

PROCESSI A MEMBANE

Prof. M. Stoller



CAPITOLO 1

INTRODUZIONE AI PROCESSI A MEMBRANA

La filtrazione è definita come l'operazione di separazione di due o più componenti presenti in un fluido, basata essenzialmente sulla differenza delle dimensioni dei componenti stessi. Nella filtrazione convenzionale si fa riferimento a particelle solide sospese in un liquido o in un solido. La filtrazione mediante membrana estende questa applicazione includendo la separazione di soluti disciolti in una corrente liquida e quelle di miscele di gas. Il ruolo primario di una membrana è quella di agire quale una barriera selettiva, che può permettere il passaggio di certi componenti e ritiene altri componenti della miscela. Nella sua accezione più ampia una membrana può essere definita come una regione di discontinuità che si interpone tra due fasi. La membrana può essere costituita da una fase omogenea od eterogenea ed in particolare da una dei seguenti materiali o da una loro combinazione: solidi non porosi, solidi microporosi o macroporosi con un fluido (gas o liquido) nei pori, una fase liquida o un gel. La fase membrana interposta tra le due altre fasi controlla lo scambio di massa tra esse: in ciò consiste il processo o membrana. Uno dei componenti della miscela è trasferito preferenzialmente verso l'altra fase, sicchè la membrana opera selettivamente sui componenti di una miscela. Una fase è arricchita di un componente e l'altra è depauperata. Un processo o membrana permette, pertanto, un trasferimento selettivo e controllato di un componente dal cuore di una fase a quello dell'altra fase separata dalla membrana. Il trasferimento di ciascun componente attraverso una membrana è causato da una o più forze spingenti, che possono essere rappresentate da un potenziale chimico o da un potenziale elettrico. Il gradiente di potenziale chimico può essere costituito da un gradiente di concentrazione o da uno di pressione o da entrambi. Il flusso attraverso la membrana di ciascuna specie per unità di forza spingente è proporzionale alla permeabilità della specie. Se la forza spingente è costituita da un gradiente di pressione, ΔP , o un gradiente di concentrazione, Δc , attraverso la membrana il flusso della specie *i*-esima è dato da:

$$\text{Flusso della specie } i\text{-esima} = \frac{\text{permeabilità della specie } i\text{-esima}}{\text{spessore effettivo della membrana}} (\Delta P \text{ oppure } \Delta c).$$

La fase, costituita dai componenti che non si trasferiscono attraverso la membrana, che lascia processo si chiama rigettato, mentre la fase costituita dalle specie che attraversano la membrana si chiama permeato. Le membrane possono fisicamente o chimicamente modificare i componenti che permeano la membrana stessa (membrane a scambio ionico o bifunzionali), possono condurre

corrente elettrica o semplicemente regolare la portata del permeato, sicchè le membrane possono essere passive o reattive nei confronti del processo. Gruppi in cui sono presenti ioni ed i pori presenti in una fase solida conferiscono ad una membrana le proprietà di semipermeabilità. Nella Figura 1.1 sono riportate le caratteristiche di vari processi a membrana. L'osmosi inversa è il trasporto preferenziale del solvente attraverso una membrana semipermeabile da una soluzione concentrata ad una soluzione diluita che si trova dall'altra parte della membrana, sotto un gradiente di pressione. Viceversa, l'elettrodialisi consente di far passare preferenzialmente specie ioniche attraverso una membrana ai cui estremi è applicato un campo elettrico. In entrambi i casi possiamo avere la separazione tra l'acqua ed i sali presenti in soluzione, ma attraverso un differente principio di separazione, cioè attraverso una differente tecnologia basata sul processo a membrana. Una caratteristica che crea distinzione tra i processi a membrana è la direzione del flusso del fluido trattato essa può essere tangenziale rispetto alla membrana o in direzione della superficie della membrana. Il beneficio del primo tipo di flusso che contraddistingue la maggior parte dei processi è il fatto che il soluto o la sospensione che tende a concentrarsi/accumularsi sulla superficie della membrana viene rimossa dalla corrente del fluido che percorre tangenzialmente la superficie della membrana. In questa maniera il processo tende a raggiungere un suo stato stazionario a differenza di quanto avviene nella filtrazione, ove la direzione del fluido alimentato è quella perpendicolare al letto, caso nel quale abbiamo un continuo accumulo dei solidi sospesi sul letto filtrante (vedi Figura 1.2). I processi a membrana più comuni, quelli in cui la forza spingente è la pressione sono caratterizzati da un crescente campo di pressioni applicate nell'ordine a microfiltrazione, ultrafiltrazione, nanofiltrazione e osmosi inversa. La natura della membrana controlla quale componente può attraversare la membrana e quale è arrestato dalla membrana stessa (vedi Figura 1.3). Nel corso ideale l'osmosi inversa trattiene tutti i componenti a parte il solvente (ad esempio acqua), mentre l'ultrafiltrazione trattiene solo macromolecole o particelle maggiori di 10-200 angstrom. (0.001 – 0.02 micron). La microfiltrazione, invece, trattiene particelle sospese nel campo 0.10 – 5 micron. Quindi si può dire che l'osmosi inversa è una tecnica per ottenere acqua di adeguata purezza, mentre l'ultrafiltrazione è una tecnica che può essere utilizzata per purificare una soluzione separando macromolecole, ma al tempo stesso può essere vista come un modo di concentrare una soluzione, il rigettato, in cui permangono tali macromolecole. Infine la microfiltrazione è una tecnica di chiarificazione di una soluzione mediante la separazione di solidi sospesi. La nanofiltrazione è un processo relativamente nuovo che si basa sull'uso di membrane che hanno i pori più grandi di quelli delle membrane di osmosi inversa, ma non salì da far passare molti composti organici quali gli zuccheri. In Figura sono riportati esempi di composti che possono essere separati dai diversi processi. Le membrane sono usualmente classificate sulla base delle dimensioni

dei componenti da separare (vedi Figura 1.4). Nella microfiltrazione (MF) la dimensione è espressa in micron. Nell'ultrafiltrazione (UF) ci si riferisce al "molecular weigh cut-off" (MWCO), ciò nasce dal fatto che le membrane di UF sono utilizzate per separare proteine, glicoli polietilenici, ecc. composti questi caratterizzati dal loro peso molecolare. In questi termini il processo di UF riguarda la separazione di molecole che vanno da un peso molecolare 1000 a circa 500 dalton. Entrambe le proprietà di produttività, in termini di portata di permeato, e grado di separazione dei componenti dipendono dalla cinetica di trasferimento delle diverse specie attraverso la membrana, che a sua volta dipende dal materiale e dalla struttura della membrana. A volte queste due caratteristiche sono in contrasto nel senso che allorchè viene aumentata la velocità di trasferimento (velocità di permeazione) utilizzando membrane più permeabili. Realizzano peggiori prestazioni per quanto concerne il grado di separazione. Nelle separazioni molecolari di gas vi può essere una compensazione fra permeabilità e selettività. Un esempio è lo spostamento fra produttività e selettività che si verifica per la separazione ossigeno/azoto attraverso materiali polimerici (vedi Figura 1.5).

