranoverfladen på fødestrømssiden og $C_{i_{l(m)}}$ er koncentrationen ved membranoverfladen på permeatsiden af membranen (Baker, 2012). Solution- diffusion modellen kan forklares ved illustration som vist på Figur 1, hvor kemisk potentiale, tryk og aktivitet af opløsningsmiddel ændrer sig i og udenfor membranen i følgende osmotiske situationer: A) Osmose, B) Osmotisk ligevægt og C) omvendt osmose.



Figur 1: Solutions-diffusionsmodellen i FO (A), osmotisk ligevægt (B) og RO (C), modificeret fra (Baker, 2012)

Figur 1 illustrer separationen af en saltopløsning fra rent vand adskilt af en semipermeabel membran, der antages at være meget selektiv overfor saltet, hvorfor det antages at koncentrationen af salt i membranen er lavt.

Ved simpel osmose eller forward osmose (Figur 1 A) er trykket i membranen konstant, da der ikke er anvendt tryk til at drive processen. Det kemiske potentiale samt aktiviteten af opløsningsmidlet dvs. vandet falder fra rent vand siden mod saltopløsningen, hvorfor fluxen går mod rent vands siden til saltopløsningen, da diffusionen sker ned af den kemiske potentialegradient (Baker, 2012).

Ved osmotisk ligevægt (Figur 1 B) er anvendt et passende tryk til at udligne den osmotiske trykforskel, således at trykforskellen er lig den osmotiske trykforskel $\Delta p = \Delta \pi$. Dette betyder at fluxen er nul (Baker, 2012). I sidste tilfælde (Figur 1 C) anvendes et tryk større end den osmotiske trykforskel hvorved fluxen vendes derved omvendt osmose. Her anvendes et tryk på saltsiden hvilket skaber en kemisk potentialegradient fra saltsiden til rent vandssiden, hvorfor fluxen går fra venstre mod højre (Baker, 2012).

3.4 Osmotisk tryk

Osmotisk tryk er defineret som det tryk, der skal anvendes på en opløsning, adskilt fra rent opløsningsmiddel af en semipermeabel membran, til at forhindre transport af opløsningsmiddel til opløsningen (Janáček & Sigler, 1996). For at opnå denne ligevægt kræves at det kemiske potentiale af vand på hver side af membranen er ens, hvilket kan udtrykkes ved ligning (8) og (9)

$$\mu_w = \mu_w \quad (8)$$

$$\mu_0 + RT \ln(a_w) + v_i p = \mu_0 + RT \ln(a_w) + v_i p \quad (9)$$

hvor a_w er aktiviteten af vand parallel til aktiviteten af komponent i, $a_w = \gamma_i n_i$ beskrevet i ligning (2) og μ_0 og μ_0 er standard kemiske potentiale af vand, der kan antages for at være ens (Janáček & Sigler, 1996). Ved rent vand på den ene side af membranen og en opløsning på den anden, vil aktiviteten på rent vand siden af membranen være $a_w = 1$, da

$$a_w = \frac{P_{opløsning}}{P_{vand}} \quad (10)$$

hvor P er vandets partielle damptryk for hhv. opløsning og rent vand, hvilket fører til $\ln(a_w) = 0$ og derved fås ligning (11)

$$\pi = (p'' - p') = -\frac{RT}{v_i} \cdot \ln a_w \quad (11)$$

hvor π er defineret som $p'' - p'$ (Janáček & Sigler, 1996). Dette udtryk kan i midlertidig for ideale opløsninger også udtrykkes i form af Van't Hoff ligningen (12)

$$\pi = iRTc_s \quad (12)$$

Hvor c_s er koncentrationen af tilbageholdt stof og i er ionfaktor, der angiver antallet af ioner i det dissocierede salt (Janáček & Sigler, 1996) (Clement, 2009). Van't Hoff ligningen er kun gældende for ideale interaktioner da relationen kun tager højde for koncentrationen af komponenterne og ikke den kemiske sammensætning. Desuden gælder relationen kun for fortyndede opløsninger af salte men ikke for koncentrationer lavere end koncentrationer svarende til havvand (Wolfe, 2011).

3.5 Forward osmose

Forward osmose (FO) er i modsætning til andre membranprocesser som mikro, ultrafiltrering og omvendt osmose ikke drevet af hydraulisk tryk men derimod en forskel i osmotisk tryk mellem to opløsninger. Den generelle ligning for flux i FO, omvendt osmose (RO) og trykhæmmet osmose (PRO) kan simpel udtrykkes som ligning (13)

$$J_i = A(\Delta P - \Delta\pi) \quad (13)$$

hvor A er vand permeabilitetskoefficienten af membranen, $\Delta\pi$ den osmotiske trykforskel henover membranen og ΔP den hydrauliske trykforskel (Zaho et al., 2011).

Ligning (13) kan udledes af Ficks lov ved at erstatte koncentrationerne $C_{i_{0(m)}}$ og $C_{i_{l(m)}}$ i membranoverfladen med udtryk afhængig af koncentrationer udenfor membranoverfladen C_{i_0} og C_{i_l} . På fødestrømssiden er trykket lig med trykket inde i membranen $\mu_{i_0} = \mu_{i_{0(m)}}$, der ud fra ligning (3) leder til ligning (14)

$$C_{i_{0(m)}} = K_i \cdot C_{i_0} \quad (14)$$

, hvor $C_i = M_i \rho n_i$ ¹ og $K_i = \frac{\gamma_{i0} \rho_m}{\gamma_{i(m)} \rho_0}$ (Baker, 2012). På permeatsiden ændres trykket fra P_0 i membranen til P_l i permeatopløsningen. Udledes $\mu_{i_l} = \mu_{i_{l(m)}}$ fra ligning (3) fås udtrykket (15)

$$\ln(\gamma_{i_l} n_{i_l}) = \ln(\gamma_{i_{l(m)}} n_{i_{l(m)}}) + \frac{v_i(P_0 - P_l)}{RT} \quad (15)$$

Med udtrykket for C_i og K_i kan koncentrationen på permeatsiden beregnes med ligning (16)

$$C_{i_{l(m)}} = K_i C_{i_l} e^{\frac{-v_i(P_0 - P_l)}{RT}} \quad (16)$$

Nu indsættes ligning (14) og (16) ind i Ficks lov (7) hvorved ligning (17) opnås.

$$J_i = \frac{D_i K_i}{l} \left[C_{i_0} - C_{i_l} e^{\frac{-v_i(P_0 - P_l)}{RT}} \right] \quad (17)$$

Ved osmotisk ligevægt er fluxen lig nul og $\Delta P = \Delta \pi$

$$J_i = 0 = \frac{D_i K_i}{l} \left[C_{i_0} - C_{i_l} e^{\frac{-v_i(\Delta \pi)}{RT}} \right] \quad (18)$$

Hvilket fører til $C_{i_l} = C_{i_0} e^{\frac{v_i(\Delta \pi)}{RT}}$ der ved $\Delta P > \Delta \pi$ indsættes i ligning (17) bliver (19)

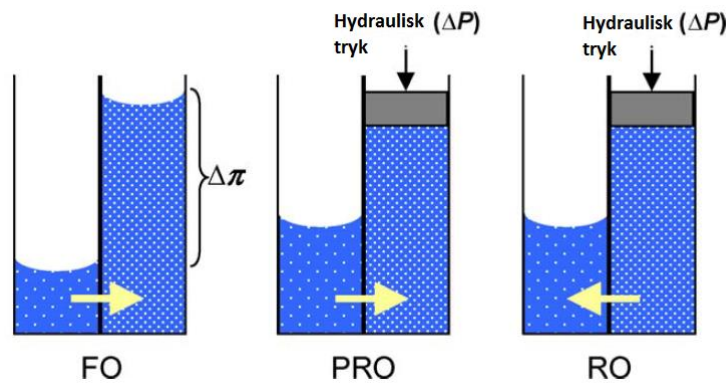
$$J_i = \frac{D_i K_i C_{i_0}}{l} \left[1 - e^{\frac{-v_i(\Delta P - \Delta \pi)}{RT}} \right] \quad (19)$$

Udtrykket $-\frac{v_i(\Delta P - \Delta \pi)}{RT}$ er i midlertidigt lille hvorfor $1 - e^x \rightarrow x$ for $x \rightarrow 0$, derfor fremkommer udtrykket $J_i = \frac{D_i K_i C_{i_0} v_i(\Delta P - \Delta \pi)}{lRT}$. Udtrykket simplificeres ved at erstatte $\frac{D_i K_i C_{i_0} v_i}{lRT}$ med A og derved fremkommer ligningen $J_i = A(\Delta P - \Delta \pi)$, der svarer til ligning (13).

Ved FO gælder at $\Delta P = 0$ hvilket giver det simpleste udtryk for fluxen hvor den osmotiske trykforskel udgør den drivende kraft. Trykhæmmet osmose benyttes til at producere elektricitet ved at konvertere det osmotiske tryk til hydraulisk tryk. I RO anvendes et hydraulisk tryk højere end den osmotiske trykforskel $\Delta \pi < \Delta P$ hvilket resulterer at fluxretningen skifter. Fluxretningen for de tre processer er illustreret på Figur 2, hvor der for

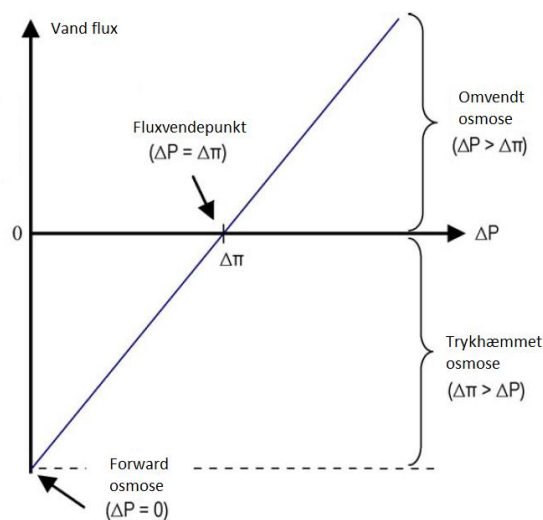
¹ M_i er molarmassen (g/mol), ρ molardensiteten (mol/cm³)

hver proces er vist to opløsninger hhv. fødestrøm (til venstre) og saltopløsning (til højre) adskilt af en membran.



Figur 2: Fluxretning i FO, PRO og RO (Cath et al., 2006)

Vand fluxen kan ligeledes angives som funktion af hydraulisk tryk ΔP vist på Figur 3. Ved $\Delta P = 0$ sker forward osmose. Anvendes et hydraulisk tryk således at $\Delta\pi > \Delta P$ hvorved der opnås PRO. I fluxvendepunktet hvor $\Delta\pi = \Delta P$ er der osmotisk ligevægt hvorfor fluxen er nul. I RO vendes fluxen ved at anvende et højt hydraulisk $\Delta\pi < \Delta P$. Herved udvindes vand og saltopløsningen opkoncentreres (Cath et al., 2006).



Figur 3: Flux som funktion af tryk (Cath et al., 2006)

I forward osmose anvendes en såkaldt drawopløsning på permeatsiden af membranen. Drawopløsningen er kilden til processens drivende kraft og et vigtigt kriterium for udvælgelsen af drawopløsningen er, at den har et højere osmotisk tryk end fødestrømmen

som vist på Figur 2 (Cath et al., 2006). To andre vigtige kriterier for udvælgelsen af drawopløsning er at den kan opkoncentreres og gendannes på favorabel vis, samt at dens egenskaber minimerer intern koncentrationspolarisering. Desuden er andre faktorer vigtige som lavt prisniveau, lav permeabilitet gennem membranen, påvirkningen på membranen og giftigheden (Zaho et al., 2011). Ofte anvendes NaCl opløsning som drawopløsning, da opløseligheden er høj og rekoncentreringen er simpel ved brug af RO. Ønskes høj tilbageholdelse kan der med fordel anvendes multivalente ioner (Cath et al., 2006).

3.6 Koncentrationspolarisering

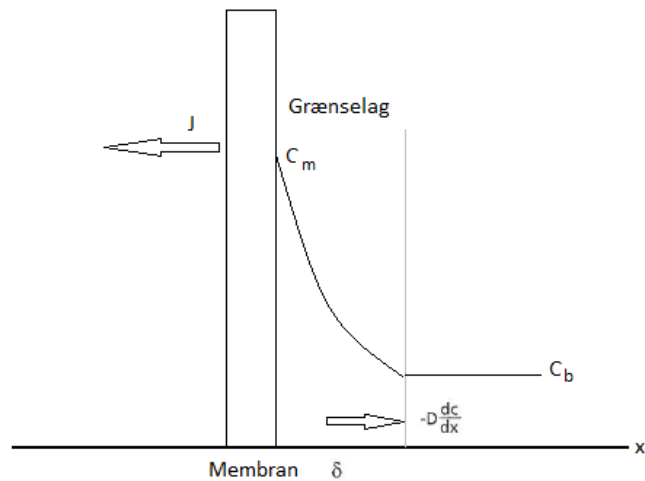
Udformning af FO membranen giver anledning til to typer koncentrationspolarisering; Intern og ekstern koncentrationspolarisering.

Koncentrationspolarisering (CP) sker pga. vandflux og konvektiv transport af stoffer som tilbageholdes af membranen. Ekstern koncentrationspolarisering sker på ydersiden af membranen i overfladen til aktivlaget og intern koncentrationspolarisering sker indeni det porøse supportlag (Zaho et al., 2011). Koncentrationspolarisering resulterer i reduceret flux, idet $\Delta\pi$ i denne situation er lavere i forhold til den osmotiske trykforskel mellem de to bulk opløsninger $\Delta\pi_{CP} < \Delta\pi_{Bulk}$ (Cath et al., 2006).

3.6.1 Ekstern koncentrationspolarisering

Ekstern koncentrationspolarisering (ECP) sker på overfladen af det aktive lag på en FO membran. Afhængig af membranorienteringen kan den eksterne koncentrationspolarisering være koncentrerende eller fortyndende. Vender det aktive lag mod fødestrømmen sker koncentrerende ECP idet der ved tilbageholdelse af stoffer i membran sker en ophobning, der øger koncentrationen af stoffer ved membranens overflade. Vender det aktive lag mod drawopløsningen fortyndes koncentrationen ved membranoverfladen grundet flux af vand gennem membranen. Dette fænomen kaldes fortyndende ECP (Zaho et al., 2011).

