STUDIES ON FORWARD OSMOSIS-NANOFILTRATION HYBRID SYSTEM FOR THE DESALINATION OF SALINE WATERS

KETAN MAHAWER

DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

MAY 2025

STUDIES ON FORWARD OSMOSIS-NANOFILTRATION HYBRID SYSTEM FOR THE DESALINATION OF SALINE WATERS

by

KETAN MAHAWER

Department of Chemical Engineering

Submitted

In fulfilment of the requirements of the degree of Doctor of Philosophy

to the

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

MAY 2025

I dedicate *this work to both* ***my father, mother and my elder sister****, whose unwavering support, guidance, and sacrifices have shaped me into who I am today. Their love and encouragement have been the foundation of all my achievements.*

CERTIFICATE

This is to certify that the thesis entitled "**Studies on Forward Osmosis-Nanofiltration Hybrid System for The Desalination of Saline Waters**" being submitted by **Mr. Ketan Mahawer** to the **Indian Institute of Technology Delhi** for the award of the degree of **Doctor of Philosophy**, is a Bonafide record of original-research work carried out by him under the guidance and supervision in conformity with rules and regulations of the institute.

The results contained in it have not been submitted in part or full to any other university or institute for the award of any degree/diploma.

Prof. Sharad Kumar Gupta

Department of Chemical Engineering,
Indian Institute of Technology Delhi

Prof. Rajesh Khanna

Department of Chemical Engineering,
Indian Institute of Technology Delhi

ACKNOWLEDGEMENTS

I wish to express my deepest appreciation to **Prof Sharad Kumar Gupta** and **Prof Rajesh Khanna** for their valuable guidance, encouragement, and support during the course of his work. Without his constant advice, this work would not have been completed.

I would like to thank the members of the student research committee, Prof A K Saroha, Prof S K Pattanayak and Prof P M V Subbarao, for their valuable suggestions and encouragement during the completion of the thesis.

I would also like to express my sincere gratitude to my parents and lab mate Ms Abeer Mutto, for her support, understanding, and encouragement throughout all phases of this work. I am indebted to my lab seniors Dr Manish Jain, Dr Dinesh Attarde and Prof. Anupam Shukla for their help and valuable suggestions during the entire research work.

At last, the Ministry of Education, the Indian Government, for financial assistance is appreciated.

(Ketan Mahawer)

ABBREVIATIONS

ANN	Artificial neural networks
DS	Dataset
DSR	Dataset split-ratio
DT	Decision tree
FS	Feed side
HFFO	Hollow-fiber forward osmosis
MD	Membrane distillation
PAFO	Pressure assisted forward osmosis
RO	Reverse osmosis
SEC	Specific energy consumption
SES	Specific energy saving
SVR	Support vector regression
MLR	Multiple linear regression
SWFO	Spiral-wound forward osmosis
SWNF	Spiral-wound nanofiltration

THE BEGINNING OF MEMBRANE SCIENCE

"*In 1966 Israel invited a California scientist, Sidney* **Loeb**, *to spend a year at Ben-Gurion University in Beer-Sheva (the new Hebrew name for Beersheba). Loeb had worked for industry after taking an undergraduate degree in engineering in 1941. Feeling restless, he quit his job at the age of forty and went to graduate school at the University of California at Los Angeles. Like the researchers in Israel, scientists at UCLA had been seeking practical desalination methods. Loeb joined the quest with another student, a Canadian named* **Srinivasa Sourirajan**. *They developed the first successful* ***reverse-osmosis process in 1960— "successful*** *" in the sense that it worked in a laboratory, not that it could be deployed in the real world. Sourirajan soon ran into visa problems and Loeb continued alone, constantly tweaking the all-important membrane. By 1965 the technology had advanced enough that Loeb was able to build a commercial reverse-osmosis plant—the first in the Americas—in Coalinga, a town of about six thousand in the San Joaquin Valley. So thick with salts was its groundwater that residents had always brought in potable water by tanker cars."*

The above is the quote of ***Charles C. Mann*** *from the book "****The Wizard and the Prophet: Two Remarkable Scientists and Their Dueling Visions to Shape Tomorrow's World".***

ABSTRACT

In the past few decades, rapid industrial and urban development with exponential growth in human population has significantly impacted freshwater reserves, leading to an acute scarcity of usable freshwater. Membrane-based desalination of seawater and industrial saline wastewater has emerged as a promising solution to fulfil freshwater needs. However, conventional membrane technologies, such as reverse osmosis (RO)/nanofiltration (NF) suffer critical performance limitations, including high energy consumption (3 to 6 kWh/m^3), water recovery (30-40%) and fouling, which undermine their suitability for viable and large-scale desalination. Therefore, this study proposes osmotically enhanced hybrid systems like Forward Osmosis-Nanofiltration (FO-NF) and Pressure Assisted Forward Osmosis-Nanofiltration (PAFO-NF) as a potential alternative for treating salinity in wastewater effluents. Subsequently, several critical aspects of the module-scale hybrid process are evaluated using experimental and transport modeling studies and investigate the impact of continuous draw solute regeneration in these hybrid systems over standalone NF performance. Furthermore, a unique data-driven modelling for the FO-NF hybrid system is developed to predict the permeate fluxes and concentrations for different draw solutes.