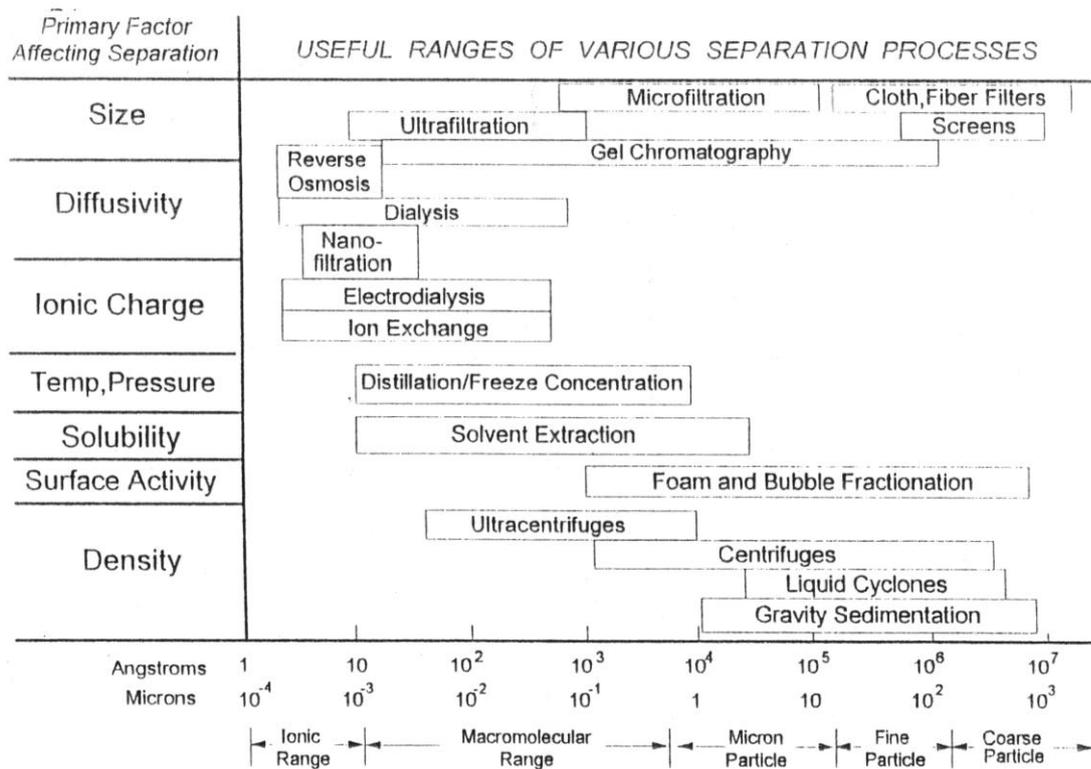


FIGURA 1.1: Utilizzo dei processi di separazione in funzione della dimensione del materiale da separare.

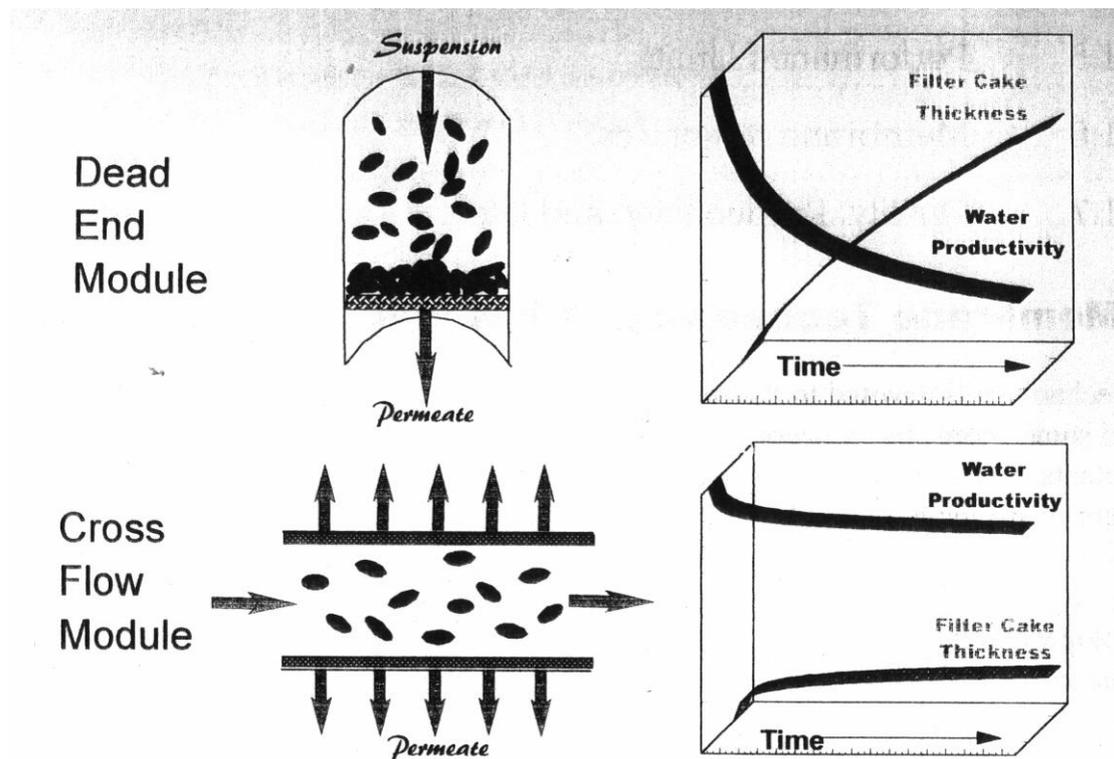


FIGURA 1.2: Illustrazione schematica della differenza tra filtrazione perpendicolare e la filtrazione tangenziale.

Membrane Separations

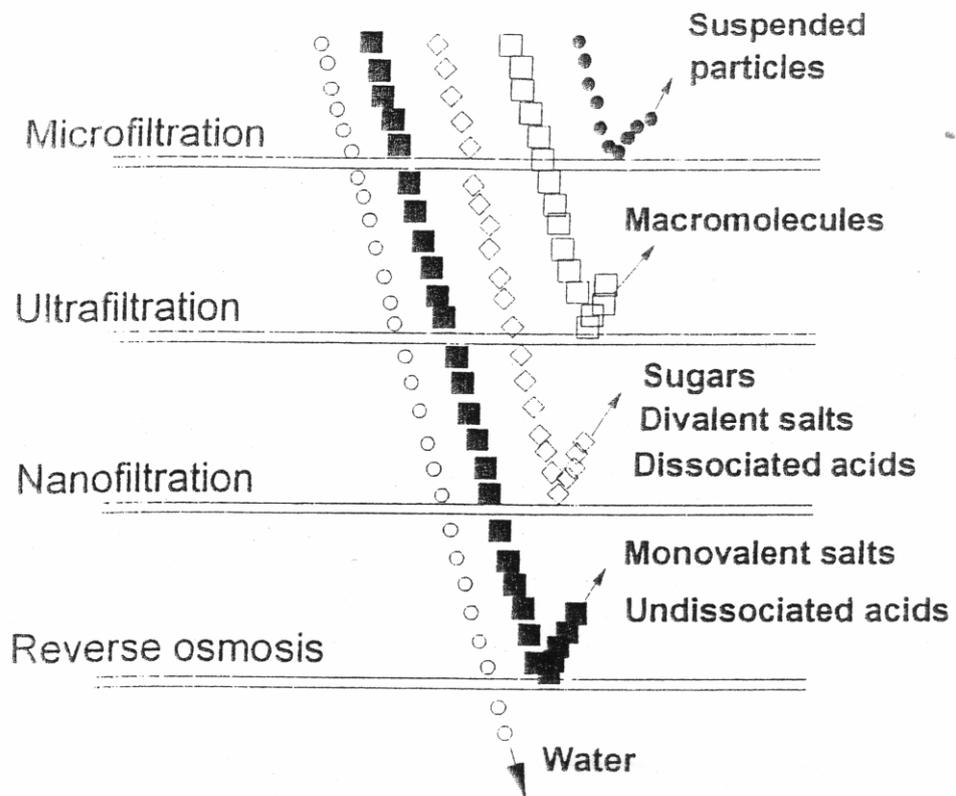


FIGURA 1.3: Processi di separazione a membrane avente la pressione come forza spingente.