Denne koncentrationspolarisering kan illustreres som vist på Figur 4.



Figur 4: Ekstern koncentrationspolarisering, modificeret fra (Clement, 2009)

Koncentrationen af stoffer i opløsningen øges i grænselaget δ ind mod membranens overflade (C_m) i forhold til koncentrationen i bulk (C_b). Stofmængden der bevæger sig ind mod membranens overflade, er lig med den mængde der går gennem membranen minus den mængde, der diffunderer tilbage i bulkopløsningen. Dette kan beskrives ved følgende massebalance (20)

$$J \cdot c = J \cdot c_p - D \frac{dc}{dx} \quad (20)$$

hvor J er fluxen gennem membranen, c stofkoncentrationen, c_p stofkoncentrationen i permeatet, D diffusionskoefficienten for stoffet og $\frac{dc}{dx}$ er koncentrationsgradienten i grænselaget (Clement, 2009). Anvendes følgende grænsebetingelserne $c = c_m$ for $x = 0$ og $c = c_b$ for $x = \delta$ får ligningen løsningen (21)

$$\left(\frac{c_m - c_p}{c_b - c_p} \right) = e^{\frac{J\delta}{D}} \quad (21)$$

der ved fuld tilbageholdelse af stoffer dvs. $c_p = 0$ reduceres til polarisationsmodulet (22)

$$\frac{c_m}{c_b} = e^{\frac{J\delta}{D}} \quad (22)$$

hvor $\frac{D}{\delta} = k$ kaldes stofovergangstallet. Polarisationsmodulet beskriver hvor stort forholdet mellem c_m og c_b er. Mindre koncentrationsforskel opnås ved mindre grænselag, større diffusionskoefficient og lavere flux. (Clement, 2009)

3.6.2 Intern koncentrationspolarisering

Grundet den asymmetriske opbygning af FO membraner kan der opstå

koncentrationspolarisering inde i membranen, kaldet intern koncentrationspolarisering

(ICP). Flux fald i FO skyldes hovedsageligt ICP. Polariseringsen sker i supportlaget ind mod det

aktive lag, hvilket betyder at den interne polarisation ikke kan reduceres ved at ændre på

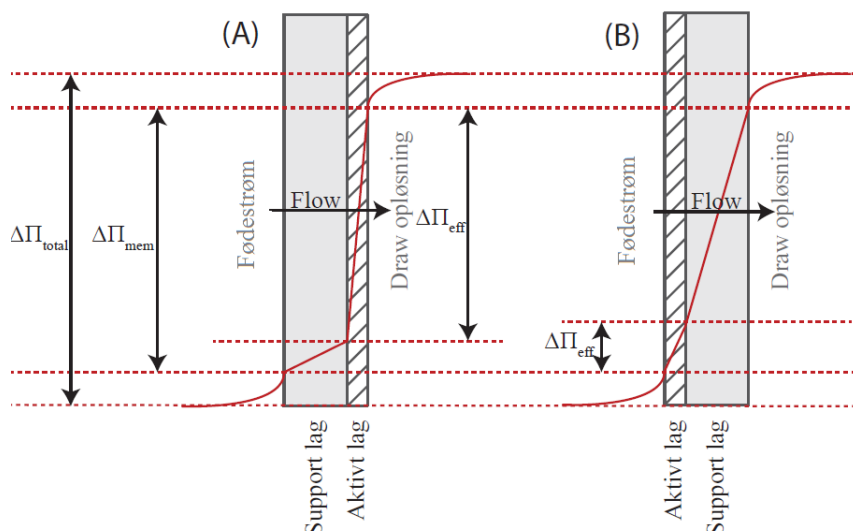
hydrodynamiske forhold som er tilfældet ved ekstern koncentrationspolarisering (Zaho et al.,

2011). ICP kan som ECP være koncentrerende eller fortyndende afhængig af

membranorienteringen. Vendes det aktive lag mod drawopløsningen sker koncentrerende

ICP og vendes drawopløsningen mod supportlaget sker fortyndende ICP som vist på Figur 5

(Zaho et al., 2011).



Figur 5: Intern koncentrationspolarisering fortyndende ICP (A) og koncentrerende ICP (B), modificeret fra (Cath et al., 2006)

Den interne og eksterne koncentrationspolarisering resulterer i en reduceret osmotisk

trykforskel. $\Delta\pi_{total}$, der er den osmotiske trykforskel mellem de to bulk opløsninger

reduceres ved ECP til $\Delta\pi_{membran}$. Da diffusionen sker i det aktive lag er det $\Delta\pi_{Effektiv}$

yderligere reduceret ved ICP i supportlaget.

3.7 Fouling

Fouling er som koncentrationspolarisering et vigtigt fænomen der i membranprocesser reducerer flux. Ved at reducere fouling opnås større udbytte af processen, mindre rengøring og længere membranlevetid, der resulterer i lavere omkostninger (Cath et al., 2006).

Fouling kan betegnes som aflejringer af partikler, kolloider, suspensioner, salte mm. Denne aflejring kan enten være irreversibel eller reversibel, og inddeles desuden under organisk, uorganisk eller partikulært fouling (Mulder, 1996). Organisk fouling er hvor der sker aflejring af makromolekyler og biologiske substanser. Uorganisk fouling er aflejringer af salte eller metaller også kaldet scaling. Fouling er meget kompleks og afhænger af flere faktorer bl.a. koncentration, temperatur, pH, ionstyrke, interaktioner som hydrogenbindinger og dipol-dipol bindinger (Mulder, 1996). Fouling i FO er forskellig i forhold til tryk-drevne membranprocesser pga. det lave hydrauliske tryk, hvilket resultere i lavere fouling der primært er reversibelt (Cath et al., 2006).

I kompakte membraner kan fouling fremkomme som adsorption, gellag (Mulder, 1996) eller som biofouling, der kan beskrives som kagelagsdannelse (Yoon, 2013)

Den reducerede flux kan generelt beskrives som (23)

$$flux = \frac{\text{drivende kraft}}{\text{viskositet} \cdot \text{samlet modstand}} \quad (23)$$

der i FO fører til (24) (Mulder, 1996)

$$J = \frac{\Delta\pi - \Delta P}{\eta \cdot R_{total}} \Leftrightarrow J = \frac{\Delta\pi - \Delta P}{\eta \cdot (R_{cp} + R_a + R_g + R_{cake} + R_m)} \quad (24)$$

Hvor R_{cp} er modstanden fra koncentrationspolarisering i foulinglaget. R_g er modstand som følge af gellag, R_a modstand fra adsorption på membranoverfladen, R_{cake} kagelags modstanden fra biofouling og R_m membranmodstanden (Mulder, 1996).

Adsorption til membranoverfladen sker når der sker specifikke interaktioner mellem membranmateriale og opløst stof eller partikler (Peinemann & Nunes, 2010). Formationen af gellag sker da visse makromolekyler pga. koncentrationspolarisering leder til geldannelse i nærheden af membranoverfladen (Peinemann & Nunes, 2010). Biofouling er svært at

kontrollere pga. stærkt bakteriel vedhæftning til overfladen og den klæbrige dannelse af ekstracellulær polymerisk substans (EPS) matrix (Yoon, 2013).

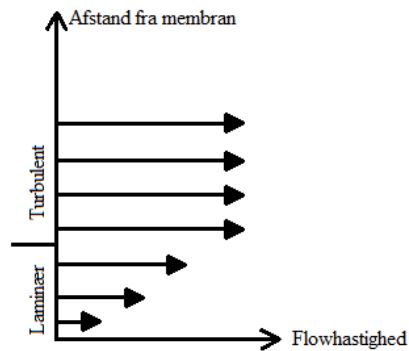
3.7.1 Reduktion af koncentrationspolarisering og fouling

Reduktion af koncentrationspolarisering og fouling kan ske på flere måder bl.a. ved forbehandling af fødestrøm, ændring af membranens egenskaber, ændring af strømningsforhold omkring membranen samt ved rengøring af membran (Mulder, 1996). Metoder til forbehandling af fødestrømmen afhænger meget af indholdet i fødestrømmen og hvordan denne påvirker foulingen. Eksempler på metoder kan være pH justering eller forrensning med mikro- eller ultrafiltrering (Mulder, 1996). pH justering i FO kan være nødvendig afhængig af det tilladte pH interval membranen kan operere under. En anden vigtig forbehandling er anti-scaling til at forhindre uorganisk fouling af metaller og salte. Membranegenskaber som ladning, hydrofobisitet og porefordeling i supportlaget har betydning for fouling afhængig af komponenterne i fødestrømmen. Ved indhold af ladet kolliderer i fødestrømmen kan der med fordel anvendes membran med samme overfladeladning for at frastøde kolliderne og derved reducere fouling (Mulder, 1996).

3.7.2 Strømningsforhold

Ekstern koncentrationspolarisering kan som tidligere beskrevet reduceres ved at ændre på grænselaget og fluxen gennem membranen. En væsentlig faktor der kan ændres på for at reducere grænselaget, samt reducere fouling er ved at ændre de hydrodynamiske forhold ved membranoverfladen. Dette kan gøres ved at øge flowhastighed henover membranen (tværstrømhastighed) eller ved at anvende lav flux membraner, samt ved at ændre på membranmodulet (Mulder, 1996).

Tværstrømhastigheden er afgørende for tykkelsen af det laminære grænselag på membranens overflade. Jo højere hastighed jo mere turbulent strømning og jo mindre grænselag. Figur 6 illustrer hvordan strømningshastigheden varierer tæt på membranens overflade. Helt inde ved membranoverfladen er strømningshastigheden nul og stiger derefter som funktion af afstand til membranen.



Figur 6: Hastighedsprofil tæt på membranoverfladen, modificeret fra (Mulder, 1996)

Hvorvidt en strømning er turbulent eller laminær kan afgøres ved Renolds tal, Re (25)

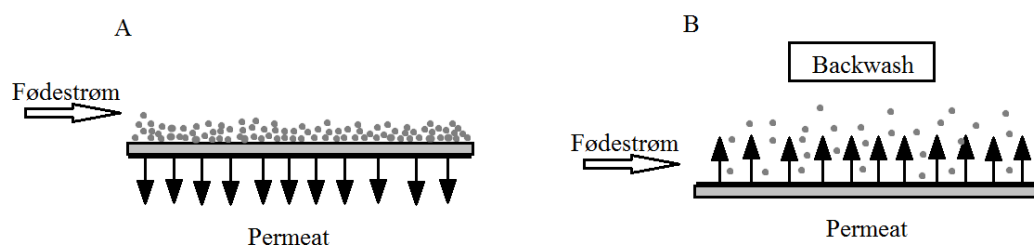
$$Re = \frac{VR}{\nu} \quad (25)$$

Hvor V er middelhastigheden, R den hydrauliske radius og ν den kinematiske viskositet af væsken (Brorson & Larsen, 2009). En strømning siges at være laminær for $Re < 580$ og turbulent for $Re > 750$ (Brorson & Larsen, 2009).

Udformningen af membranmodulet har desuden betydning for strømningen henover membranen. Til at skabe mere turbulent strømning kan anvendes turbulens promotorer eller såkaldte spacers. Spacers kan være små trådnet, der placeres op af membranoverfladen til at skabe turbulent strømning (Mulder, 1996).

3.7.3 Rengøring af membran

Rengøring af membran kan opdeles i hydraulisk og kemisk rengøring. Hydraulisk rengøring omfatter backflushing eller backwashing, hvor fluxretningen gennem membranen vendes. Figur 7 illustrer princippet i backwash, hvor Figur 7A illustrerer normal membranfiltrering og Figur 7B illustrer bachwash hvor fluxen går fra permeat til fødestrøm (Mulder, 1996).



Figur 7: Normal operation (A), Backwash (B), modificeret fra (Mulder, 1996)

En anden hydraulisk metode er air-flushing, hvor tværstrøms hastigheden i fødestrømmen blandes med luftbobler hvilket skaber højere turbulens og derved gør det muligt at fjerne fouling (Lenntech).

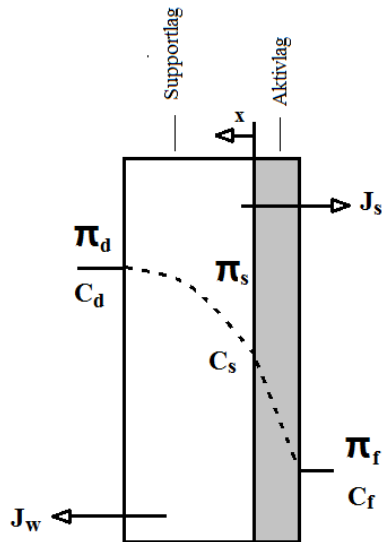
Ved kemisk rensning anvendes forskellige kemikalier separat eller i kombination. Valget af kemikalie, koncentration og rensningstid afhænger af membranens modstandsdygtighed overfor kemikalien. Ofte anvendte kemikalier er syrer, baser (NaOH), detergenter og desinficerende middel (Mulder, 1996).

3.8 Modellering

I projektet er anvendt en model til at beskrive flux i FO. Modellen er benyttet til at sammenligne og vurdere resultater. I det følgende beskrives og udledes formler anvendt i modelleringen af flux i FO.

3.8.1 Modellering af flux i FO

Udledning af vandflux i FO tager udgangspunkt i Figur 8 samt i definitionen af vandflux J_w og flux af opløst stof J_s .