Initially, in transport modelling, Speigler-Kedem model, along with the concentration polarization model, is used to describe the local mass transport in the FO and NF membranes. Following this, the combined mathematical models for FO and NF are integrated into the hybrid FO-NF system. Furthermore, FO-NF process optimization reveals that NF hydraulic pressure and inlet draw concentration control the NF retentate concentration and then simulate the desired operating conditions for the hybrid system when the NF retentate stream is directly used as a draw solution for the FO unit. Further experimental observations shows that standalone NF water recovery degrades with time from 40 to 15.6% due to fouling, while increasing the SEC

from 0.89 to 2.38kWh/m^3. At the same time, the FO-NF hybrid system shows consistent water recovery 32.6% and 28.6%, with process SECs 3.26 kWh/m^3 for Na_2SO_4 and 4.70 kWh/m^3 for $MgSO_4$ as draw solutes, respectively.

It is also observed that compared to the standalone NF system, the FO-NF exhibits relatively lower water recovery but higher SEC. Consequently, this observation motivates to investigate the potential of PAFO-NF systems through experimental and modeling approaches for enhancing the water recovery by simultaneously reducing SEC. The same FO-NF transport model with minor modification in FO modeling for the PAFO process is utilized for the PAFO-NF modeling. Membrane performance is then simulated for fouling prone feed stream containing 3.5 g/L of $CaCl_2$ using Na_2SO_4 and $MgSO_4$ as the draw solutes at a concentration of 40 g/L each. Simulated results under optimized operating conditions show that, FO feed side assisted pressure (ΔP_{PAFO}), FO membrane area (A_{mFO}) and the FO water permeability (A_{FO}) are the key factors for reducing the PAFO-NF process SEC and improving the water recovery, while using Na_2SO_4 as draw solute. Simulations reveal that at 1.0 m^2 A_{mFO}, increasing ΔP_{PAFO} (from 0 to 7.5 bar) may reduce the SEC from 2.95 to 1.47 kWh/m^3 while simultaneously increasing water recovery from 60.5 to 95.54%. In fact, merely increasing the A_{mFO} from 0.25 to 1.0 m^2 may reduce the process SEC compared to the FO-NF process by up to 63% and increase water recovery to as much as 90 %. Similarly, increasing A_{FO} (1.22×10^{-12} to 3.0×10^{-12} m/Pa.s) may also reduce the process SEC by nearly 42 % while also increasing the water recovery by 45.73%. Alternatively, inlet feed and draw concentrations and inlet feed flowrates have negligible impact on the process SEC. In conclusion, PAFO-NF hybrid process demonstrates significant potential for treating both fouling-prone and non-fouling saline waters and surpasses the FO-NF and standalone NF (under non-fouled conditions) processes by achieving lower SEC under the same operating conditions.

The above transport modeling for the FO-NF hybrid process is complex and each draw solute needs validation to predict permeate fluxes and concentrations, which is time consuming and rigorous process. However, nowadays, enormous experimental datasets are available for FO and NF membrane processes. Therefore, artificial neural network (ANN) based data-driven model is developed and compared to the FO-NF transport modeling. to predict the permeate flux and concentration. The optimized ANN-based model showed high R^2 values: 95.03% and 96.08% for FO and NF datasets, respectively. However, model accuracy is compromised because of limited variation in training datasets, resulting in higher errors (5-12%) when compared to the transport-based model errors (2%). Despite larger errors, ANN model is competent in predicting the suitable draw solute and responses for the feed side solute.