SIZE	MOLECULAR WEIGHT	EXAMPLE	MEMBRANE PROCESS
100 μm		Pollen	MICROFILTRATION
10 μm		Starch	
1 μm		Blood Cells Bacteria	
1000 \AA (100 nm)		Latex emulsion	
100 \AA	100,000	Albumin	
10 \AA	10,000	Pepsin	
	1000	Vitamin B-12	
		Glucose	NANOFILTRATION
1 \AA		Water $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$	REVERSE OSMOSIS

FIGURA 1.4: Dimensione delle particelle separabili con i processi a membrana aventi la differenza di pressione come forza spingente.

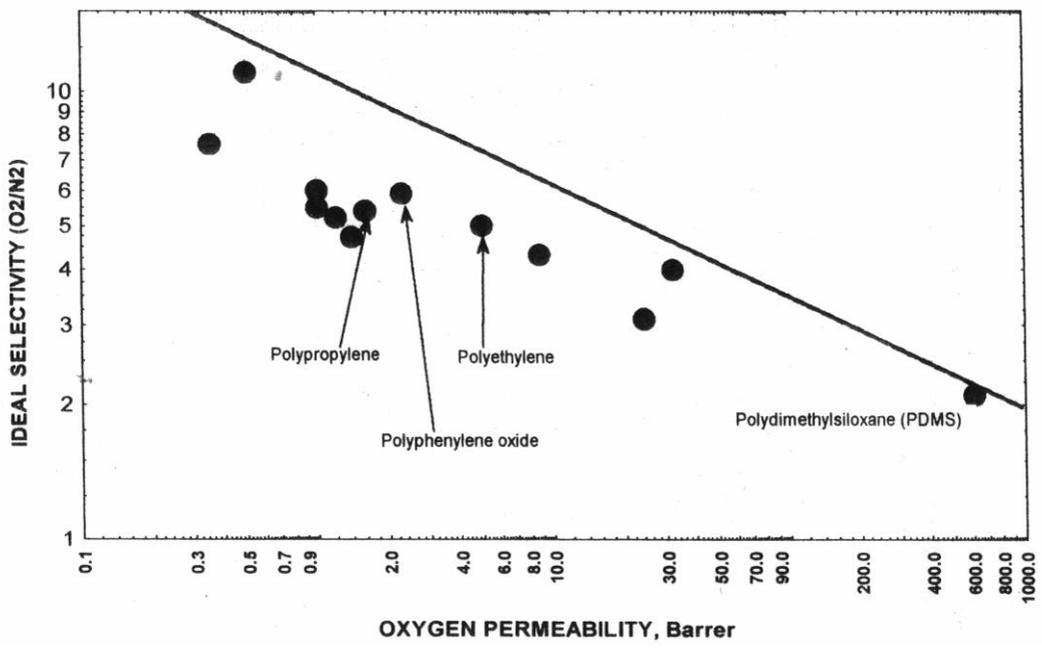


FIGURA 1.5: Rapporto tra produttività e la selettività nella separazione O₂/N₂.

CAPITOLO 2

LA STRUTTURA DELLA MEMBRANA DI SEPARAZIONE

La membrana è un interfase più o meno sottile che si interpone tra due fasi di caratteristiche diverse, separandole tra di loro. Inoltre, la membrana riduce selettivamente il trasporto delle specie chimiche presenti nelle due fasi. La corrente entrante nella membrana viene chiamata alimentazione, la corrente uscente dal sistema rigettato o concentrato, mentre la corrente che passa attraverso la membrana viene chiamato permeato. Una membrana ideale dovrebbe permettere il semplice passaggio del solvente ed impedire completamente la diffusione attraverso essa dei soluti. In questa maniera, è possibile ottenere una fase molto sporca concentrata di soluti (il concentrato o rigettato) ed un'altra fase di solvente puro (il permeato). La membrana può essere omogenea o eterogenea, simmetrica o asimmetrica, solida o liquida, elettrostaticamente neutra o elettrostaticamente carica. Gli spessori di una membrana vanno dal centinaio di nanometri fino ad oltre il centimetro. Il trasporto di massa attraverso la membrana può avvenire in flusso convettivo oppure la diffusione di singole molecole. La forza spingente del processo è una combinazione tra la pressione, la temperatura, il gradiente di concentrazione ed il potenziale elettrico.

MEMBRANE MICROPOROSE

Le membrane microporose hanno una struttura molto semplice, simile a quelle di un filtro formato da materiale fibroso. La dimensione dei pori di questa membrana vanno da <1 nm a 20 μ m. Il meccanismo principale è quello convettivo, simile a quanto si osserva durante la setacciatura, determinato dalla dimensione relativa dei pori verso quella delle particelle. Il materiale che costituisce la membrana può essere ceramico, metallico, ossidi metallici, grafite o polimerica. La struttura può essere simmetrica o asimmetrica. Non è opportuno operare con membrane simmetriche in quanto particelle più grandi che entrassero dalla superficie finirebbero con il bloccare i pori più piccoli lungo lo strato della membrana si opera pertanto con membrane asimmetriche che hanno uno strato superficiale che impedisce il passaggio delle particelle più grandi (pelle o skin) ed uno strato sottostante macroporoso che fa anche da supporto alla pelle della membrana. È lo strato superficiale che realizza quindi la selettività della membrana ovvero determina il MWCO (molecular weight cut off). A seconda dei materiali che dovranno costituire la matrice della struttura che si intende realizzare, i metodi di produzione delle membrane variano notevolmente. Il processo base più comune è quello denominato "inversione della soluzione". Il

processo consiste nella precipitazione per immersione, in stadi separati. Si scioglie un polimero in un solvente adeguato (acetone, diossano, ecc.) e viene aggiunto un agente di rigonfiamento (swelling) costituito da perclorato magnesio o formamide. Quando questa soluzione viene versata su una struttura riscaldata che genera un'evaporazione sulla superficie del solvente avviene il fenomeno di formatura (casting). Il polimero per tale evaporazione superficiale fuoriesce dal solvente stesso e forma la pelle della membrana (skin). Successivamente il solvente continua ad evaporare lentamente mentre l'agente rigonfiante si separa come fase distinta. La struttura portante con il sovrastante film polimerico viene posta a contatto con l'acqua che diffonde attraverso il film che si è creato espellendo da esso il non solvente, l'agente di rigonfiamento, per creare una struttura porosa (honeycomb). Selezionando in maniera adeguata il solvente ed i tempi di formatura prima del contatto con l'acqua è possibile ottenere una buona asimmetria e controllare la struttura della membrana.

Membrane composite

Uno dei problemi maggiori con le membrane asimmetriche (vedi Figura 2.1) utilizzate per l'osmosi inversa è l'utilizzo dello stesso materiale per svolgere differenti funzioni: la separazione, il supporto, la protezione. In questi casi è apparso ovvio ricorrere ad una membrana composta da materiali differenti che svolgono funzioni diverse. La maggiore difficoltà è stata quella di assicurare la permeabilità o film densi superficiali che sono molto sottili. Le due soluzioni al problema di maggior successo commerciale sono le seguenti. Non tanto ho scelto di effettuare il coating di una membrana porosa con uno strato di polimetilsilossano (PDMS) altamente permeabile. Il coating eliminando i difetti superficiali consente di rendere la membrana molto più selettiva. Una seconda tecnologia è quella Filmtec, commercializzata dalla Dow Chemical, essa consiste nel creare uno strato superficiale di membrana polimerica facendo reagire due monomeri su un supporto polisulfonico in modo da formare un coating poliammidico. (vedi Figura 2.2). Altre possibilità sono offerte dal dip coating della membrana con un polimero con un'intrinseca selettività.