Figur 8: Vandflux i forward osmose

$$J_w = A(\pi_s - \pi_f)$$

$$J_s = B(C_s - C_f)$$

Der opstilles massebalance

$$-J_s = -D_s \frac{dc}{dx} + J_w C$$

Massebalancen løses med grænseværdierne

$x = 0$ for $C = C_s$

$x = \delta$ for $C = C_d$, hvor δ er tykkelsen af supportlag.

$$-J_s - J_w C = -D_s \frac{dc}{dx} \Leftrightarrow (-J_s - J_w C) dx = -D_s dc$$

$$dx = \frac{-D_s dc}{-J_s - J_w C} \Leftrightarrow \int_0^\delta dx = \int_{C_s}^{C_d} \frac{D_s dc}{J_s + J_w C} \Leftrightarrow \left[\frac{D_s}{J_w} \ln(J_s + J_w C) \right]_{C_s}^{C_d} = [x]_0^\delta$$

$$\frac{D_s}{J_w} \ln \left(\frac{J_s + J_w C_d}{J_s + J_w C_s} \right) = \delta$$

$$\ln \left(\frac{B(C_s - C_f) + A(\pi_s - \pi_f)C_d}{B(C_s - C_f) + A(\pi_s - \pi_f)C_s} \right) = \frac{J_w}{\left(\frac{D_s}{\delta} \right)}$$

her erstattes $k = \frac{D_s}{\delta}$

$$\ln \left(\frac{\frac{B(C_s - C_f)}{A(\pi_s - \pi_f)} + C_d}{\frac{B(C_s - C_f)}{A(\pi_s - \pi_f)} + C_s} \right) = \frac{J_w}{k}$$

For antagelsen om proportionalitet mellem osmotisk tryk og koncentration gælder

$$C_d \propto \pi_d \text{ og } C_s \propto \pi_s$$

$$\frac{C_s - C_f}{\pi_s - \pi_f} = \alpha \Leftrightarrow C_s - C_f = \alpha (\pi_s - \pi_f)$$

$$\ln \left(\frac{\frac{B}{A} + \pi_d}{\frac{B}{A} + \pi_s} \right) = \frac{J_w}{k}$$

Osmotisk tryk i supportlaget erstattes med $\pi_s = \frac{J_w}{A} + \pi_f$ udled af ligningen for J_w

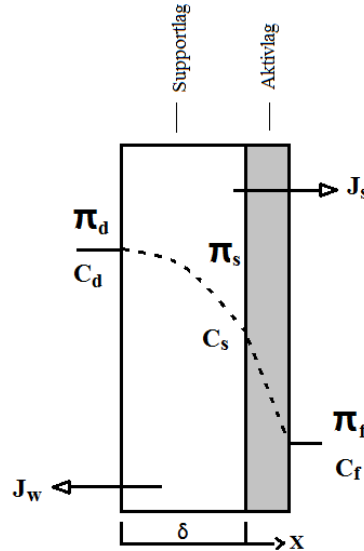
$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{\frac{B}{A} + \pi_d}{\frac{B}{A} + \frac{J_w}{A} + \pi_f} \right) &= \frac{J_w}{k} \Leftrightarrow \frac{B + \pi_d A}{B + J_w + \pi_f A} = e^{\frac{J_w}{k}} \\ e^{\frac{J_w}{k}} (J_w + \pi_f A + B) &= \pi_d A + B \\ J_w e^{\frac{J_w}{k}} + \pi_d A e^{\frac{J_w}{k}} + B e^{\frac{J_w}{k}} &= \pi_d A + B \Leftrightarrow J_w = -\pi_f A - B + \pi_d A e^{\frac{-J_w}{k}} + B e^{\frac{-J_w}{k}} \end{aligned}$$

Derved fremkommer udtrykket (26)

$$J_w = A \left(\pi_d + \frac{B}{A} \right) e^{\frac{-J_w}{k}} - A \left(\pi_f - \frac{B}{A} \right) \quad (26)$$

3.8.2 Modellering af tilbagediffusion

Udledning af tilbagediffusion flux J_s af opløst stof i FO sker analog til udledningen af vandflux hvor der tages udgangspunkt i Figur 9.



Figur 9: Tilbagediffusion af opløst stof i forward osmose

$$\begin{aligned} J_w &= A(\pi_s - \pi_f) \\ J_s &= -B(C_s - C_f) \end{aligned}$$

$$-J_s = -D_s \frac{dc}{dx} + J_w c$$

Grænseværdier

$x = -\delta$ for $c = c_d$

$x = 0$ for $c = c_s$

$$\begin{aligned} \frac{J_s - J_w c}{D_s dc} &= \frac{1}{dx} \Leftrightarrow \frac{D_s}{J_s - J_w c} dc = dx \\ \int_{c_d}^{c_s} \frac{-D_s}{J_s - J_w c} dc &= \int_{-\delta}^0 dx \Leftrightarrow \left[\frac{-D_s}{J_w} \ln(J_w c - J_s) \right]_{c_d}^{c_s} = [x]_{-\delta}^0 \\ \frac{-D_s}{J_w} (\ln(J_w c_d - J_s) - \ln(J_w c_s - J_s)) &= -\delta \Leftrightarrow \frac{-\delta}{-D_s/J_w} = \ln \left(\frac{J_w c_d - J_s}{J_w c_s - J_s} \right) \\ \frac{J_w}{k} &= \ln \left(\frac{J_w c_d - J_s}{J_w c_s - J_s} \right) \Leftrightarrow e^{\frac{J_w}{k}} = \frac{J_w c_d - J_s}{J_w c_s - J_s} \end{aligned} \quad (27)$$

$c_f = 0$ for rent vand som fødestrøm, derfor gælder $J_s = -B c_s \Leftrightarrow c_s = \frac{J_s}{-B}$. Dette indsættes i ligning (27) hvorefter J_s isoleres og derved opnås ligning (28).

$$\begin{aligned} e^{\frac{J_w}{k}} &= \frac{J_w c_d - J_s}{J_w \cdot \frac{J_s}{-B} - J_s} \Leftrightarrow \left(J_w \cdot \frac{J_s}{-B} - J_s \right) e^{\frac{J_w}{k}} = J_w c_d - J_s \\ -J_w \frac{J_s}{B} e^{\frac{J_w}{k}} - J_s e^{\frac{J_w}{k}} &= J_w c_d - J_s \Leftrightarrow J_s - J_s e^{\frac{J_w}{k}} \left(\frac{J_w}{B} + 1 \right) = J_w c_d \\ J_s \left(1 - \left(\frac{J_w}{B} + 1 \right) e^{\frac{J_w}{k}} \right) &= J_w c_d \\ J_s &= \frac{J_w c_d}{1 - \left(\frac{J_w}{B} + 1 \right) e^{\frac{J_w}{k}}} \end{aligned} \quad (28)$$

3.8.3 Bestemmelse af permeabilitetskoefficienten A

Permeabilitetskoefficeinten er defineret som

$$A = \frac{1}{R_m} \quad (29)$$

Hvor R_m er membranmodstanden i rent vand. Modstanden ved rent vand R_m kan bestemmes ved rent vandfluxforsøg, hvor der påsættes forskellige tryk og fluxen måles. Dette blev gjort ved omvendt osmose, hvor der blev påsat forskellige transmembrantryk (TMP) på hhv. 3, 5, 7, og 9 bar. Efterfølgende blev fluxen plottet som funktion af TMP, hvor A udgjorde hældningen jævnfør $J_w = A(\Delta P - \Delta \pi)$ hvor $\Delta \pi$ var lig nul.

3.8.4 Bestemmelse af B

Tilbagediffusionskoefficienten for opløst stof i drawopløsningen, B bestemmes ud fra tilbageholdelsen af opløst stof R .

$$R = 1 - \frac{C_{feed} \cdot CF}{C_{draw}} \quad (30)$$

Hvor C_{feed} beregnes ud fra konduktivitet af fødestrømmen og hvor CF er en koncentrationsfaktor $CF = \frac{V_{fs}^0 - V_{fs}^t}{V_{fs}^t}$, hvor V_{fs}^0 er fødestrømsvolumen ved $t=0$ og V_{fs}^t er volumen ved det pågældende tidspunkt. Ud fra R beregnes B i m/s.

$$C_R = C_{DS_0} \cdot (1 - R) \quad (31)$$

$$\frac{C_R V_{fs}^t}{A_m} = B_m \text{ (g/hm}^2\text{)} \quad (32)$$

$$\frac{B_m}{\delta} \cdot 0,001 = B_f \text{ (L/hm}^2\text{)} \quad (33)$$

Hvor δ er massefylde af CaCl_2 .

$$\frac{B_f}{3600000} = B \text{ (m/s)} \quad (34)$$

3.8.5 Konduktivitet som funktion af koncentration

I modelleringen omregnes konduktivitet til koncentration ved lineær sammenhæng baseret på eksperimentel måling af konduktivitet for forskellige koncentrationer af det opløste stof anvendt i drawopløsningen indenfor forskellige intervaller af koncentrationsniveau.

Ændringer i osmotisk tryk er beregnet med ændringer i koncentration (C), volumen (V) og tilbagediffusion af opløst stof J_s ud fra formlen

$$C_{t+1} = (C_t \mp J_s \cdot A_m \cdot dt) \frac{V_t}{V_{t+1}} \quad (35)$$

hvor ændringen i volumen beregnes ud fra ændringer i flux og tid ved

$$V_{ds,t+1} = V_{ds,t} + J_w \cdot A_m \cdot dt \quad (36)$$

$$V_{ds,t+1} = V_{ds,t} - J_w \cdot A_m \cdot dt \quad (37)$$

hvor A_m er membranarealet i m^2 og dt er tidsintervallet i sekunder. Koncentrationen af hhv. drawopløsning og fødestrøm beregnes ud fra følgende ligninger

$$C_{ds,t+1} = C_{ds,t} \left[1 - \frac{J_w}{1 - \left(1 + \frac{J_w}{B}\right) e^{\frac{J_w}{K_m}}} \cdot A_m \cdot dt \right] \frac{V_{ds,t}}{V_{ds,t+1}} \quad (38)$$

$$C_{fs,t+1} = \left[C_{fs,t} + \frac{J_w}{1 - \left(1 + \frac{J_w}{B}\right) e^{\frac{J_w}{K_m}}} C_{ds,t} \cdot A_m \cdot dt \right] \frac{V_{fs,t}}{V_{fs,t+1}} \quad (39)$$

Efter beregning af koncentration kan det osmotiske tryk beregnes som

$$\pi = i \cdot R \cdot T \cdot C \quad (40)$$

Hvor i er dissociationen af opløst stof, R gaskonstanten, T temperaturen og C molkoncentrationen af opløst stof.

Den samlede model for fluxen i FO beskrives ved ligning (41), hvor K_f er den fouling forstærkede koncentrationspolariserings stofovergangstal.

$$J_w = A \left(\pi_d + \frac{B}{A} \right) e^{\frac{-J_w}{K_m}} - A \left(\pi_f - \frac{B}{A} \right) e^{\frac{J_w}{K_f}} \quad (41)$$

Hvor $K_m = \frac{D_s}{\frac{\delta_m \tau_m}{\varepsilon_m}}$ er stofovergangstallet afhængig af membranens struktur; tykkelse δ_m , snoethed τ_m , samt porøsitet ε_m . (Quintanilla)

4.0 Eksperimentel procedure

I forsøg på at kontrollere fouling er valgt forskellige metoder til at reducere fouling. Rensning af olieholdigt spildevand med FO med samme udgangspunkt er undersøgt med forskellige tiltag til at reducere fouling. De forskellige parametre omfatter ændring af tværstrømhastighed og periodisk osmotisk backwash samt sidestillede forsøg med kemisk rensning af membran. Analytisk er der undersøgt forskellige kvalitetsparametre for spildevandet og fortyndede drawopløsninger efter endt rensning til at vurdere kvaliteten af rensningen med FO.

4.1 Forsøgsoversigt

Følgende eksperimentelle forsøg og analyser er udført.

Forward osmose

- Membrankarakterisering
Vandfluxtest til karakterisering af membranflux med vand som fødestrøm
- Referenceforsøg
Standard rensningsforsøg uden tiltag til at reducere fouling til sammenligning
- Tværstrømhastighed
Ændring af tværstrømhastigheder i forhold til reference
 - Øget konstant tværstrømhastighed
 - Reduceret konstant tværstrømhastighed
 - Periodisk øget tværstrømhastighed
- Osmotisk backwash
Rensningsforsøg med periodisk osmotisk backwash
 - Efter 2 og 19 timers rensning
 - Hver 3. time

Vand kvalitetsanalyser

- Analyse af fødestrøm(TOWW)
 - SS, TDS, konduktivitet, pH, COD, DOC, olie og fedt
- Fortyndet drawopløsning
 - DOC, olie og fedt

4.2 Forward osmose forsøg

4.2.1 Olieholdigt spildevand og drawopløsning

Behandlet olieholdigt spildevand (TOWW, treated oily wastewater) fra Grundfos' renseanlæg til rensning af procesvand er valgt som fødestrøm for forward osmose forsøgene. 50 L spildevand er opsamlet direkte fra renseanlæggets udløb og er nedfrosset i 10 portioner (af 5 L). Spildevandet optøes over 24 timer ved stuetemperatur før anvendelse i FO forsøg. Den anvendte mængde af det behandlede olieholdige spildevand er 4,5 L hvor af 0,35 L cirkuleres i system og kasseres. Total volumen af TOWW er da 4,15 L.

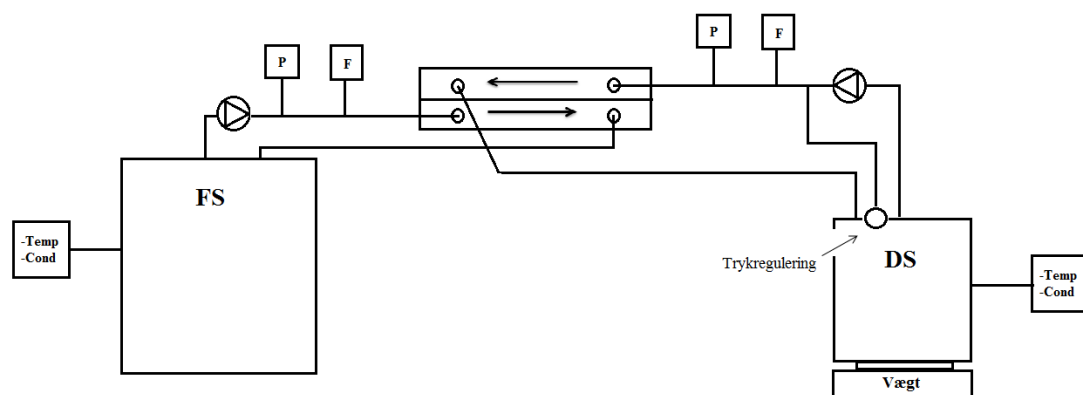
CaCl₂ opløsning anvendes som drawopløsningen for alle FO forsøg med koncentration på 50 g/L og volumen på 2,5 L. Calciumklorid opløses i RO vand med lavt indhold af mineraler, svarende til demineraliseret vand. RO vand er genereret fra et omvendt osmose anlæg, der renser postevand til konduktivitet på under 10 µS/cm.

4.2.2 Membran

Membranen som benyttes er flatsheet FO membran. Membranen er meget tynd og har et aktivlag og et tynd supportlag. Membranen har ifølge producenten høj tilbageholdelse af salte, høj flux og lav tendens til fouling i forhold til andre konventionelle membraner som CTA membraner. Tilladte pH interval er 2-11.

