

## **MEMBRAAN TECHNOLOGIE EN ENERGIE PRODUCTIE: FYSISCH -CHEMISCHE BASIS**

Bijdrage medegeedeeld door ON4BIF, tijdens de zondag morgen ZX-ronde, op 14/10/12. Onderwerp aangebracht door PA1JT, die terzake een verslag van RWS ter beschikking stelt.

### **1. Fysisch-Chemische basis**

Zeewater bevat naast materialen in suspensie (organische stoffen, mineralen ..) voornamelijk opgeloste zouten en gassen. Belangrijkst i.v.m. osmose zijn de zouten, meer bepaald het NaCl, bekend als keukenzout. NaCl is een ionaire verbinding (Na<sup>+</sup> ion, Cl<sup>-</sup> ion) ontstaan door overdracht van een valentie elektron van het Na naar het Cl atoom. Het NaCl molecuul is daardoor een dipool structuur die wordt samengehouden door elektrostatische kracht (cf. wet van Coulomb). Precies daardoor valt het NaCl molecuul uiteen zodra het oplost in water: de dielektrische constante van water is ongeveer 50 maal hoger dan die van lucht. De bindende kracht wordt dus 50 maal kleiner. Het Na<sup>+</sup> ion, klein van afmetingen, gedraagt zich in water als een puntlading.

Het water molecuul is niet lineair van vorm, doch een rechthoekige driehoek structuur met negatief ladingscentrum op het zuurstof atoom. De aantrekkingskracht tussen dat ladingscentrum en Na<sup>+</sup> atomen in waterige oplossing maakt dat de Na atomen zich omringen met minimaal zes watermoleculen, vandaar het voorstelling: Na<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>. Dit hydraat is uiteraard veel groter in diameter dan het Na<sup>+</sup> ion.

### **2. Klassiek voorstelling van het osmose verschijnsel.**

De eerst gekende membranen waren van biologische oorsprong. Later werden kunstmatige membranen vervaardigd uit polymeren. De naam semi-permeabel verwijst naar naar de doorlatendheid van het membraan voor specifieke bestanddelen in oplossing, terwijl andere materialen volledig worden tegengehouden: zo zijn er membranen die enkel doorlatend zijn voor waterstof ionen (H<sup>+</sup>, het allerkleinste ion), maar ook voor andere opgeloste stoffen ("ion specific membranes"). Een klassiek voorbeeld hiervan betreft het functioneren van onze nieren: niermembranen laten opgeloste zouten en ureum door, doch houden suikers en bloed cellen tegen. De membranen waarover sprake in deze context zijn water doorlatend, doch blokkeren andere stoffen/ionen (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> .....) opgelost in zeewater. De poriën diameter in het membraan is daarom van de grootte orde van 10 nano meter (nm, 10<sup>-9</sup> m).

Voor wat volgt maken we in eerste instantie gebruik van een fysisch model, waarvan we verder beperkingen aan het licht brengen. Het model bestaat uit een vat, met daarin een scheidingswand die het vat in twee compartimenten verdeelt. De scheidingswand is in dit geval het semi-permeabel (water doorlatend) membraan. In een van de compartimenten is zoet water aangebracht, in het andere compartiment zout water. Proefondervindelijk stelt men vast dat het zoutwater niveau stijgt tot wanneer een evenwichtstoestand wordt bereikt. De stijghoogte vertegenwoordigt een hydrostatisch drukverschil, de zogenaamde "osmotische druk".

Die druk wordt om historische redenen tot op vandaag nog uitgedrukt in verschillende eenheden, zoals daar zijn cm of m waterkolom, atmosfeer, Bar, inch waterkolom ...) maar ook, zoals het hoort, in  $\text{N/m}^2$  of Pa.

De stijghoogte bewerkstelligd door osmose is afhankelijk van de zoutconcentratie. Die bedraagt ongeveer 34,5 g per liter zeewater en 9 g/liter in fysiologische oplossing. Deze laatste concentratie beantwoordt aan de eis van isotonisiteit met biologische materialen (cellen), en vermijdt o.m. hemolyse van rode bloedcellen.

### 3. Fysische wetmatigheid.

Met het berekenen van de osmotische druk als functie van de concentratie van materialen in oplossing zijn namen van beroemde fysici en chemici verbonden. Opzoekingen door van t'Hoff en Debije resulteerden in volgend eenvoudig verband :

$$\Pi = i \cdot n \cdot R \cdot T$$

waar  $\Pi$  : osmotische druk (of drukverschil) uitgedrukt in atmosfeer

$i$  : een coëfficiënt die de getalwaarden 1, 2, 3 .. kan aannemen

$R$ : de universele gasconstante, hier uitgedrukt in liter.atm./mol.graad

$T$  : Kelvin temperatuur (293 graad bij  $20^0$  Celsius)

$n$  : de concentratie van de opgeloste stof in mol/liter (1 mol van een stof is evenveel gram van die stof als het molecuul gewicht aanduidt. Het molecuul gewicht is de som der atoomgewichten. Voor NaCl bedraagt die 58,5. Een mol NaCl weegt aldus 58,5 g)

Voorbeeld: voor een fysiologische oplossing met concentratie 9 gram NaCl per liter vindt men( met  $i = 2$  daar NaCl volledig is gedissocieerd in oplossing, in een  $\text{Na}^+$  en een  $\text{Cl}^-$  ion)

$$\Pi = 2 \times \frac{9}{58,5} \times 0,082 \times 293 = 7,4 \text{ atmosfeer of } 74 \text{ m waterkolom}$$

Voor zeewater met zoutconcentratie van 34,5 g/liter bekomt men 27 atmosfeer of 270 m waterkolom.