Membrane ceramiche

Le membrane ceramiche furono sviluppate per l'industria nucleare, per separare gli isotopi dell'uranio 235 e 238 attraverso i loro composti fluorurati. La separazione si basa su micropori che vanno da 6 a 40 nm. Le membrane ceramiche sono oggi utilizzate industrialmente con particolare riguardo nei processi di separazione con soluzioni aggressive. Sono disponibili in ossidi

di zinconio, allumina ed ossidi di titanio. Per creare asimmetria le membrane ceramiche sono fabbricate con una serie di strati sovrapposti. Le membrane in azoto di zinconio offrono le maggiori porosità e sono utilizzate in MF, mentre quelle in ossido di titanio hanno le minori porosità e sono utilizzate per i processi di NF.

Moduli e membrane

Le quattro categorie di unità costruttiva, “moduli” di membrane (packing of membranes) sono:

- piatti e divisori
- spirale avvolta
- fibre cave
- tubolari

Moduli e divisori

Sono i sistemi più semplici e sviluppati per primi (vedi Figura 2.3). Sono semplici da assemblare, sterilizzare e da sostituire, con una nuova membrana, cosa quest’ultima particolarmente utile quando la membrana è sottoposta a fouling, d’altra parte riassemblare i diversi piatti non è molto agevole. In definitiva essi sono utilizzati per impianti in piccola scala quali quelli farmaceutici. In questo caso il costo della membrana è minimo rispetto all’apparecchiatura nel suo complesso.

Moduli a spirale avvolta

E’ il sistema maggiormente in uso in quanto le unità di questo tipo sono facilmente sostituibili in un impianto a membrana (Figura 2.4). Inoltre, i moduli a spirale hanno un’elevata area per unità di volume (dell’ordine delle migliaia di metri al quadrato per metri al cubo), con una riduzione dei volumi richiesti per l’alloggiamento delle membrane. Tali moduli sono utilizzati per la separazione di gas e liquidi (UF, NF, RO). La struttura della membrana può essere considerata come una serie di buste di plastica dotate all’interno di un distanziatore per consentire il passaggio del permeato con la parte attiva della membrana all’esterno (vedi la parte in basso della Figura 2.5). La lunghezza di ciascun modulo va da 1 mm ad 1,5 mm. Il diametro e la lunghezza vengono espressi in pollici, così ad esempio una membrana con 8 secondi di diametro e 40 secondi di lunghezza è classificata come 8040 mentre una membrana con 4 secondi di diametro e 40 secondi di lunghezza è denominata

4040. La massima a cui possono essere utilizzati è di 80°C, sempre che i materiali di tutti gli elementi costituenti lo consentano. In Figura 2.5 sono indicate le dimensioni delle diverse parti di uno degli elementi del modulo a membrana. Il canale di alimentazione, che ha una larghezza di 750 micron per una membrana RO, può raggiungere una larghezza di 2000 micron per membrane UF nel caso di soluzioni più concentrate o più viscosi dell'industria alimentare. Ovviamente in questo secondo caso si riduce l'area della membrana per unità di volume. Il costo maggiore della membrana a spirale sono i suoi terminali. Nel caso sia necessario utilizzare più moduli può essere quindi opportuno porre i moduli in un solo recipiente in pressione. In questo caso sino a 6 moduli possono essere alloggiati in un solo recipiente. Il limite, nel numero massimo dei moduli in serie è la portata minima del flusso trasversale per l'ultimo modulo. Ci sono una serie di fattori limitanti nell'utilizzo dei moduli a membrana: la massima portata di alimentazione, la massima portata di carico, la massima pressione operativa e la massima temperatura. La portata di alimentazione deve garantire condizioni di flusso non turbolenti. I limiti di utilizzo di ciascun modulo a membrana viene fornito dalla ditta costruttrice.

Moduli a fibre cave

Il modulo assomiglia ad uno scambiatore di calore a fasci tubieri (Figura 2.6). L'alimentazione viene immessa nel mantello, passa attraverso le fibre e quindi il permeato viene raccolto lato tubi. Questo modulo ha il grosso vantaggio di poter essere controllato con differenze di pressioni modeste. Attualmente, non esistono moduli a fibre cave di osmosi inversa. Il grado di impaccamento può arrivare a 30000 metri al quadrato e metri. Il fibre cave sono contenute in un contenitore di Pvc, aulico o di plastica rinforzata. Questo tipo di modulo a membrana è utilizzato per molteplici applicazioni sia per separare gas che componenti fasi liquide. Quando è utilizzato per la separazione di gas le fibre hanno spessori inferiori ai 100 micron ed una lunghezza di parecchi metri. Nel caso di Ro le fibre sono al massimo lunghe 2 metri e nel caso di emodialisi sono lunghe circa 25 cm ed ogni modulo contiene fino a 10000 fibre. Queste membrane hanno una maggiore permeabilità rispetto ai moduli a spirale o a piatti in quanto è possibile eliminare del tutto i difetti superficiali, ciò obbliga ad adottare dei flussi operativi inferiori a quelli per gli altri. Tipi di moduli, inoltre la presenza di fasci di tubi molto ravvicinati rende il modulo vulnerabile a problemi di fouling. I moduli a fibre cave predominano il mercato dell'emodialisi. Il sangue passa attraverso i tubi mentre il dialinato passa in controcorrente attraverso il mantello.

Moduli tubolari

Tale modulo è un'estensione di quello a fibre cave a pacchi di tubi che hanno un diametro sino a 25 mm (Figura 2.7). Si adottano in questo caso dei tubi rigidi forati che alloggianno sulla superficie interna la membrana. In questo caso si ha un'area della membrana molto bassa per unità di volume ma un'ampia sezione di passaggio dell'alimentazione che consente di trattare anche un fluido che contiene solidi sospesi o fluidi non newtoniani come quelli che si possono trovare nell'industria alimentare. Per le loro caratteristiche possono fare a meno di trattamenti di prefiltrazione. In ciascun modulo possono trovare alloggio sino a 1.000 tubi.

Criteri di scelta del modulo a membrana

Via sono fattori che determinano la scelta del modulo a membrana, tra essi i principali sono: la concentrazione di solido sospesa, il fouling, la facilità di pulizia, la viscosità dell'alimentazione, la perdita di pressione, la manutenibilità ed il costo. In Tabella 2.1 i vantaggi ed i svantaggi dei diversi moduli vengono riportati insieme alle tecnologie per cui vengono impiegati. Inoltre, in Figura 2.8 vengono riportati gli hold-up di liquido con i diversi tipi di modulo, quale conseguenza della distanza a cui possono essere posti i diversi elementi. Il volume del liquido contenuto in ciascun modulo (hold-up) è particolarmente importante quando si ha a che fare con prodotti ad alto valore aggiunto.