4.2.3 Forward osmose forsøgsopstilling

Forward osmose forsøgene blev udført på en fast forsøgsopstilling bestående af to tanke på 10 og 5 L til hhv. fødestrøm (FS) og drawopløsning (DS) og et membranmodul til flatsheet membraner. Figur 10 viser en skitse af den anvendte forsøgsopstilling.

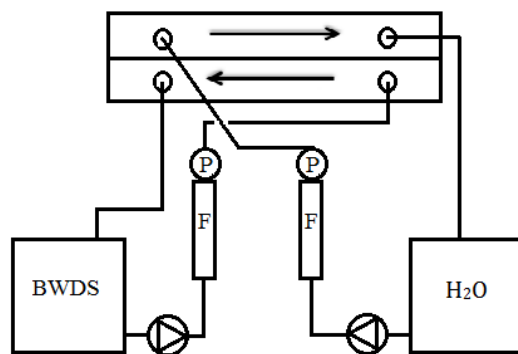


Figur 10: Skitse af forsøgsopstilling

Opstillingen består af to sider, en for hhv. fødestrøm og drawopløsning. I midten af skitsen ses membranmodulet, hvor der anvendes modsatrettet flow for de to sider. Systemet er tilkoblet PC hvor systemet styres og data logges. På hver side af membranen logges tryk (P) via Danfoss Pressure transmitter, temperatur og konduktivitet via WTW Cond 3310 med TetraCon 325 sensor, samt masse af DS via Mettler Toledo vægt. Cirkulering af de to strømme skabes med to pumper KNF lab LIQUIPORT og flowet (F) måles manuelt på flowmetre ZYIA Instrument Company. På DS siden er det muligt at regulere trykket ved at åbne og lukke for sideløb, der leder drawopløsning udenom membranmodulet. Regulering af trykket er nødvendig i forhold til at holde samme trykforskel mellem de to sider på $\sim 0,04$ bar for at sikre ens forhold for alle forsøg, samt for ikke at påvirke den osmotiske drivende kraft betydeligt. Dette er valgt for at sikre den drivende kraft udelukkende skyldes osmosen. I et fuldskalaanlæg er dette uden betydning såfremt trykket er højest på fødestrømsiden samt at dette ikke får betydning for foulingen. I fødestrøms(FS)tanken kan temperaturen kontrolleres ved en Huber CO405, der recirkulere vand. Desuden er der i FS tanken installeret afløb og taphane til at opsamle evt. fødestrøm, der ikke må ledes ud kloakken.

4.2.4 Osmotisk backwash

Forsøgsopstillingen indeholder desuden et system til osmotisk backwash (OBW), der består af to tanke på 5 L til hhv. backwash drawopløsning (BWDS) og vand, to pumper Grundfos Alfa 2 og flowmetre ZYIA og barometre Wika. Ved OBW benyttes osmotisk drivende kraft til at skabe flux gennem membranen som ved FO. Figur 11 viser en skitse af OBW systemet.



Figur 11: Skitse af osmotisk backwash system

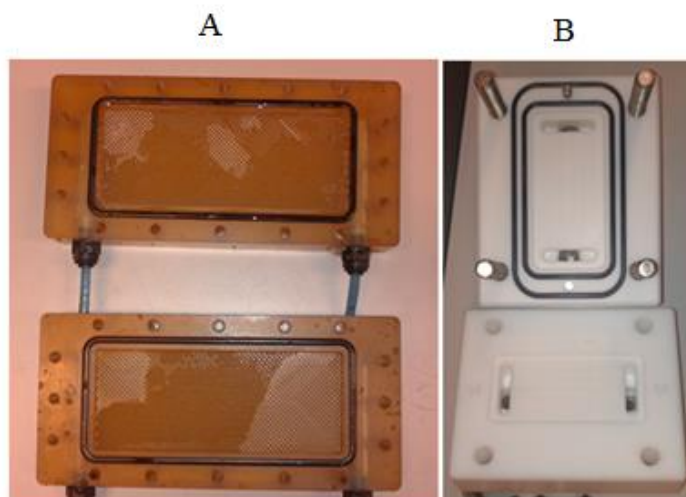
Flowretningen i membranmodulet og flux retningen gennem membranen vendes ved OBW. OBW systemet kobles manuelt til membranmodulet under OBW.

4.2.5 Parametre

Alle forward osmose forsøg er udført på FO opstillingen som beskrevet og de enkelte forsøg er ens på flere parametre. Ved alle forsøg anvendes 2,5 L CaCl_2 opløsning 50 g/L som drawopløsning. Trykforskellen mellem DS og FS holdes konstant på 0,04 bar, hvor det højeste tryk er på FS siden og temperaturen holdes på 24 °C. Såfremt ikke andet er angivet anvendes flowhastighed på 1 L/min og 0,7 L/min for hhv. DS og FS svarende til ca. 8 og 5,5 m/s. Alle forsøg med rensning af TOWW har forløbet indtil opnået permeat på 1,5 L, hvilket svarer til ca. 21 timers forsøgstid.

4.2.6 Membranmodul

Ved FO forsøg, hvor der renses olieholdigt spildevand, anvendes membranmodul med membranareal på 110 cm², som vist på Figur 12A, der måler 15,9 x 6,9 x 0,3 cm, hvor modulet ses åbent. I siderne af modulet er ind- og udløb bestående af ni huller med en diameter på ca. 1 mm.



Figur 12: Stort membranmodul (A), lille membranmodul (B)

Under den kemiske rensning af membran anvendes lille membranmodul med membranareal på 40,5 cm² som vist på Figur 12B med målene 9,1 x 4,5 x 0,3 cm. I begge moduler er anvendt 2 spacers med symmetrisk gitternet i plastik placeret på hver side af

membranen. Membranorienteringen er for alle forsøg aktivlag mod fødestrøm (AL-FS), med undtagelse af et membrankarakteriseringsforsøg hvor membranen vendes aktivlag mod drawopløsning.

Ved anvendelse af lille membranmodul er tværstrømshastigheden for hhv. DS og FS på 12 og 8,5 m/s.

4.2.7 Membrankarakterisering

Ved membrankarakterisering anvendes 2,5 L demineraliseret vand som fødestrøm, hvorved der ikke opstår fouling.

Ud fra karakteriseringen kan membranmodstanden R_m findes ved modellering.

4.2.8 Referenceforsøg

De såkaldte referenceforsøg kan beskrives som standardforsøg til rensningen af TOWW. Her anvendes standardforsøgsparametre uden tiltag til at reducere fouling. Referenceforsøg benyttes til at sammenligne flux med de andre forsøg til at vurdere evt. reduktion af fouling. De forskellige parametre anvendt er vist i Tabel 2

Tabel 2: Forsøgsparametre

Parameter	
DS	2,5 L af 50 g/L CaCl_2 opløsning
FS	4,15 L TOWW
Tværstrømshastighed	DS side: 8 m/s , FS side: 5,5 m/s
ΔP	0,04 bar
Temperatur	24 °C
V_{Permeat}	1500 ml
Tid	~21 timer

4.2.9 Tværstrømshastighed

Rensning af TOWW er undersøgt under 3 forskellige tværstrømshastigheder på ca. 3, 5,5 og 8 m/s for FS for hhv. 4, 8 og 12 m/s for DS, samt under periodisk ændring af tværstrømshastighed fra 5,5 til 8 m/s i 15 min 2x under testen. Ændring af tværstrømshastigheden sker ved indstilling af pumpehastighed, samt regulering af tryk.

4.2.10 Osmotisk backwash

To forskellige rensningsforsøg med periodisk OBW er udført. OBW udføres med opstillingen til formålet. Her anvendes 2 L 60 g/L NaCl opløsning som drawopløsning og demineraliseret

vand som fødestrøm. Ved OBW vendes fluxretningen gennem membranen som tidligere beskrevet. OBW fortages i 15 min med gennemsnitstværstrømhastighed på 5 m/s og trykforskel på 0,02 bar, hvor trykket på FS siden er højest. Efter endt OBW erstattes OBW DS med demi. vand og der recirkuleres i 5 min før membranmodulet tømmes og kobles til FO opstillingen igen, hvorefter rensning af TOWW genoptages.

4.2.11 Kemisk rensning af membran

Membraner fra endt referenceforsøg anvendes til kemisk rensningsforsøg.

Før kemisk rensning udføres fluxtest på membranen som ved en membrankarakterisering.

Til rensningen er anvendt 1 % v/v opløsninger af Genesol 703 og Genesol 701. Genesol 703 er en base indeholdende 10-20 % NaOH, hvis pH justeres ned med stærk saltsyre til pH 10 og Genesol 701 er en syre indeholdende 30-40 % 2-hydroxy-1,2,3-propanetricarboxylsyre og 1-10 % sulfaminsyre med pH 2, 5 for 1 % opløsning. pH niveauet for de to opløsninger skal ligge indenfor pH intervallet 2-11, hvilket er indenfor membranens tilladte operationsområde.

2L og 1 L 37 °C demi. vand i hhv. FS og DS tank recirkuleres i 15 min med tværstrømhastighed, som under normal operation, før den egentlige rensning med Genesol. Tanke og membranmodul drænes hvorefter der anvendes 1 % Genesol 701 opløsning 2L i FS tank og 1L i DS tank med temperatur på 24 °C, der recirkuleres i 30 min. Tanke og membranmodul tømmes og systemet skylles med demi. vand tre gange på hhv. 10 , 5 og 5 min med 2x normal tværstrømhastighed. Derefter gentages proceduren med kemisk rensning med Genesol 701 ,1 % opløsning med efterfølgende skyl som tidligere.

Efter endt rensning foretages vandfluxtest på den rensede membran som ved membrankarakteriseringen.

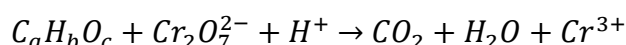
Efter kemisk rensningsforsøg foretages airflush af reference membran 1. Ved air-flushing blandes fødestrømmen bestående af demineraliseret vand med luftbobler og recirkuleres i 2x 15 min henover membranen. Ved dette forsøg anvendes ikke drawopløsning på modsatte side af membranen. Temperaturen i FS er 22 °C med tryk på 1 bar. Blandingsforhold mellem luft og vand er ikke kendt.

4.3 Vandkvalitetsanalyser

For olieholdigt spildevand TOWW anvendt som fødestrøm er foretaget forskellige vandkvalitetsanalyser; COD, SS, TDS, DOC, konduktivitet og pH, samt olie og fedt analyse til at karakterisere spildevandet. Efter endt rensning af spildevandet er desuden foretaget DOC analyser af drawopløsningen fortyndet af permeat, samt olie og fedt analyse for en enkelt prøve.

4.3.1 Chemical Oxygen Demand (COD)

COD analyser er udført med Hach Lange testkit LKC 014, HT200s varme blok og Hach Lange DR3900 spektrometer ved brug af kromsvovlsyre metoden. Ved metoden sker en kemisk reaktion mellem organisk materiale og en stærk oxidant, der danner et farvekompleks, hvis intensitet svarer til COD koncentrationen i prøven.



Under tilstedeværelse af svovlsyre og kaliumdikromat oxideres det organiske stof i prøven der giver et farveskift idet dikromat reduceres til den grønne krom(III)ion, se reaktionsskema. Herefter måles absorbansen med Hach Lange spektrometer, der angiver COD indholdet i mg/L.

4.3.2 Suspended Solids (SS)

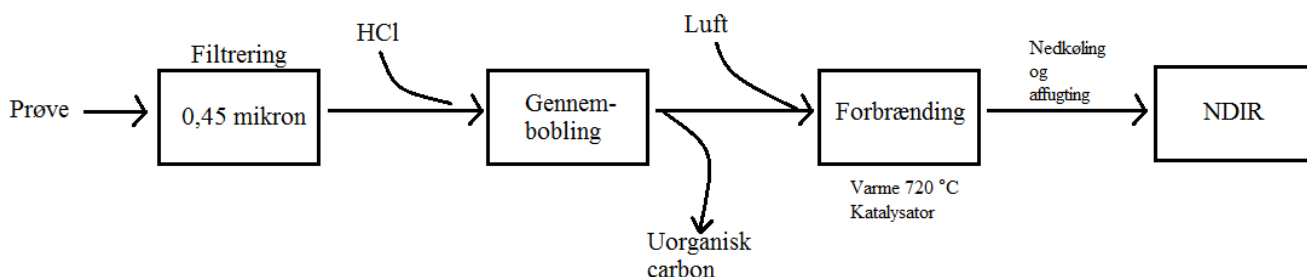
SS indholdet i prøven bestemmes ved en vakuumfiltrering af en kendt volumen mængde gennem 0,45 mikron filter, der efterfølgende tørres i ovn ved 105 °C i minimum en time. Derefter bestemmes SS indholdet som vægtforskellen af filtret før filtreringen og efter endt tørring delt med volumen af prøven. Resultatet er et gennemsnit af dobbeltbestemmelse.

4.3.3 Total Dissolved Solids (TDS)

Total Dissolved Solids er defineret som Solids, der er i stand til at trænge gennem 0,45 mikron filter ved vakuumfiltrering. Ved TDS anvendes samme udstyr som ved SS analysen. En kendte mængde af permeatet fra vakuumfiltreringen tørres ved 180 °C indtil konstant vægt opnåes. Ved denne analyse foretages dobbeltbestemmelse.

4.3.4 Dissolved Organic Carbon (DOC)

DOC analyseres ved en forsurings- og forbrændingsmetode. Først filtreres prøven gennem 0,45 mikron filter, derefter forsures prøven med HCl hvorved alt uorganisk materiale omdannes til CO_2 , der drives ud af prøven ved gennembobling med gas. DOC koncentrationen bestemmes nu ved at måle totalindholdet af kulstof i prøven ved forbrænding. Til analysen anvendes udstyret Shimadzu TOC-V CPH + ASI-V. Prøven injiceres i et katalysatorfyldt oxidationsrør opvarmet til 720°C , med et flow af rent luft på 230 ml/min strømmende igennem. Derved oxideres det organiske stof til CO_2 , der ledes med luften og køles ned og affugtes før det føres til en non-dispersive infrared detektor (NDIR), der detekterer indholdet af CO_2 og former peak, hvis areal er svarer til TOC indholdet. TOC eller DOC indholdet bregnes ud fra en standardkurve. På Figur 13 er skitseret de forskellige trin i metoden til bestemmelse af DOC.