अमूर्त

पिछले कुछ दशकों में, मानव आबादी में तेजी से वृद्धि के साथ तेजी से औद्योगिक और शहरी विकास ने मीठे पानी के भंडार को काफी प्रभावित किया है, जिससे उपयोग योग्य मीठे पानी की भारी कमी हो गई है। समुद्री जल और औद्योगिक खारे अपशिष्ट जल का झिल्ली-आधारित अलवणीकरण मीठे पानी की जरूरतों को पूरा करने के लिए एक आशाजनक समाधान के रूप में उभरा है। हालाँकि, पारंपरिक झिल्ली प्रौद्योगिकियाँ, जैसे कि रिवर्स ऑस्मोसिस (आरओ)/नैनोफिल्ट्रेशन (एनएफ) उच्च ऊर्जा खपत (3 से 6 kWh/m3), जल पुनर्प्राप्ति (30-40%) और दूषण सहित महत्वपूर्ण प्रदर्शन सीमाओं से ग्रस्त हैं, जो व्यवहार्य और बड़े पैमाने पर अलवणीकरण के लिए उनकी उपयुक्तता को कम करती हैं। इसलिए, यह अध्ययन अपशिष्ट जल अपशिष्टों में लवणता के उपचार के लिए एक संभावित विकल्प के रूप में फॉरवर्ड ऑस्मोसिस-नैनोफिल्ट्रेशन (एफओ-एनएफ) और प्रेशर असिस्टेड फॉरवर्ड ऑस्मोसिस-नैनोफिल्टरेशन (पीएएफओ-एनएफ) जैसे ऑस्मोटिक रूप से उन्नत हाइब्रिड सिस्टम का प्रस्ताव करता है। इसके बाद, प्रयोगात्मक और परिवहन मॉडलिंग अध्ययनों का उपयोग करके मॉड्यूल-स्केल हाइब्रिड प्रक्रिया के कई महत्वपूर्ण पहलुओं का मूल्यांकन किया जाता है और स्टैंडअलोन एनएफ प्रदर्शन पर इन हाइब्रिड प्रणालियों में निरंतर ड्रा विलेय पुनर्जनन के प्रभाव की जांच की जाती है। इसके अलावा, एफओ-एनएफ हाइब्रिड सिस्टम के लिए एक अद्वितीय डेटा-संचालित मॉडलिंग विकसित किया गया है ताकि विभिन्न ड्रा विलेय के लिए पर्मेट फ्लक्स और सांद्रता की भविष्यवाणी की जा सके।

प्रारंभ में, परिवहन मॉडलिंग में, स्पीगलर-केडेम मॉडल, एकाग्रता ध्रुवीकरण मॉडल के साथ, एफओ और एनएफ झिल्ली में स्थानीय द्रव्यमान परिवहन का वर्णन करने के लिए उपयोग किया जाता है। इसके बाद, एफओ और एनएफ के लिए संयुक्त गणितीय मॉडल को हाइब्रिड एफओ-एनएफ प्रणाली में एकीकृत किया गया है। इसके अलावा, एफओ-एनएफ प्रक्रिया अनुकूलन से पता चलता है कि एनएफ हाइड्रोलिक दबाव और इनलेट ड्रॉ एकाग्रता एनएफ रेटेंटेट एकाग्रता को नियंत्रित करते हैं और फिर हाइब्रिड सिस्टम के लिए वांछित ऑपरेटिंग स्थितियों का अनुकरण करते हैं जब एनएफ रेटेंटेट स्ट्रीम को सीधे एफओ इकाई के लिए ड्रॉ समाधान के रूप में उपयोग किया जाता है। आगे की प्रायोगिक टिप्पणियों से पता चलता है कि गंदगी के कारण स्टैंडअलोन एनएफ जल रिकवरी समय के साथ 40 से 15.6% तक कम हो जाती है, जबकि एसईसी 0.89 से बढ़कर 2.38kWh/m3 हो जाती है। साथ ही, एफओ-एनएफ हाइब्रिड सिस्टम क्रमशः 32.6% और 28.6% पानी की रिकवरी दिखाता है, जिसमें प्रक्रिया एसईसी 3.26 kWh/m3 Na_2SO_4 के लिए और 4.70 kWh/m3 $MgSO_4$ के लिए ड्रॉ विलेय के रूप में होता है।

यह भी देखा गया है कि अकेले NF प्रणाली की तुलना में FO-NF प्रणाली अपेक्षाकृत कम जल पुनर्प्राप्ति (water recovery) लेकिन अधिक विशिष्ट ऊर्जा खपत (SEC) प्रदर्शित करती है। इस अवलोकन के परिणामस्वरूप, PAFO-NF प्रणालियों की संभावनाओं की जांच करने के लिए प्रयोगात्मक और मॉडलिंग दृष्टिकोणों के माध्यम से अनुसंधान प्रेरित होता है, ताकि SEC को कम करते हुए जल पुनर्प्राप्ति को बढ़ाया जा सके। PAFO-NF मॉडलिंग के लिए FO मॉडलिंग में थोड़े संशोधन के साथ समान FO-NF परिवहन मॉडल का उपयोग किया गया है। झिल्ली