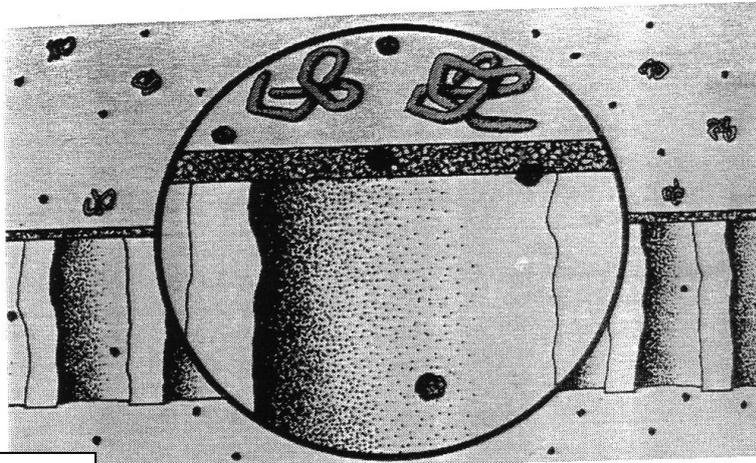


FIGURA 2.1a

Schematic representation of the ultrastructure of an asymmetric ("skinned") membrane. Particles do not pass through the skin and do not enter the filter body. (Scale is distorted for illustrative purposes. In reality, the "skin" layer is only about 0.1–0.5 μm thick, while the rest of the membrane may be 100–200 μm thick.) (Source: Millipore Corporation, with permission).

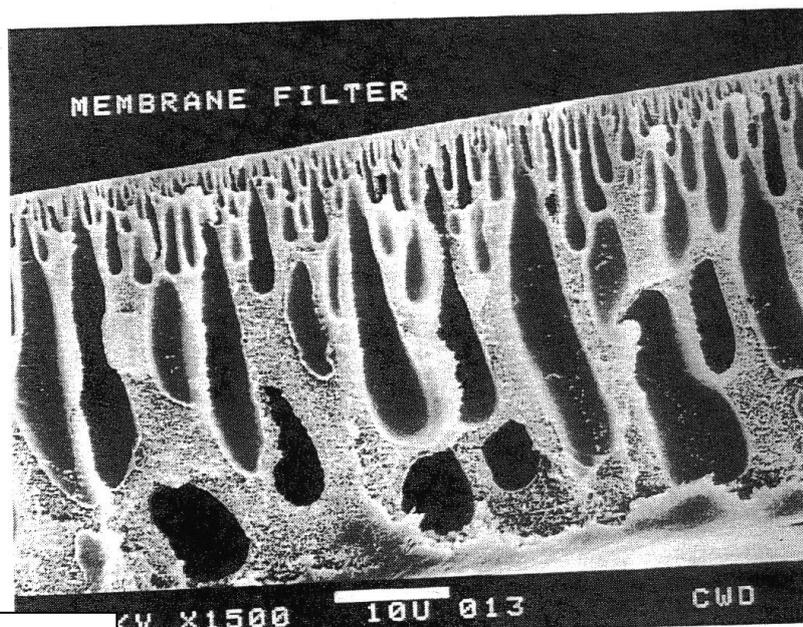


FIGURA 2.1b

Electron micrograph of the cross section of an asymmetric polysulfone ultrafiltration membrane (Source: Cuno Inc., with permission).

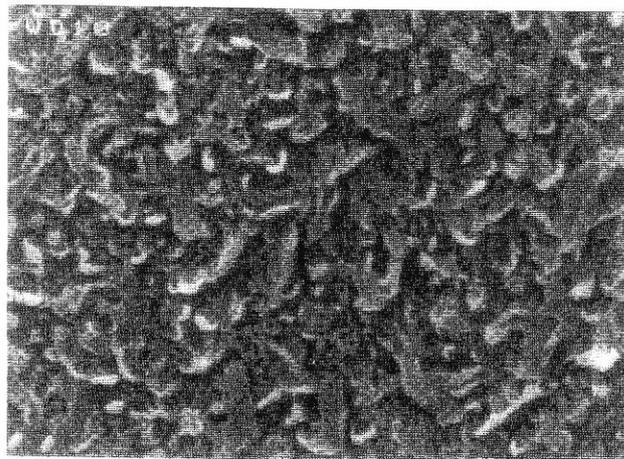


FIGURA 2.2

Scanning electron micrograph of the surface of an interfacially polymerised membrane produced by Film Tec (approximately 2 by 5 microns in size). Interfacial membranes exhibit a complex surface structure, unlike more traditional membranes which are totally smooth at this magnification. Some of the high flux characteristics of interfacially polymerised membranes has been attributed to this roughness.

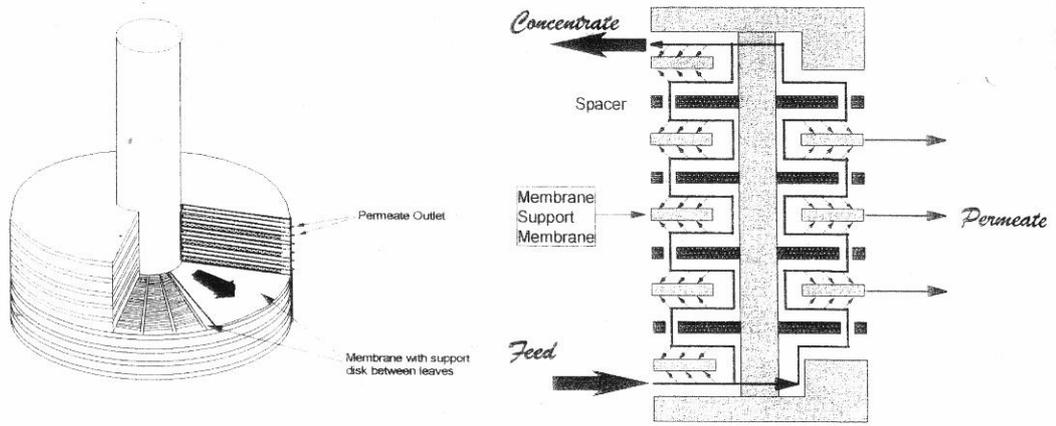


FIGURA 2.3

Schematic diagram of plate and frame devices.

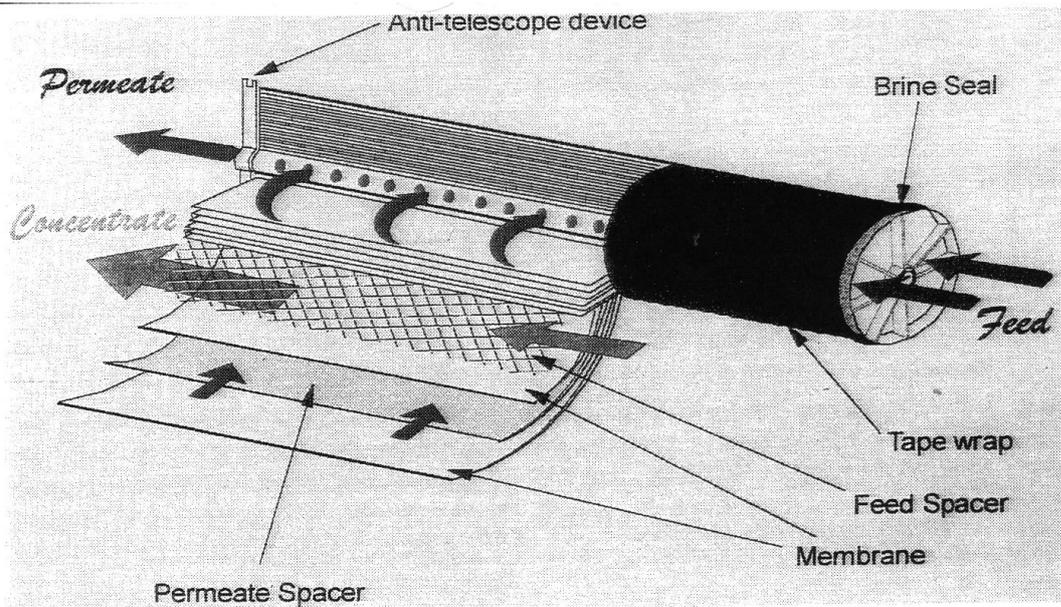


FIGURA 2.4

Schematic of a spiral wound element showing cut-away section of internals.