Figur 13: Skitse af trin til bestemmelse af DOC

4.3.5 Konduktivitet

Elektrisk konduktivitet er en opløsnings evne til at lede elektrisk strøm. Konduktivitet kan desuden bruges som et mål for koncentration af ioner i opløsningen. Dette er anvendt til modelleringen af flux, hvor konduktiviteten af forskellige koncentrationer af CaCl_2 og NaCl opløsninger er målt for forskellige intervaller på hhv. 200-1000 mg/L, 2-10 g/L og 20-100 g/L, hvor af konduktivitet som funktion af koncentration er beregnet. Konduktiviteten er målt med Radiometer ION 450 w, ved brug af SAC 850 sample changer.

4.3.6 pH

pH er målt med Radiometer ION 450 w, ved brug af SAC 850 sample changer med pH elektrode.

4.3.7 Olie og fedt

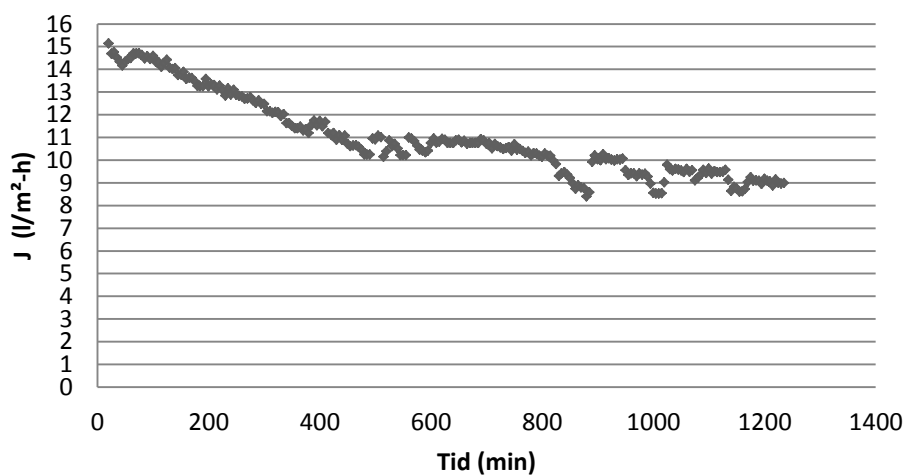
En TOWW prøve og en fortyndet drawopløsning efter endt rensning blev analyseret for olie og fedt udført af miljølaboratoriet AnalyTech. Til analysen er anvendt dansk standard DS/R 209: 2006.

5.0 Resultater

5.1 Forward osmose forsøg

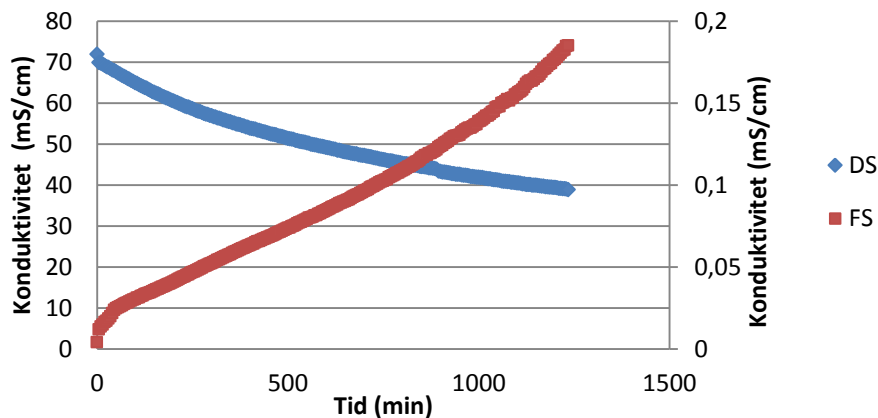
For alle FO forsøg blev konduktivitet, temperatur og tryk for hhv. drawopløsning og fødestrøm samt masseændring af drawopløsning målt. Ud fra masseændringen, membranareal og temperatur er fluxen i $\text{L/m}^2\text{h}$ beregnet, se bilag, afsnit 9.2

Figur 14 viser fluxen som funktion af tid for membrankarakteriseringen med 2,5 L CaCl_2 50g/L drawopløsning og 4,15 L demineraliseret vand som fødestrøm med membranorienteringen aktivlag mod fødestrøm (AL-FS).



Figur 14: Membrankarakterisering AL-FS

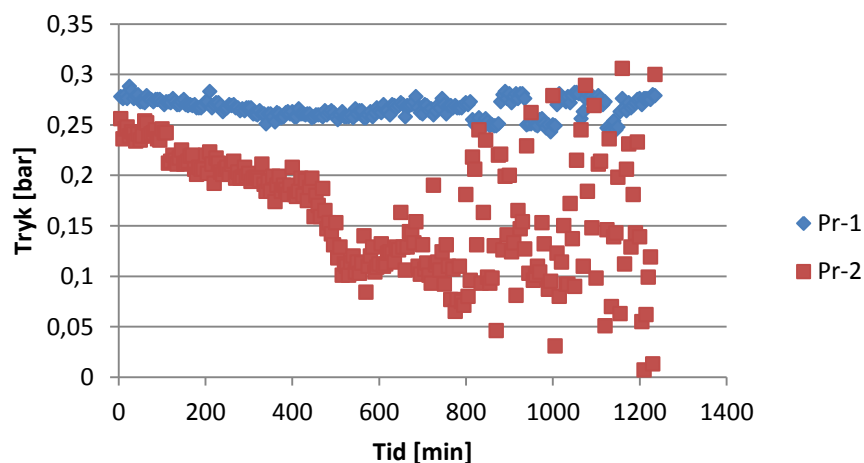
Fluxen falder fra 15 til 9 lmh i løbet af 20 timer. Fluxfaldet skyldes reduktion af $\Delta\pi$ som følge af fortynding af drawopløsning af permeatet. Dette kan ses som ændring i konduktivitet i drawopløsningen og fødestrøm vist på Figur 15. Konduktiviteten i drawopløsningen falder fra 70- 39 mS/cm samtidig med den stiger i fødestrømmen, der fra start har lavt eller ingen ledningsevne idet fødestrømmen udgøres af demineraliseret vand. Stigning i konduktivitet for fødestrømmen må derfor skyldes en flux af CaCl_2 gennem membranen.



Figur 15: *Konduktivitet som funktion af tid for hhv. fødestrøm(FS) og drawopløsning (DS)*

Det osmotiske tryk i drawopløsningen er ved start 30 bar hvilket reduceres til 15 bar efter 1200 min beregnet ud fra fortynding og saltflux. Dette svarer til en reduktion af flux på 50 %, hvilket stemmer overens med Figur 14.

Fluxfaldet er størst i starten indtil 500 min, derefter falder fluxen lavere. Dette kan skyldes en ustabilitet i trykket på drawsiden. Det er forsøgt gennem forsøget at holde trykforskellen konstant mellem de to sider af membranen. Tryk for fødestrøm og drawopløsning ses på Figur 16. Efter 500 min er trykket på drawsiden Pr-2 meget ustabil, hvilket resulterer i en ustabilitet i fluxen.



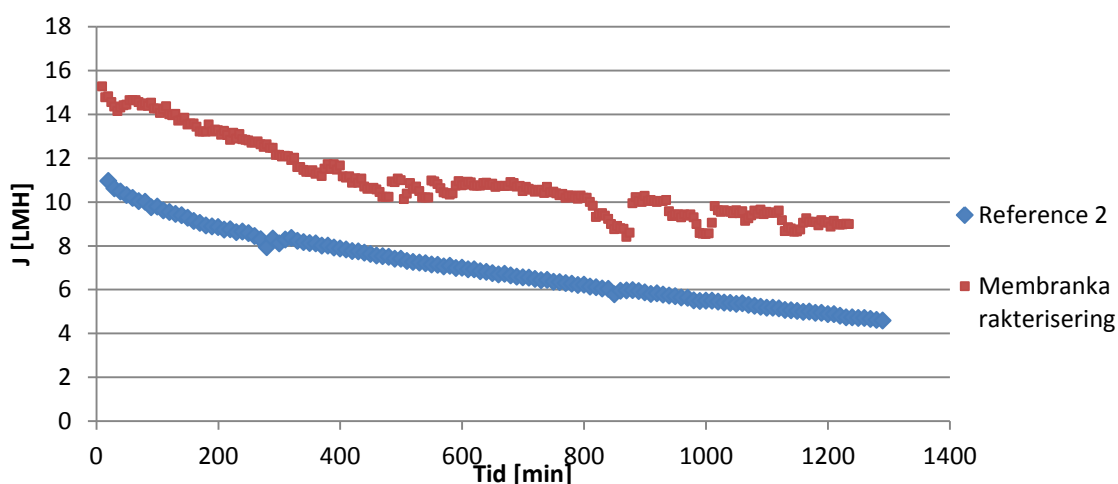
Figur 16: *Tryk som funktion af tid for hhv. fødestrømside (Pr-1) og drawside (Pr-2) af membranen*

Trykket af drawopløsningen ligger under trykket for fødestrømmen hvilket betyder at ustabiliteten har øget den drivende kraft en anelse idet ΔP er øget, men med under 0,2 bar, hvilket er ubetydelige i forhold til det osmotiske tryk på 30 bar.

Ved membrankarakteriseringen dannes ingen fouling der reducerer fluxen, idet rent vand er anvendt som fødestrøm. Fluxfaldet skyldes derfor udelukkende fortynding af drawopløsning og saltflux, dvs. reduktion af osmotisk tryk.

5.1.1 Fouling ved rensning af TOWW

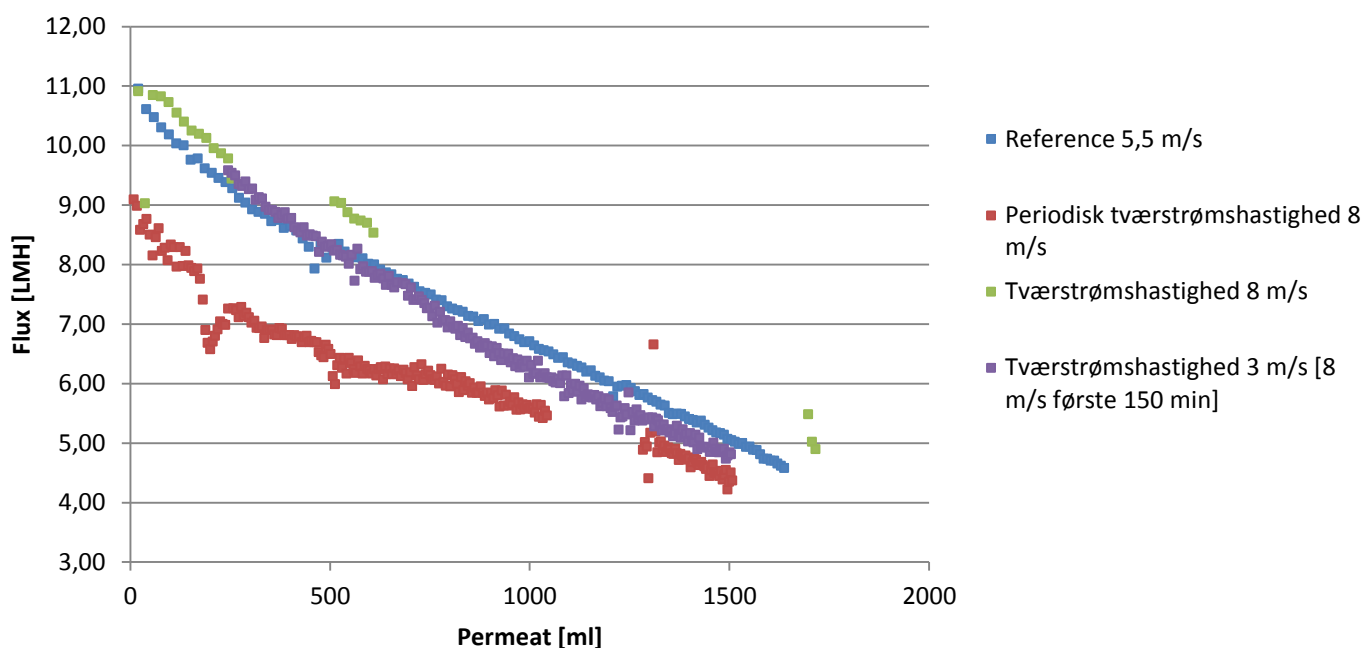
Efter endt forsøg med rensning af TOWW ses ingen tydelige tegn på fouling, dog mærkes et tyndt fedet lag på overfladen af membranen, hvilket kan skyldes indholdet af olie og fedt i TOWW. Sammenlignes membrankarakteriseringen med rensning af olieholdigt spildevand ses at fluxen er reduceret. Det er her vigtigt at tage i betragtning den relative høje konduktivitet i TOWW, der resulterer i nedsat osmotisk tryk og derved nedsat flux. Hvorvidt fluxfaldet også skyldes fouling undersøges ved modellering. Se afsnit 5.3.



Figur 17: Flux som funktion af tid for membrankarakterisering AL-FS og referenceforsøg 2

5.1.2 Tværstrøms hastighed

Rensningsforsøg blev udført med forskellige tværstrøms hastigheder for at ændre på de hydrauliske forhold. På Figur 18 ses flux som funktion af permeat for de forskellige tværstrøms hastigheder sammenlignet med referenceforsøg 2. Fluxen er plottet som funktion af permeat for bedre sammenligning idet volumen af permeatet er afgørende for ændring af det osmotiske tryk i drawopløsningen. Det fremgår af figuren at ændringen af tværstrøms hastighed har betydning for fluxen.