प्रदर्शन (membrane performance) को 3.5 g/L $CaCl_2$ वाले फाउलिंग प्रवण फीड स्ट्रीम के लिए 40 g/L सांद्रता वाले Na_2SO_4 और $MgSO_4$ को ड्रॉ सॉल्यूट के रूप में उपयोग कर सिम्युलेट किया गया है। अनुकूलित परिचालन स्थितियों (optimized operating conditions) के अंतर्गत सिम्युलेट किए गए परिणाम यह दिखाते हैं कि FO फीड साइड असिस्टेड प्रेशर (ΔPPAFO), FO झिल्ली क्षेत्रफल (AmFO), और FO जल पारगम्यता (AFO) प्रमुख कारक हैं जो Na_2SO_4 को ड्रॉ सॉल्यूट के रूप में उपयोग करते हुए PAFO-NF प्रक्रिया के SEC को कम करने और जल पुनर्प्राप्ति में सुधार लाने में सहायक हैं। सिम्युलेशन से यह पता चलता है कि 1.0 m^2 AmFO पर, ΔPPAFO को 0 से 7.5 बार तक बढ़ाने पर SEC को 2.95 से घटाकर 1.47 kWh/m^3 तक किया जा सकता है और जल पुनर्प्राप्ति को 60.5% से बढ़ाकर 95.54% तक किया जा सकता है। वास्तव में, केवल AmFO को 0.25 से 1.0 m^2 तक बढ़ाने से प्रक्रिया SEC को FO-NF प्रक्रिया की तुलना में 63% तक कम किया जा सकता है और जल पुनर्प्राप्ति को 90% तक बढ़ाया जा सकता है। इसी प्रकार, AFO को 1.22×10^{-12} से 3.0×10^{-12} m/Pa.s तक बढ़ाने से भी प्रक्रिया SEC को लगभग 42% तक घटाया जा सकता है और जल पुनर्प्राप्ति को 45.73% तक बढ़ाया जा सकता है। दूसरी ओर, इनलेट फीड और ड्रॉ सांद्रता और इनलेट फीड प्रवाह दरों का प्रक्रिया SEC पर नगण्य प्रभाव होता है। निष्कर्षतः, PAFO-NF संकर प्रक्रिया फाउलिंग प्रवण और गैर-फाउलिंग दोनों प्रकार के खारे जल के उपचार के लिए महत्वपूर्ण संभावनाएं प्रदर्शित करती है और समान परिचालन स्थितियों के अंतर्गत FO-NF और अकेले NF (गैर-फाउलिंग स्थितियों में) प्रक्रियाओं की तुलना में कम SEC प्राप्त कर उन्हें पीछे छोड़ देती है।

FO-NF हाइब्रिड प्रक्रिया के लिए उपरोक्त ट्रांसपोर्ट मॉडलिंग जटिल है और प्रत्येक ड्रॉ सॉल्यूट के लिए परमीएट फ्लक्स और सांद्रता की भविष्यवाणी करने हेतु सत्यापन की आवश्यकता होती है, जो समय लेने वाली और कठोर प्रक्रिया है। हालांकि, आजकल FO और NF मेम्ब्रेन प्रक्रियाओं के लिए विशाल प्रयोगात्मक डेटासेट उपलब्ध हैं। अतः एक कृत्रिम न्यूरल नेटवर्क (ANN) आधारित डेटा-संचालित मॉडल विकसित किया गया है और इसे FO-NF ट्रांसपोर्ट मॉडलिंग से तुलना की गई है ताकि परमीएट फ्लक्स और सांद्रता की भविष्यवाणी की जा सके। अनुकूलित ANN-आधारित मॉडल ने उच्च R^2 मान दिखाए: FO और NF डेटासेट के लिए क्रमशः 95.03% और 96.08%। हालांकि, मॉडल की सटीकता में समझौता होता है क्योंकि प्रशिक्षण डेटासेट में सीमित विविधता होती है, जिसके परिणामस्वरूप त्रुटियाँ अधिक होती हैं (5-12%) जब कि ट्रांसपोर्ट-आधारित मॉडल की त्रुटियाँ केवल 2% होती हैं। अधिक त्रुटियों के बावजूद, ANN मॉडल फीड साइड सॉल्यूट के लिए उपयुक्त ड्रॉ सॉल्यूट और प्रतिक्रियाओं की भविष्यवाणी करने में सक्षम है।

Table of Contents

LIST OF FIGURES

LIST OF TABLES