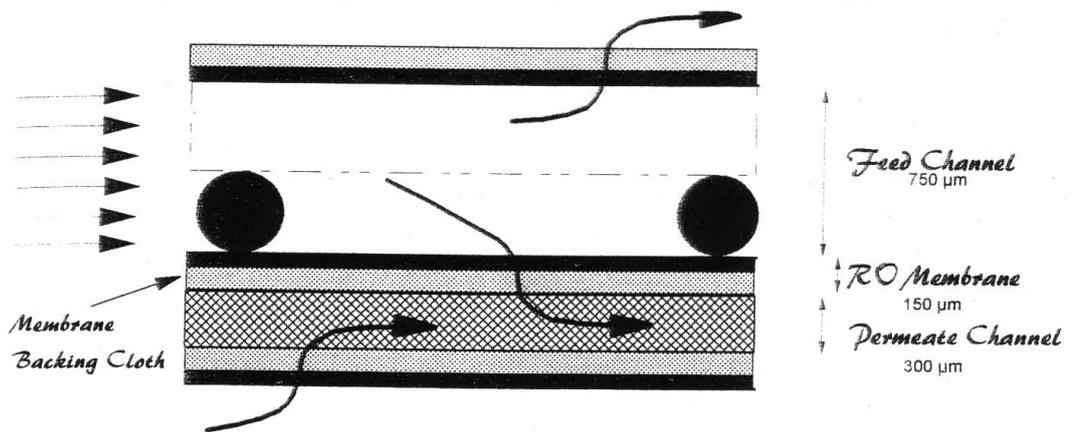


FIGURA 2.5

Schematic of section through a reverse osmosis spiral highlighting channels and size scale

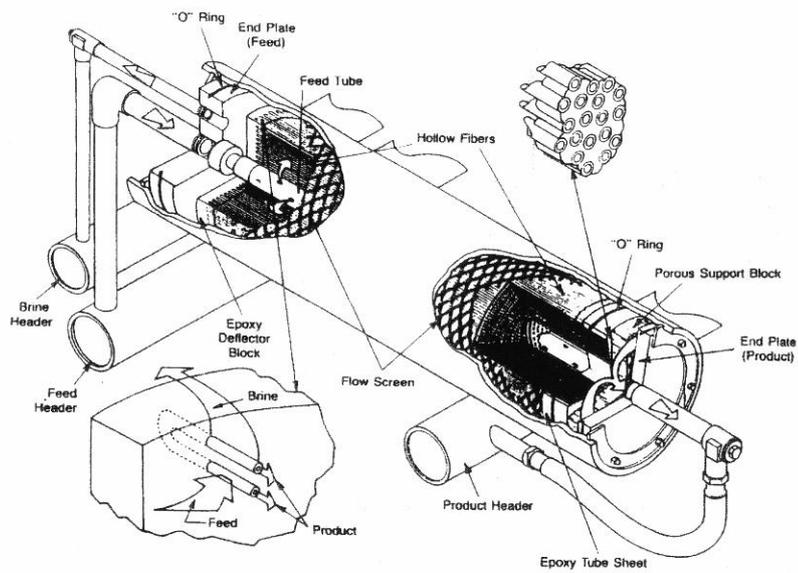


FIGURA 2.6

Schematic of Permapsep® hollow-fibre RO element. A particular feature of the device is that the flow is from the outside into the lumen of the fibres where it is conducted to one of the ends. The large elements are about 200 mm in diameter, and 1.5 long. (Courtesy of DuPont)

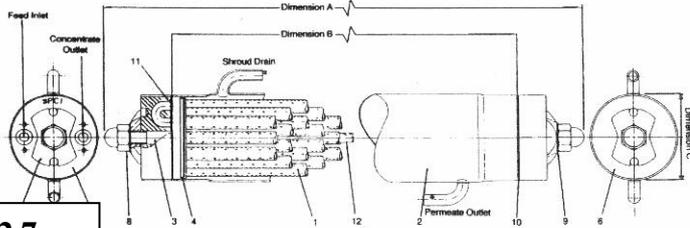


FIGURA 2.7

Illustrated is a tubular system from PCI. The assembly consist of 18 stainless steel tubes which houses tubular membranes of 12.5 mm diameter. The tubes are either 1.2 or 3.66 mm in length. The total membrane surface area is 0.9 and 2.6 m². Depending on end fitting the flow can be in series or in parallel. (Courtesy of PCI Membrane Systems Ltd)

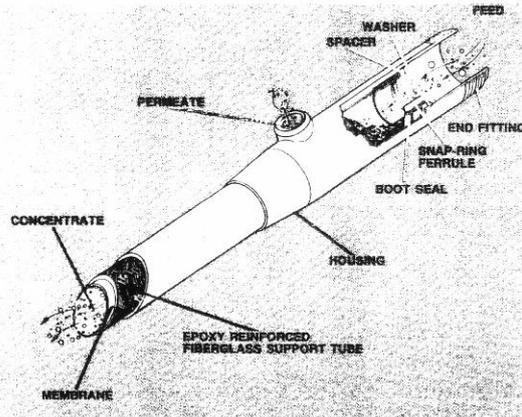


Figure 3.5-2 Illustrated is an element for a single tubular ultrafiltration membrane with 1 inch diameter made by Koch. (Courtesy of Koch Membrane Systems)

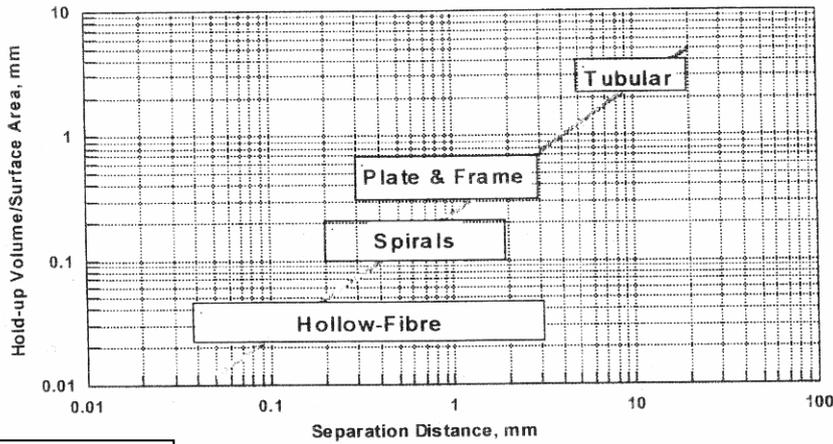


FIGURA 2.8

Hold-up volume for various membrane packages.

TABELLA 2.1

Advantages and disadvantages of membrane packaging. The last column indicates the technology which uses the various packaging types (technologies in brackets indicate its availability in the specified format but it is not a major part of the market).