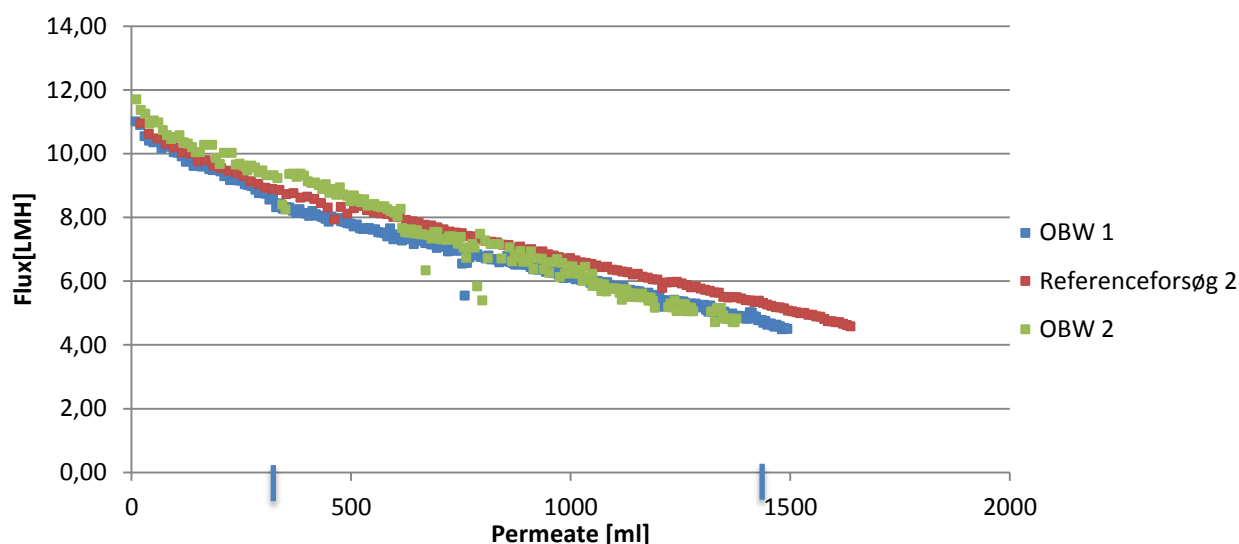
Figur 18: Flux som funktion af permeat for forskellige tværstrømshastigheder

Sammenlignet med referenceforsøget er tværstrømshastigheden ændret fra 5,5 til hhv. 8 og 3 m/s for FS samt ved en periodisk ændring over 15 min til 8 m/s ved 125 min og 1140 min. Fluxen stiger ved stigende tværstrømshastighed som forventet pga. ændringer i de hydrauliske forhold ved membranens overflade. Ved tværstrømshastighedsforsøg på 3 m/s er hastigheden 8 m/s de første 150 min, hvilket kan forklare den høje flux i starten sammenlignet med referencen. Efter 800 min falder fluxen under referencen for forsøg med lav tværstrømshastighed. Omvendt gør det sig gældende for tværstrømshastigheden på 8 m/s, der ligger højere end referencen. For den høje tværstrømshastighed (grøn graf) mangler en del data, hvilket skyldes fejl i datamålingen. Det samme gør sig gældende for det periodiske tværstrømshastighedsforsøg (rød graf) efter 1050 min og for 3 m/s (lilla), der i starten voldte problem med stabilitet af dataopsamlingen, hvorfor tværstrømshastigheden blev reduceret til 3 m/s for at opnå stabilitet i dataopsamlingen af drawopløsningens masse. Fluxen for det periodiske tværstrømshastigheds forsøg er betydelig lavere end de andre forsøg, hvilket ikke er forventet, idet forsøgsparametrene for de første 125 min er tilsvarende referencen, hvorfor fluxen burde være identisk med referencen de første 125 min. Membranorienteringen kan være en af forklaringerne, idet det er svært på den pågældende

membran at skelne mellem aktivlag og supportlag, hvorfor membranorienteringen kan have været supportlag mod fødestrømmen, hvilket resulterer i fouling af det porøse supportlag.

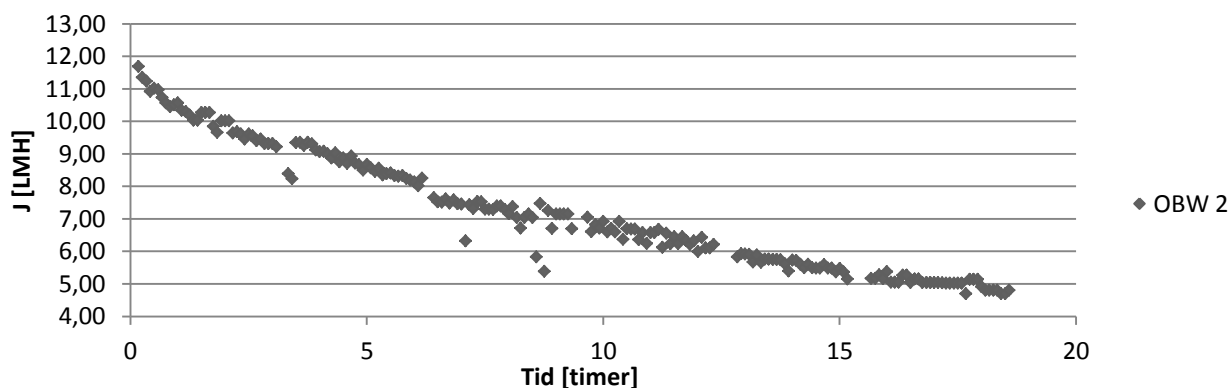
5.1.3 Osmotisk backwash

To forskellige forsøg med osmotisk backwash blev udført med henblik på at reducere fouling. Figur 19 viser fluxen som funktion af permeat for de to OBW og referenceforsøg. Ved første OBW forsøg (blå graf) blev udført OBW efter 125 og 1125 min, hvilket svarer til 260 og 1450 ml permeat som markeret på figur. Ved OBW forsøg 2 er udført OBW hver 3 time (grøn graf).



Figur 19: Flux som funktion af permeat for osmotisk back wash forsøg

Figur 20 ses flux for forsøg med OBW hver 3. time som funktion af tiden, der giver et bedre overblik over placeringen af OBW.

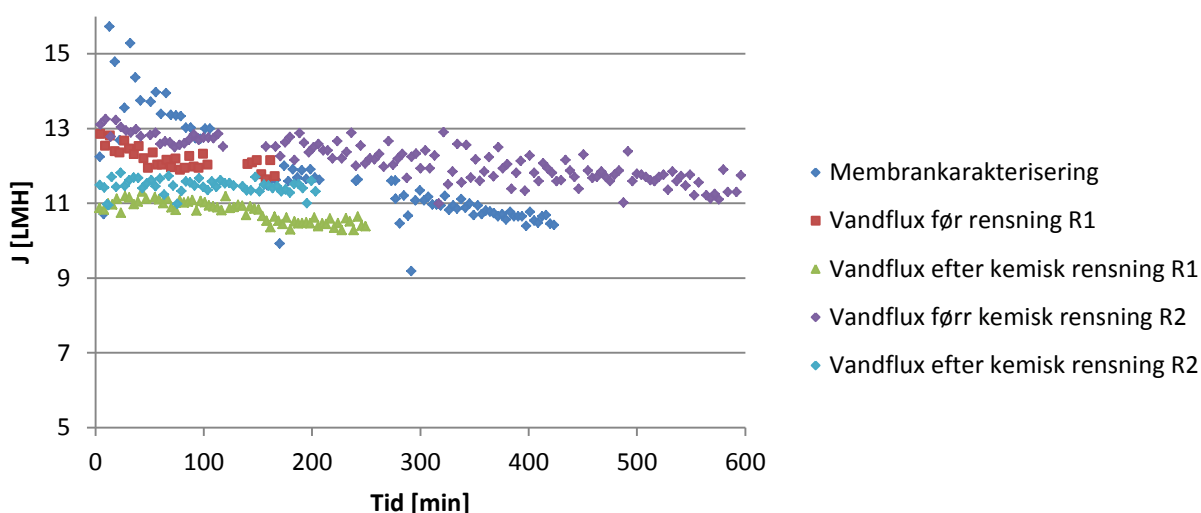


Figur 20: Flux som funktion af tid for forsøg med OBW hver 3. time

På Figur 19 og Figur 20 ses ingen direkte effekt af OBW på graferne, hvor en højere flux er forventet. Sammenlignet med referenceforsøget er fluxen efter permeat på 600 ml lavere.

5.1.5 Kemisk rensning og air flushing

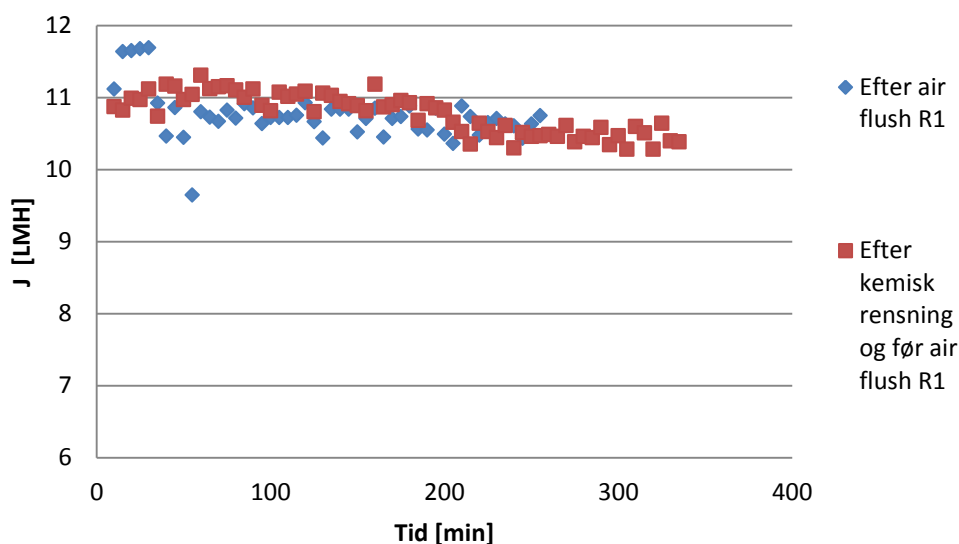
For at vurdere effekten af den kemiske rensning med Genesol 701 og 703 sammenlignes membrankarakterisering med vandfluxtest af tidligere anvendt membran før og efter rensning. Fluxtest og rensningen er foretaget på membraner fra de to referenceforsøg og membrankarakterisering på ren membran. På Figur 21 er plottet de fem grafer. Start fluxen for membrankarakteriseringen er højere end vandfluxtesten både før og efter kemisk rensning for begge membraner (R1, reference 1 og R2, reference 2) hvilket antyder fouling af membranerne.



Figur 21: Resultater fra kemisk rensningsforsøg, rensning af reference membran. Samlet plot af membrankarakterisering, vandflux før og efter rensning for hhv. referencemembran 1 og 2.

Fluxen for membrankarakterisering falder dog efter ca. 200 min. under fluxen for vandflux test forsøgene før rensningen. I begge tilfælde falder fluxen efter kemisk rensning med 10 %. Den kemiske rensning har altså ikke haft den ønskede effekt. Fluxfaldet kan skyldes en ændring af det eksisterende gellag på membranen, der er blevet ændret af kemikalierne anvendt og derved ændret passagen.

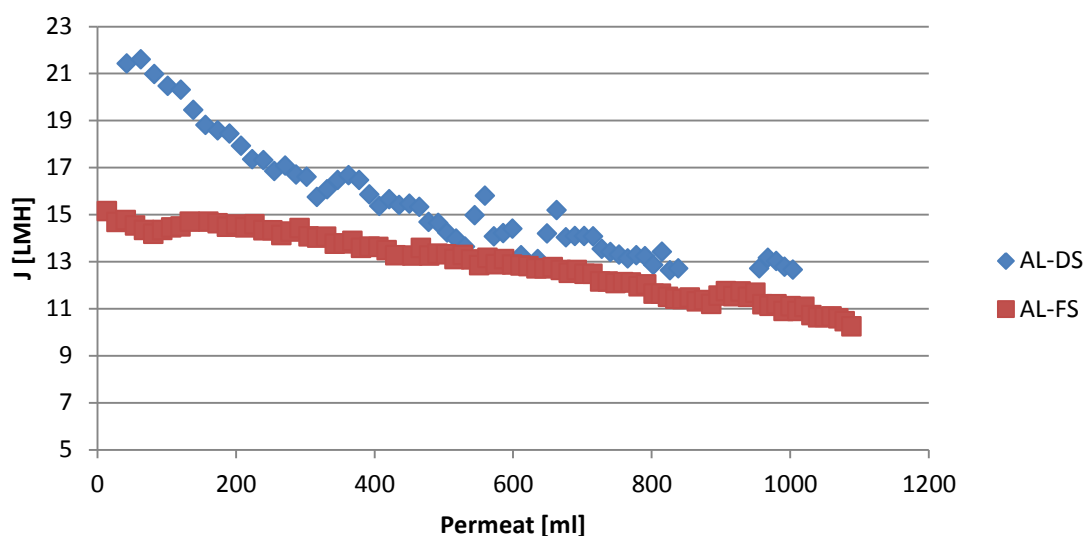
Efter den kemiske rensning blev der forsøgt med air- flushing, idet den kemiske rensning ikke havde nogen positiv effekt. Samme resultat gjorde sig gældende for air-flushing, der ses på Figur 22, hvor fluxen ikke har ændret sig efter air- flushingen.



Figur 22: Flux som funktion af tid før og efter air flushing

5.1.6 Koncentrationspolarisering

Forsøg har vist at membranorienteringen har betydning for den interne koncentrationspolarisering. Figur 23 viser flux som funktion af permeat for membrankarakteriseringer med forskellig membranorientering. Fluxen for aktivlag mod drawopløsning (AS-DS) er højere end ved orienteringen aktivlag mod fødestrøm (AS-FS). Forskellen kan forklares ved intern CP, der for AS-FS er fortyndende og for AS-DS koncentrerende. Idet fødestrømmen er rent vand er betydningen af den koncentrerende ICP minimal sammenlignet med fortyndende ICP af drawopløsningen i supportlaget jævnfør Figur 5. Det effektive osmotiske tryk bliver derfor reduceret væsentligt mere for membranorienteringen AS-FS end AS-DS. Af Figur 23 fremgår det ligeledes at fluxfaldet for AS-FS er væsentligt lavere hvilket skyldes at effekten af ICP aftager med fortyndingen af drawopløsningen. Ved permeat på 800 ml er fluxforskellen mellem de to membranorienteringer lav pga. fortynding af koncentrationen i drawopløsningen.



Figur 23: Membrankarakterisering for hhv. membranorienteringen AL-DS og AL-FS

5.2 Kvalitetsanalyser

5.2.1 Visuel vurdering

Det olieholdige spildevand TOWW anvendt kan visuelt karakteriseres ved en skarp lugt fra den biologiske rensning på renseanlægget samt en brun farve med svag synligt mængde af suspenderet stof. Den fortyndede drawopløsning efter endt rensning af TOWW er farveløst, lugtfrit og uden synlige partikler.