Deze manier van voorstellen is **misleidend** in die zin dat ze suggereert dat een experimentele opstelling zoals geschetst volstaat om een water stijghoogte van 270 m te bewerkstelligen, wat bij sommigen de reactie opwekt “gedaan met stuwdammen en waterkracht centrales, en hoera voor osmose !”. Een degelijke ongenueanceerde voorstelling berust, zoals te verwachten, ten dele op “science fiction” zoals verder aangetoond.

#### 4. Meer recente Inzichten

Een meer recente studie van osmose, gebaseerd op thermodynamica, laat toe het verschijnsel te verklaren op grond de chemische potentiaal : de chemische potentiaal van het water dient aan beide zijden van het membraan gelijk dienen te zijn. Het water is in dit experiment namelijk de enige systeemcomponent die vrij beweeglijk is doorheen het membraan, en die aldus de evenwichtsinstelling bewerkstelligt.

**Nota** : Deze vereiste vertoont gelijkenis met de gekende evenwichtvoorwaarde in de elektro-statica, die leert dat de potentiaal (i.e. de potentiële energie per eenheidslading) bij evenwicht in elk punt op een geleider dezelfde is. Zo ook beschrijft **chemische potentiaal** de energie per mol van een (zuivere) stof in zijn afhankelijkheid van temperatuur, druk, concentratie, elektrische lading, oppervlakte-energie enz .. Bij fysisch-chemisch evenwicht in een systeem neemt die potentiaal van een gegeven component (hier: water) aldus ook dezelfde waarde aan, overal in dat systeem.

Op grond van dit inzicht kan de evenwichtinstelling van osmotische druk opnieuw worden bekeken. Men is hierbij gewaarschuwd voor verkeerde en onvolledige formuleringen ter zake, te vinden op diverse websites op internet. **Een grondige studie op grond van thermodynamica levert volgende informatie:**

- de osmotische druk bewerkstelligd door geconcentreerde zoutoplossingen (zoals zeewater) is merkkelijk **kleiner** dan deze berekend op grond van de formule van Van t'Hoff ; de concentratie moet worden vermenigvuldigd met een coëfficiënt kleiner dan 1, (de z.g. activiteitscoëfficiënt);
- de osmotische druk is strikt genomen een **statische grootheid** : het is de druk die, uitgeoefend op het zout water oppervlak, de instroom van zoet water belet;
- elke **instroom** van zoet water **verlaagt** de zout concentratie en de osmotische druk

De grootste verdienste van de thermodynamica, in dit verband, is evenwel dat ze de oorsprong van de osmotische druk verklaart. Het oplossen van zouten in water blijkt gepaard te gaan met een **verlaging van de chemische potentiaal van het water**. De osmotische druk **compenseert** die potentiaalverlaging, en wel zodanig dat precies voldaan is aan voornoemde vereiste dat de potentiaal aan beide zijden van het membraan gelijk is/wordt.

#### 5. Studie van de Dynamica van het Systeem

De verhoogde druk in het zout water compartiment, bij instroom van zoet water doorheen het membraan, wordt aangewend om een schroef en generator aan te drijven met het oog op energie productie.

De stromingsweerstand van het membraan (i.e. de lage permeabiliteit) veroorzaakt daarbij een aanzienlijk **drukverval**, te vergelijken met de spanningsval over een Ohmse weerstand bij stroomdoorgang. Dit drukverval **vermindert de “netto” osmotische druk**, daardoor de beschikbare kracht op de schroef van de generator en dus finaal het vermogen van de installatie (arbeidstempo, geleverde energie per tijdseenheid).

De osmotische druk **vermindert tijdens de instroom van zoet water** ingevolge de afname van zout concentratie. Om over constante druk/kracht te beschikken is het dus noodzakelijk meerdere “reversed osmosis” cellen **“parallel”** te zetten op de aandrijf-as van de schroef, net zoals men meerdere cilinders laat functioneren in verbrandingsmotoren.

Verder is er nog een aanzienlijk rendementsverlies door het energieverbruik bij verschillende procedures die noodzakelijk zijn om verstopping van het membraan te vermijden. De **netto energieopbrengst** blijkt (ingevolge alle voornoemde beperkende factoren) vooralsnog beperkt tot ongeveer **5 Watt/m<sup>2</sup>** membraan.

Deze energie opbrengst is eigenlijk niet te vergelijken met deze van stoommachines (maximaal 33 %) en/of dieselmotoren (maximaal 48%), precies omwille van het feit dat de “grondstof” (in dit geval het zoet water) quasi gratis is, afgezien van de kosten voor de filtratie.

Het voornaamste probleem, momenteel, is dat proefopstellingen **nog niet echt werken als “cyclisch draaiende” machines**. Vervuiling van de membranen blijkt een primordiaal probleem.

=====