PACKAGE TYPE	ADVANTAGES	DISADVANTAGES	TECHNOLOGY
Flat Sheet	<ul style="list-style-type: none"> • Wide choice of membranes • Can be cleaned by disassembly • Low energy requirement 	<ul style="list-style-type: none"> • High cost • Replacing membrane is time consuming • Can have seal problems 	D,ED MF, UF (NF), (RO), (HD)
Hollow-Fibre	<ul style="list-style-type: none"> • Very compact system • Low liquid hold-up • Low capital cost • Backflushable 	<ul style="list-style-type: none"> • Easily fouled with particulates • Not suitable for viscous systems • Limited range of products available 	GS, HD UF, MF, RO
Spiral Wound	<ul style="list-style-type: none"> • Low hold-up • Compact system • Wide range of materials • Wide range of sizes • Low capital cost 	<ul style="list-style-type: none"> • Can have dead spots • Cannot be backflushed 	RO, NF, (UF), (ED)
Tubular	<ul style="list-style-type: none"> • Can tolerate feeds with high suspended solids • Can work with viscous and non-Newtonian fluids • Easy to clean mechanically 	<ul style="list-style-type: none"> • High energy requirement • High capital cost • Large space demand • Disassembly long • High hold-up 	MF, UF, NF, RO

CAPITOLO 3

EQUAZIONI GENERALI DELLE MEMBRANE

Nella seguente trattazione verranno fatte due assunzioni molto importanti. La prima è che il solvente si comporta in maniera ideale secondo la legge di Rault, la seconda riguarda l'incompressibilità dell'liquido.

Nella cella rappresentata in Figura 3.1 abbiamo una membrana ideale permeabile al solo solvente che separa del solvente puro da solvente con soluti disciolti.

In queste condizioni, a pressione P e temperatura T costanti, il potenziale chimico dell'acqua (che è il solvente maggiormente utilizzato, e verrà indicato con l'indice w) è tale che

$$\mu_w^0 - \mu_w = -RT \ln x_w \quad (3.a)$$

ove con μ_w^0 si indica il potenziale dell'acqua pura, con μ_w quello dell'acqua in una soluzione con frazione molare pari a x_w .

Poiché $x_w < 1$ il termine a secondo membro nell'equazione 3.a è positivo, per cui $\mu_w^0 > \mu_w$. La differenza di queste quantità è la forza spingente del processo di separazione e determina il passaggio dell'acqua attraverso la membrana, che passerà spontaneamente dalla zona di solvente puro a quella di solvente meno puro. Questo processo andrebbe avanti fino all'esaurimento del solvente puro, in quanto la soluzione non può mai raggiungere la condizione di $x_w = 1$.

Il fenomeno viene invece contrastato dal battente idrostatico. Il solvente che passa attraverso la membrana innalza il livello del battente sul lato della soluzione e abbassa quello sul lato solvente puro. La differenza di pressione che si crea partecipa sul computo complessivo della differenza di potenziale chimico come

$$\mu_w^0 - \mu_w = -RT \ln x_w - \int_P V dP \quad (3.b)$$

con V volume parziale molare dell'acqua. Nelle condizioni di equilibrio avremmo che

$$\mu_w^0 - \mu_w = 0 = -RT \ln x_w - V \pi \quad (3.c)$$

con $\pi = R T V^{-1} \ln x_w$ pressione osmotica della soluzione, valida nel caso ideale di soluzioni molto diluite. Nulla cambia se al posto della differenza di pressione dovuta al battente idrostatico considerassimo una pressione P^* esterna applicata, per esempio da una pompa (Figura 3.2).

In generale, per semplificare la trattazione, il gradiente di potenziale chimico del solvente viene espresso in termini di differenza di pressione, mentre il gradiente di potenziale chimico del soluto in termini di gradiente di concentrazioni. Le grandezze utilizzate per caratterizzare le prestazioni di una membrana sono due, il flusso di solvente J_w ed il flusso di soluto J_s che passa attraverso essa, pari alle portate volumetriche o di massa di solvente e soluto che passano nell'unità di tempo una superficie pari all'unità di area di membrana.

La separazione di solvente viene espresso tramite il recupero Y , pari nel caso di processi continui a

$$Y = J_w A F_f^{-1} \quad (3.d)$$

con A area totale di membrana e F_f portata di alimentazione. In caso di processi discontinui, la definizione cambia leggermente, e diventa

$$Y = V_f^{-1} \int_t J_w A dt = V_p V_f^{-1} \quad (3.e)$$

con V_f volume di soluzione iniziale da trattare e V_p volume complessivo di permeato ottenuto.

La separazione del soluto dovuto dalla membrana viene espresso tramite la reiezione, pari a

$$R = 1 - (c_p / c_f) \quad (3.f)$$

con c_p e c_f concentrazioni rispettivamente nel permeato e nell'alimentazione del soluto considerato.

Viene definita come caduta di flusso $\Delta J_w = J_w(t) / J_w(t = 0)$ la diminuzione nel tempo di permeato attraverso la membrana.

Infine, viene denominata con TMP (pressione transmembranica) la caduta di pressione attraverso la membrana, definita come

$$\text{TMP} = (P_f - P_p) - (\pi_f - \pi_p) \quad (3.g)$$

con P_f e π_f pressione operativa ed osmotica sulla superficie della membrana, lato alimentazione e P_p e π_p pressione operativa ed osmotica sulla superficie della membrana, lato permeato.

I modelli di permeazione variano a seconda del fenomeno di trasporto attraverso la membrana.

In caso di trasporto prevalentemente convettivo (MF, UF), il modello più frequente è quello di Hagen-Poiseuille (Figura 3.3) per flussi laminari, pari a

$$J = d_p^2 \varepsilon P (32 \times \mu)^{-1} \quad (3.h)$$

con J flusso totale, somma di J_w e J_s , d_p dimensione dei pori, ε il grado di copertura della porosità sulla superficie di membrana, P la pressione applicata e μ la viscosità del liquido.

Altro caso è il trasporto diffusivo, descritto dal modello soluzione-diffusione (tipico per i processi RO). In questo caso si assume che la membrana non è porosa, che il solvente ed il soluto si discioglie nella fase membrana, che la diffusione del solvente non interagisce quella del soluto e viceversa, e che i gradienti di concentrazione sono il risultato solamente della pressione applicata. Come accennato precedentemente, si considera determinante per la permeazione del solvente il gradiente di pressione, e quindi si scriverà

$$J_w = D_{wm} c_{wm} V_w (R T x)^{-1} \text{TMP} = A \text{TMP} \quad (3.i)$$

con D_{wm} diffusività del solvente nella membrana, V_w il volume molare ed A permeabilità dell'acqua. Per il soluto si considera la variazione per pressione trascurabile e si scriverà che

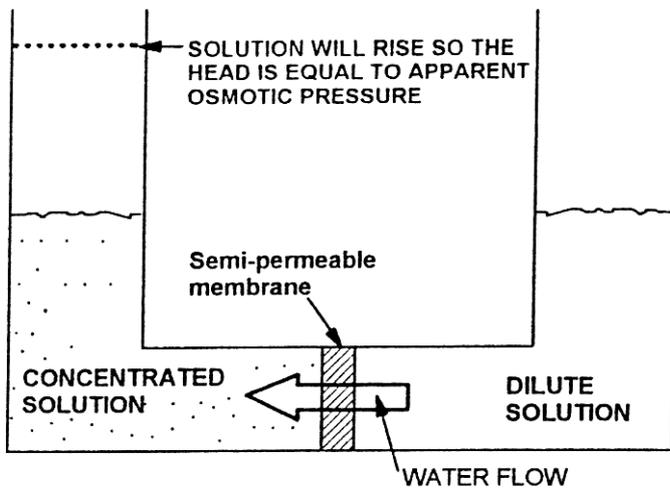
$$J_p = D_{sm} k_{sm} x^{-1} (c_m - c_p) = B (c_m - c_p)$$

con D_{sm} diffusività del soluto nella membrana, k_{sm} coefficiente di ripartizione, c_m e c_p la concentrazione del soluto sulla membrana rispettivamente lato alimentazione e lato permeato, e B la permeabilità del soluto.