5.2.2 Karakterisering af TOWW

I forhold til at vurdere effektiviteten af rensning med FO er der udført analyser af det olieholdige spildevand til at karakteriserer denne. Resultaterne er vist i Tabel 3

Tabel 3: Analyseresultater for TOWW

	DOC (mg/l)	SS (mg/l)	TDS (mg/l)	Konduktivitet (μ S/cm)	pH	COD (mg/l)	Olie og fedt (mg/l)
TOWW	947	34	6658	10620	8,3	2891	110

Indholdet af total opløst fast stof (TDS) og opløst organisk carbon (DOC) er relevant i forhold til tilbageholdelsen af stoffer, da rensningen sker ved diffusion, der kræver at stof er opløst for at passere. Sammenlignes DOC med COD ses det at 33 % af det organiske stof udgøres af DOC. Indholdet af suspenderet stof (SS) er lavt i forhold TDS.

Konduktiviteten er relativ høj hvilket kan udgøre en ulempe i forhold til den osmotiske trykforskel mellem fødestrøm og drawopløsning.

pH niveauet ligger indenfor det tilladte interval for membranens operationsniveau.

Indholdet af olie og fedt målt af AnalyTech er højere end det tilladte udledningskrav for udledning af spildevand til det kommunale rensningsanlæg. Dette var forventet i forhold til tidligere beskrevet.

5.2.3 Karakterisering af rensed TOWW

En direkte karakterisering af permeatet fra FO rensningen er ikke muligt, men derimod er analyserne lavet af drawopløsningen fortyndet af permeatet. Pga. det høje indhold af CaCl_2 , der udgør interferens i flere analyser, er der kun lavet DOC samt olie og fedt analyse af den fortyndede drawopløsning. Der er for hvert FO forsøg med rensning af TOWW udført DOC analyse af drawopløsningen. Olie og fedt analysen er foretaget på drawopløsning fra første referenceforsøg. Tabel 4 viser resultaterne fra analyserne af DOC. Tilbageholdelsen er

beregnet ud fra $rej = 1 - \frac{C_{ds} \times CF}{C_{fs}}$, $CF = \frac{V_{ds}^t}{V_{ds}^t - V_{ds}^0}$

Tabel 4: DOC resultater for fortyndede drawopløsninger

DRAW-OPLØSNING	Reference 1	Reference 2	1,5x tværstrøm	0,5x tværstrøm	Periodisk tværstrøm	OBW 1	OBW hver 3. time
DOC -DS (mg/L)	2,7	3,3	3,1	3,3	3,0	4,1	5,1
Rej %	99,1	99,0	99,1	98,9	99,0	98,8	98,3

Den gennemsnitlige tilbageholdelse af DOC er 99 % sammenlignet med TOWW.

For første FO forsøg (reference 1) blev udført olie og fedt analyse. Resultatet er vist i Tabel 5.

Tabel 5: Olie og fedt analyse af drawopløsning

	Drawopløsning Reference 1	Rej %
Olie og fedt (mg/L)	0,3	99,2

Tilbageholdelsen af olie og fedt er ligeledes 99 % i forhold til indholdet i TOWW.

5.2.4 Estimeret renhed efter RO

Tidligere forsøg på Grundfos har vist at RO har en tilbageholdelse af DOC på 95 % og af olie og fedt på 95,5 %. Koncentrationen af DOC og olie og fedt i det rensede olieholdige spildevand efter FO og RO estimeres ud fra dette, se Tabel 6

Tabel 6: Estimeret koncentration af DOC og olie og fedt efter rensning af drawopløsning med RO

	DOC (mg/l)	Olie og fedt (mg/l)
Estimeret konc. efter RO	0,18	0,014

Ved denne estimering ses det at ved rensning af drawopløsning med RO vil fjernelsen af DOC samt olie og fedt blive meget høj.

5.3 Modellering

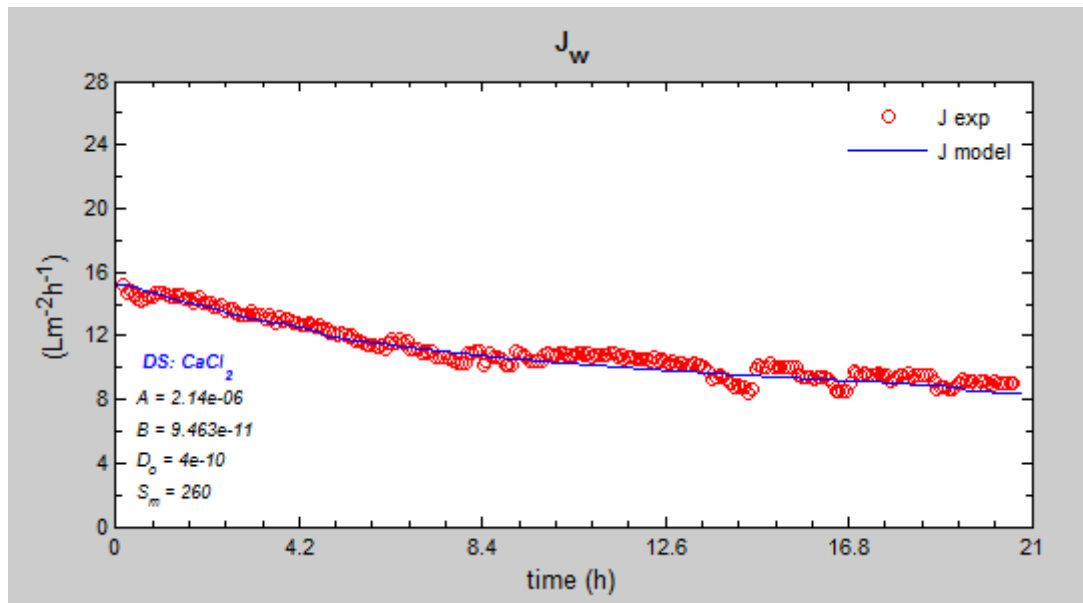
Ud fra membrankarakteriseringsforsøg blev tilbageholdelsen af CaCl_2 bestemt til 99,8 % hvilket svarer til en tilbageflux af CaCl_2 på $B = 9,463 \cdot 10^{-11} \frac{\text{m}}{\text{s}}$. Den minimale saltflux er positiv i forhold til reduktion af det effektive osmotiske tryk og tab af drawopløsning.

Rent vand permeabilitetskoefficienten A er bestemt til $2,143 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}}{\text{s} \cdot \text{bar}}$ ud fra flux som funktion af tryk.

Dette anvendes nu i modellen. Ved at fitte eksperimentel data fra membrankarakteriseringen AS-FS med modellen (ligning (26)) bestemmes

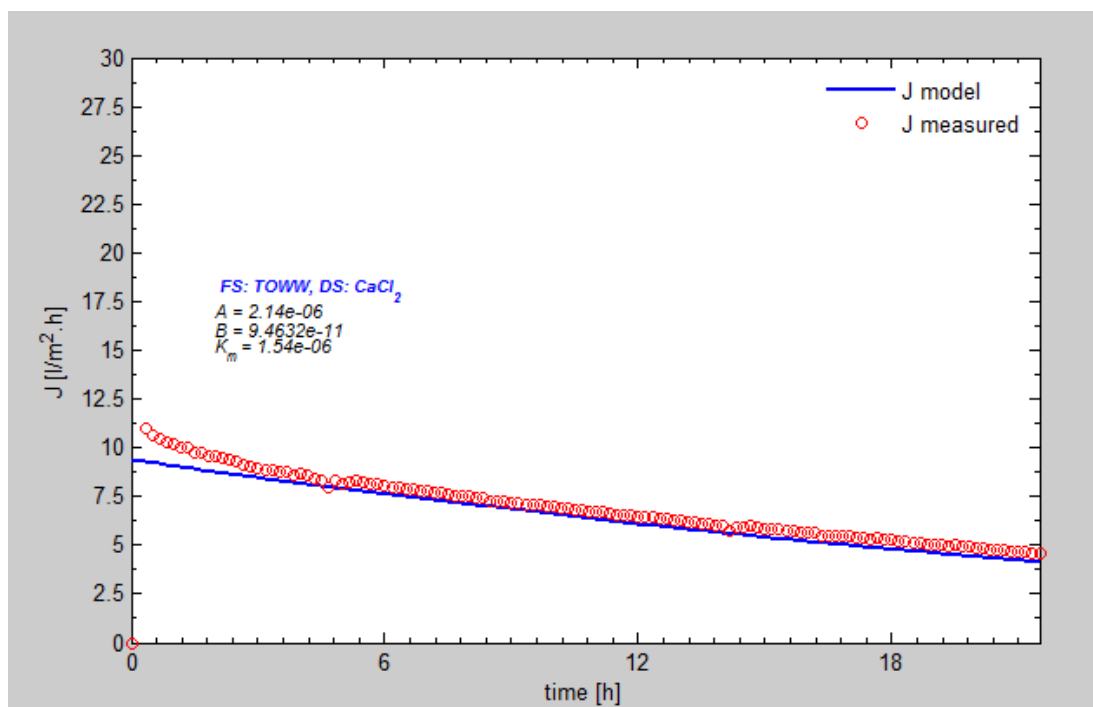
stofovergangstallet $K_m = 1,54 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}}{\text{s}}$, hvor $D_s = 4 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ og $S_m = 260 \cdot 10^{-6} \text{m}$. Af membranproducenten er S_m oplyst til $250 \cdot 10^{-6} \text{m}$ hvilket har været udgangspunktet for modelleringen.

På Figur 24 ses fittet af modellen og eksperimentel flux data for membrankarakteriseringen AL-FS. Ved denne modellering antages at $\pi_f = 0$ idet der anvendes demineraliseret vand som fødestrøm.



Figur 24: Bestemmelse af K_m ved modellering. Flux som funktion af tid for eksperimentel membrankarakterisering og model.

Efter bestemmelse af K_m er det nu muligt at bestemme K_f ved at fitte eksperimentel data fra rensning af olieholdigt spildevand ved at bruge ligning (41) som model. Her tages π_f i betragtning idet konduktiviteten af TOWW nedsætter $\Delta\pi_{effektiv}$. Det antages at konduktiviteten i TOWW udgøres af NaCl og ud fra den antagelse beregnes π_f .



Figur 25: Modellering af reference. Flux som funktion af tid for reference 2 (rød kurve) og model (blå kurve)

Ved modelleringen ses at K_f ikke har betydning for fluxen ved rensning af TOWW. Figur 25 viser modelleringen af referenceforsøg 2. Bruges ligning (26) som model og tages π_f i betragtning, stemmer modellen overens med fluxresultater fra referenceforsøg 2. Fluxforskellen mellem membrankarakteriseringen og rensning af TOWW skyldes altså ændring af $\Delta\pi_{effektiv}$ pga. indhold af salte i TOWW og ikke pga. fouling.

6.0 Diskussion

6.1 Effektiviteten af forward osmose

Resultater fra rensning af TOWW og modellering tyder på at fouling er minimal. Dette stemmer overens med at forsøgene på at reducere fouling ikke resulterede i højere flux sammenlignet med referencen. Det observerede gellagt på membranoverfladen påvirker ikke fluxen, hvilket kan skyldes det lave hydrauliske tryk ΔP , der er fordelen ved FO i forhold til trykdrevne membranprocesser som fx RO. Pga. det høje tryk er fouling ofte et problem ved RO. Forsøg med rensning af TOWW er fortaget over ca. 21 timer, hvilket er kort tid sammenlignet med kontinuert rensning af spildevandet, hvor membranen udskiftes sjældent. Derfor er det interessant at undersøge rensning over længere tid evt. med udskiftning eller rekoncentrering af drawopløsning og følge fluxudviklingen og observere om fouling vil stige som funktion hvor meget spildevand der renses.

Osmotiske backwashforsøg havde ingen effekt på fluxen grundet den minimale fouling, derfor kan det ikke ud fra disse forsøg konkluderes hvorvidt OBW er en effektiv metode. Tidligere studier på Grundfos har vist at OBW er effektiv ved FO rensning med fx CTA membraner, hvor foulingen er betydeligere. Ved OBW anvendt i dette studie udskiftes både FS og DS hvilket resulterer i lille forurening. Saltforurening i FS kan efterfølgende ikke forhindres, samtidig fortyndes DS efter endt OBW. Forureningen i FS er dog minimalt i det membranmodulet efterfølgende skylles med vand for at minimere dette. Efter længere anvendelse af OBW drawopløsning indeholdende NaCl er udskiftning nødvendig pga. fortynding samt forurening. Dette kan forhindres ved at anvende backwash metoden, hvor der i stedet for at anvende et OBW system med OBWDS, udnyttes det kemiskpotentiale i fødestrømmen. Denne metode er anvendt af Hickenbottom. DS udskiftes med rent vand og det kemiske potentiale i FS udgør nu den drivende kraft for fluxen i osmotisk back wash (Hickenbottom, 2012). Denne metode har fordelen at fødestrømmen bliver fortyndet under OBW. Ulempen er dog at det osmotiske tryk i fødestrømmen er lavere end NaCl opløsningen anvendt i dette projekt, hvorfor fluxen er lavere og dermed også effekten af OBW.

Den kemiske rensning med Genesol havde ingen effekt på fluxen pga. den minimale fouling. Det er derfor heller ikke muligt at vurdere hvorvidt metoden har været effektiv. Genesol 701 og 703 har ikke haft den ønskede effekt på det fedtede gellag på membranoverfladen, derimod den omvendte effekt idet, der efter rensningen observeredes et fluxfald. Som tidligere nævnt kan dette skyldes kemikaliernes indvirkning på gellaget, der har ændret strukturen af denne. En karakterisering af gellaget vil være nyttigt for at finde årsagen til denne ændring af fluxen. Fordelen ved den anvendte membran er at den har et bredt pH interval, hvorfor den er modstandsdygtig overfor mange syrer og baser. Den kemiske rensning er kun testet med produktet Genesol, beregnet til FO, der består af flere kemikalier end syrer og baser. Ved videre arbejde med kemisk rensning kan effekten af ren syre eller base med forskellig pH testes, for at finde det mest effektive kemikalie.

Kvaliteten af det rensede spildevand er høj. Tilbageholdelsen af olie og fedt samt DOC er 99 %, hvilket er positivt i forhold til genanvendelsesmuligheden af processpildevandet. Før en evt. genanvendelse af det rensede spildevand er en udvinding af permeatet fra drawopløsningen nødvendig. Potentialitet i genanvendelsen af processpildevandet ved rensning af FO skal vurderes ud fra den endelige kvalitet efter udvinding af det rensede spildevand fra drawopløsningen, der resulterer i en yderligere rensning af spildevandet.

Membranen er effektiv både hvad angår tilbageholdelse af olie og fedt samt DOC, saltflux og tendens til fouling som oplyst af membranproducent. Dette gør sig gældende for korte rensningsforsøg. Hvorvidt membraneffektiviteten holder for længere forsøg og hvor lang levetid membranen har, vil være interessant at undersøge også med henblik på kontinuert rensning af spildevand med efterfølgende rekonzentrering af drawopløsning. Sammenlignet med andre FO membraner CTA og TFC, er denne nye type, testet i dette projekt, væsentlig bedre hvad angår både flux og tendens til fouling.

6.1.1 Optimering af forward osmose

Den pågældende membran har vist sig effektiv også hvad angår flux i forhold til fx CTA membraner. Fouling samt saltflux er minimal. For at forbedre fluxen yderligere skal der ske en ændring af membranpermeabiliteten.

Ud fra tværstrøms hastighedsforsøgene kan det konkluderes at ekstern koncentrationspolarisering har betydning for fluxen. Fluxen kan optimeres ved øget tværstrøms hastighed, der nedsætter grænselaget på membranoverfladen og derved øger det effektive osmotiske tryk. Øget tværstrøms hastighed resulterer også i øget energiforbrug til pumper, der skal opvejes med den øgede effektivitet af FO.

Membranorienteringen har ligeledes betydning for intern koncentrationspolarisering.

Vendes membranen aktivlag mod drawopløsningen er fluxen højere for membrankarakteriseringen. Hvorvidt dette også gør sig gældende for rensning af TOWW kræver tests, idet denne membranorientering kan resultere i fouling i supportlaget.

Typen af drawopløsningen og koncentrationen har ligeledes betydning for flux og saltflux, der er værd at undersøge set miljømæssigt og økonomisk.

6.1.2 Behandling af drawopløsning

Ved udvindingen af det rensede spildevand er det muligt samtidigt at rekoncentrere drawopløsningen således at denne kan genanvendes og opretholde det osmotiske tryk.

Dette er muligt ved RO, hvor drawopløsning bliver opkoncentreret og der sker en yderligere rensning af permeatet gennem RO membranen, der har en høj tilbageholdelse af DOC og olie og fedt som FO. Dette betyder at kvaliteten af det rensede spildevand stiger, som vist i afsnit 5.2.4, og derved stiger potentialet i genanvendelsen. Som det fremgår af afsnit 5.2.4 er RO en effektiv metode til rensning af drawopløsningen. Ud fra estimeret tilbageholdelse er koncentrationen meget lav for både DOC og olie og fedt efter RO.

Andre metoder til at udvinde det rensede spildevand kunne være elektrodialyse.

Energimæssigt er RO den mest favorable metode. Ifølge Avlonitis et al. er energiforbruget til afsaltning af havvand med RO 6,7-8,0 kWhm⁻³ (Avlonitis, Kouroumbas, & Vlachakis, 2003),

hvor det for elektrodialyse er omkring 20 kWhm^{-3} (S.K. ADHIKARY, 1991). Begge metoder har den fordel at vand udvindes mens drawopløsning bliver opkoncentreret igen.

6.2 Videre arbejde

RO forsøg med udvinding af det rensede spildevand er nødvendig for at vurdere, hvorvidt det er muligt at genanvende processpildevandet i produktionen ved brug af et fuldskalaanlæg bestående af kombineret rensning med FO og RO. Ligeledes er det nødvendigt at teste et sådant anlæg under kontinuert funktion, hvor FO renses selve spildevandet og RO opkoncentrerer drawopløsningen samt udvinder rensset spildevand. Såfremt et sådant anlæg lever op til kvalitetskravene for vand til anvendelse i produktionen, er det interessant at undersøge hvorvidt det er rentabelt. Her skal udgifter undersøges i form af levetid af hhv. membran og drawopløsning samt anlæggets strømforbrug. Levetid af membran vil afhænge af foulingen samt evt. kemisk rensning. Genanvendelsen af drawopløsning vil med tiden kræve tilførsel af CaCl_2 pga. saltflux gennem FO membran. Desuden kan der kræves en evt. udskiftning pga. ophobning af uønskede stoffer i opløsningen, der tilbageholdes af RO.

De samlede udgifter skal ses i forhold til udlednings- og vandafgifter, der kan spares ved genanvendelse af processpildevandet. Desuden er det også værd at medregne miljømæssige fordele ved genanvendelsen, der vil resultere i god omtale for Grundfos som virksomhed.

6.2.1 Kvalitetskrav for vand i produktionen

Flere steder i produktionen anvendes vand af RO kvalitet, hvorfor rensning med FO efterfulgt af RO er lovende som metode. En nærmere undersøgelse af kvalitetskrav til anvendelse i produktionen er dog nødvendig. Interessant er det også at undersøge muligheden for en direkte genanvendelse, hvor vandet renses direkte efter brug og genanvendes i samme funktion således at forurening fra andre kilder reduceres. Dette udelukker rensning i renseanlægget, hvilket giver flere udfordringer i rensningen med FO alt efter kvaliteten af processpildevandet fra den pågældende funktion. Det er muligt at visse funktioner er egnet til direkte genanvendelse, men koncentrationen af olie og fedt samt andre uønskede stoffer

er høj i processpildevandet fra fx vaskemaskinerne i produktionen, der fjerner metalspåner og olie fra komponenterne.

7.0 Konklusion

Dette projekt er udarbejdet med henblik på at undersøge hvorvidt forward osmose er en effektiv rensningsmetode til rensning af olieholdigt spildevand fra Grundfos' produktion i forhold til at opnå en egnet vandkvalitet til genanvendelse. Formålet er desuden at undersøge forskellige metoder til at reducere eller fjerne membranfouling. På baggrund af resultaterne kan det konkluderes at rensning med forward osmose opnåede en høj vandkvalitet. Ved yderligere rensning med RO er renheden efterfølgende høj og potentialet i metoden til genanvendelse af processpildevand i produktionen er derfor stort. Forward osmose membranen har høj tilbageholdelse af opløst organisk kulstof og olie og fedt. Trods høje koncentrationer af urenheder i det olieholdige spildevand har resultater fra eksperimentelle forsøg samt modellering vist at membranfoulingen er minimal og at denne ingen indvirkning har på fluxen. Pga. den minimale fouling er det ikke muligt ud fra resultaterne at konkludere hvorvidt de forskellige tiltag til at reducere fouling er effektive. Forsøg med forskellige tværstrømhastigheder og membranorientering har vist at koncentrationspolarisering har betydning for det effektive osmotiske tryk og derved fluxen.

8.0 Litteraturliste

- Amjad, Z. e. (2010). *The Sceince and Technology of Industrial Water Treatment*. (Z. Amjad, Ed.) CRC Press.
- Baker, R. W. (2012). *Membrane Technologyand applications* (3. ed.). John Wiley & Sons Ltd.
- Brorson, M., & Larsen, T. (2009). *Lærebog i hydraulik*. Aalborg Universitetsforlag.
- Brun, I. (2013). *Tilslutningstilladelse- Miljøgodkendelse*. Viborg kommune, Teknik og miljø.
- Cath et al. (2006). Forward Osmosis; Principles, applications, and recent developments. *Journal of Menbrane Science*, 281, 70-87.
- Chang, R. (2000). *Physical Chemistry for the Chemical and Biological Sciences*. University Science Books.
- Christiansen, M. (2013, april 29). *Fakta om vand*. Retrieved oktober 22, 2013, from ViVa- Viden om vand, Københavns Universitet: <http://www.viva.life.ku.dk/Formidling/Fakta-om-vand.aspx>
- Clement, Karsten et. al. (2009). *Kemiske enhedsoperationer*. Polyteknisk forlag.
- DWF. (n.d.). *Vand i tal*. Retrieved oktober 24, 2013, from http://www.danishwaterforum.dk/rethinkwater/vand_i_tal.html
- FN forbundet, D. U. (2013). *Vand og sanitære forhold*. Retrieved oktober 22, 2013, from Globalis: <http://www.globalis.dk/Tema/Vand-og-sanitaere-forhold>
- GEUS. (2010, juli 27). *Vi påvirker grundvandet*. Retrieved oktober 24, 2013, from Grundvand-en livsvigtig ressource: http://www.geus.dk/viden_om/gv05-dk.html
- GEUS. (n.d.). *Grundvand i resten af verden*. Retrieved oktober 22, 2013, from Grundvand: http://www.geus.dk/viden_om/gv07-dk.html
- Gregory, J. (n.d.). *Coagulation and Flocculation*. University College London.
- Grundfos. (2012, 09 18). *Vand*. Retrieved 10 25, 2013, from insite: <http://insite.grundfos.com/notes/intranet/Baere.nsf/webDocsByID/4D9FEEF8762545AAC1257960003C8861>
- Hickenbottom, K. e. (2012). Forward osmosis treatment of drilling mud and fracturing wastewater from oil and gas operations. *Desalination*, 312, 60-66.
- Janáček, K., & Sigler, K. (1996). Osmotic Pressure: Thermodynamic Basic and Units of Measurement. *Folia Microbiol*, 41, 2-9.
- Lenntech. (n.d.). *Membrane cleaning methods*. Retrieved 12 18., 2013, from Lenntech Water Treatment Solutions: <http://www.lenntech.com/membrane-cleaning.htm>
- Mallevalle, J. e. (1996). *Water Treatment Membran Processes*. McGraw-Hill.
- Mi, B., & Elimelench, M. (2009). Organic fouling of forward osmosis membranes: Fouling reversibility and cleaning without chemical reagents. *Journal of membrane Science*, 337-345.
- Miljøstyrelsen. (2006). *Tilslutning af industrispildevand til offentlige spildevandsanlæg*. Retrieved oktober 24, 2013, from <http://www2.mst.dk/Udgiv/publikationer/2006/87-7052-055-0/pdf/87-7052-055-0.pdf>
- Miljøstyrelsen. (2007). *Den danske vandressource- og den globale*. Retrieved oktober 24, 2013, from Natur og Miljø :

- <http://www2.mst.dk/common/Udgivramme/Frame.asp?http://www2.mst.dk/udgiv/Publikationer/2007/87-7052-322-3/html/kap06.htm>
- Miljøstyrelsen. (n.d.). *Industriens vandforbrug og emissioner i spildevand*. Retrieved oktober 24, 2013, from Ecoinnovation:
http://www.ecoinnovation.dk/Emneoversigt/IsaerForVirksomheder/Finansiering_tilskud/MUDP12_Industri_vand.htm
- Mulder, M. (1996). *Basic Principles of Membrane Technology* (2. ed.). Kluwer Academic Publishers.
- Naturstyrelsen. (2013, september). *Udledning fra industrien*. Retrieved oktober 24, 2013, from naturstyrelsen.dk: http://www.naturstyrelsen.dk/Vandet/Vand-i-hverdagen/Spildevand/Udledning_fra_industrien/
- Parsons, S. A., & Jefferson, B. (2006). *Introduction to Potable Water Treatment Processes*. Blachwell Publishing.
- Peinemann, K.-V., & Nunes, S. P. (Eds.). (2010). *Membranes for Water treatment*. WILEY-VCH.
- Quintanilla, V. A. (n.d.). *Reverse osmosis, nanofiltration and forward osmosis: instruction material*. Grundfos Holdings A/S.
- UN water. (2013). *Water Security & the Global Water Agenda*. Retrieved oktober 29, 2013, from A UN-Water Analytical Brief:
http://www.unwater.org/downloads/watersecurity_analyticalbrief.pdf
- Wada, Y., & van Beek, L. P. (2010). Global depletion of groundwater resources. *Geophysical Research Letters* vol.37.
- Wang, L. K. (2010). Membrane and Desalination Technologies. In *Membrane and Desalination Technologies*. Springer.
- Winther, L., Henze, M., Linde, J. J., & Jensen, H. (1998). *Spildevandsteknik*. Polyteknisk forlag.
- Wolfe, T. D. (2011). OSMOTIC PRESSURE CALCULATION USING PITZER EQUATION.
- Yoon, H. e. (2013). Biofouling occurrenceprocess and its control in the forward osmosis. *Elsevier- Desalination*, 325, 30-36.
- Zaho et al. (2011). Recent developments in forward osmose: Opportunities and challenges. *Joournal of Membrane Science*, 396, 1-21.

9.0 Bilag

9.1 Kemikalieliste forward osmose forsøg

Kalciumklorid CaCl_2
Sigma-Aldrich
LOT# SLBB5375V
 $\geq 96,0$ % anhydrous

Natriumklorid NaCl
Sigma-Aldrich
LOT#SZBC0050V
 $\geq 99,0$ %

Genesol 703
Genesys Internationals
Batch No. 03L11/5

Genesol 701
Genesys Internationals
Batch No. 16G13/3

Hydrogenklorid HCl
Merck KGaA
37%

9.2 Beregning af flux ud fra data

Rådata fra FO setup indeholder parametrene tid, konduktivitet, temperatur, tryk, masse af

DS samt pumpeniveau. Ud fra tid og masse beregnes flow gennem membranen $F = \frac{\Delta \text{masse}}{\Delta \text{tid}}$

for hver datamåling (hver 5. min). Derefter beregnes flux i LMH ud fra membranareal $J = \frac{F}{A_m}$.

Derefter normaliseres fluxen efter temperaturen 24°C ved

$$J_{24} = J e^{\left(-522,9 \left(\left(\frac{1}{24+125,6} \right) - \left(\frac{1}{T_{Avg}-125,6} \right) \right) \right)}$$

Hvor T_{Avg} er gennemsnitstemperaturen af hhv. DS og FS. J_{24} er fluxen anvendt i resultatafsnittet.

Den normaliserede flux ligning er udarbejdet på Grundfos og udledt af

$$J_{24} = (TCF) * J$$

Hvor $TCF = \exp U \left[\frac{1}{T+273} - \frac{1}{297} \right]$, hvor U er en specifik faktor opgivet af membranproducent (Wang, 2010). I dette tilfælde er anvendt en konstant opgivet for TFC (Thin-film Composit) membraner.