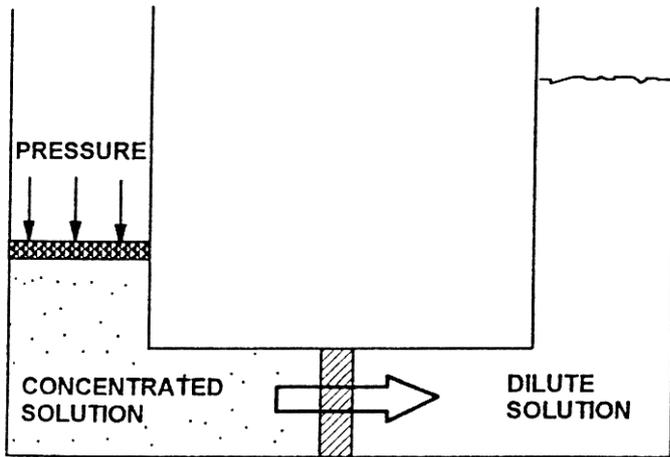
L'equazioni 3.h e 3.i possono essere riscritte come

$$R^{-1} = 1 + (B/A) \text{TMP}^{-1} \quad (3.j)$$

Si può notare come per TMP che va verso infinito, la reiezione R tende verso il valore unitario (reiezione completa del soluto).



OSMOSIS



REVERSE OSMOSIS

FIGURA 3.1: Osmosi ed osmosi inversa.

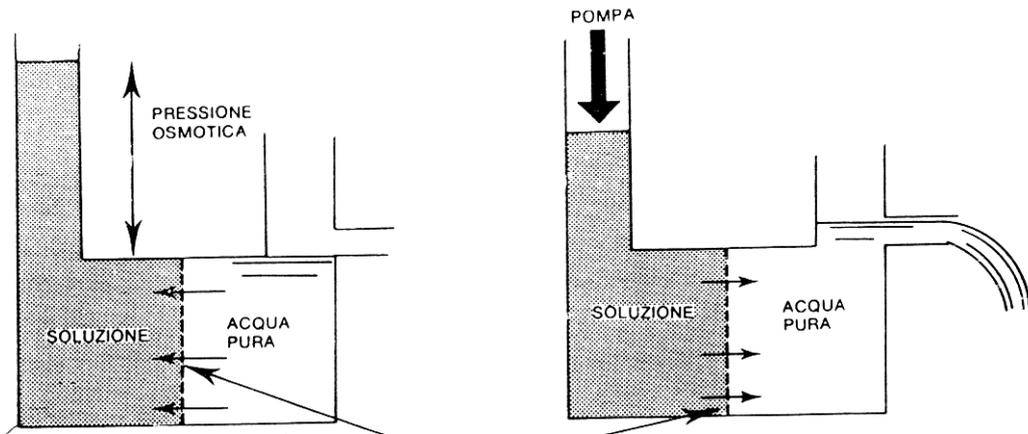


FIGURA 3.2: Osmosi ed osmosi inversa nel caso di pressione esterna applicata al sistema.

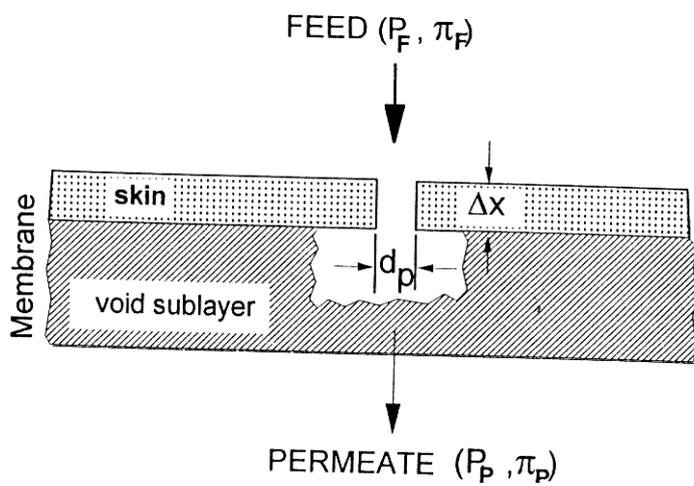


FIGURA 3.3: Il modello di Hagen-Poiseuille.

CAPITOLO 4

TECNOLOGIE BASATE SU PROCESSI A MEMBRANA

Tecnologie basate sul gradiente di pressione

I processi a membrana di più vasto uso sono quelli che effettuano di fatto una filtrazione della soluzione/sospensione da trattare sotto una forza spingente costituita da un gradiente di pressione. Essi si distinguono per la dimensione dei pori della membrana e conseguentemente per il gradiente di pressione che è necessario applicare (vedi Tabella 4.1). All'aumentare della dimensione dei pori e della pressione da applicare tali tecnologie sono sorte con il nome di: microfiltrazione (MF), ultrafiltrazione (VF), nanofiltrazione (NF) ed osmosi inversa (RO). Mentre la MF è in grado di separare particelle di dimensioni visibili, quali cellule biologiche, la RO riguarda la separazione di ioni di origine salina e piccole molecole organiche. Tra queste due tecnologie vi sono l'UF rivolta alla separazione di macromolecole e la NF più simile alla RO, ma, in quanto basata su membrane più permeabili, in grado di trattenere sali e molecole organiche di maggiori dimensioni, ad esempio ioni bivalenti. Altre caratteristiche caratterizzanti queste diverse tecnologie sono raccolte nelle Tabelle 4.1 e 4.2. La RO è stata sviluppata soprattutto per la dissalazione dell'acqua di mare, per la sua capacità di impedire il passaggio attraverso le membrane dei sali e di ottenere come permeato dell'acqua ad un contenuto salino compatibile con la sua potabilità. Successivamente tale tipo di tecnologia è stata applicata sia per ottenere dell'acqua da scaricare in fogna a partire dai reflui, ad esempio acqua di percolazione da discariche a ciclo aperto, ovvero per concentrare un liquido, quali i succhi di frutta. L'aspetto più interessante di questo secondo tipo di applicazione è la capacità di ottenere un fluido concentrato a bassa temperatura senza dover ricorrere a processi termici, quale l'evaporazione che porterebbero alla degradazione di alcuni componenti che garantiscono la qualità del prodotto finale.

La NF consente una separazione più blanda della RO ed è quindi preferibile in molti casi in cui la separazione di molecole di maggiori dimensioni va di pari passo con la necessità di ridurre i costi. Questa tecnologia è sorta per l'addolcimento dell'acqua in alternativa al processo a calce idrata e si è quindi sviluppato per molteplici applicazioni quali: rimozione di solfati, rimozione del colore, dissalazione parziale dei reflui, rimozione di pesticidi, concentrazione di zuccheri.

L'UF non consente la separazione di sali, bensì quella di macromolecole biologiche, per cui è una tecnologia particolarmente applicata nell'industria alimentare, in particolare nell'industria del latte. Infine la MF ha trovato la sua prima applicazione come tecnologia per processi di chiarificazione,

per la sua capacità di eliminare particelle microniche o submicroniche difficile da separare attraverso la filtrazione tradizionale. Questa tecnologia sta trovando recentemente un uso sempre crescente per migliorare la qualità dell'acqua potabile rimuovendo delle sostanze patogene resistenti ai trattamenti al cloro.

Tecnologie per la separazione dei gas

Per una delle prime applicazioni di questa tecnologia si è utilizzata una gomma al silicone per produrre dell'O₂ per usi medici. Attualmente si fa uso generalmente di fibre cave. La Monsanto negli anni 70 sviluppò delle membrane a fibre cave di materiale polisulfonico per recuperare idrogeno da gas reflui nella produzione di ammoniaca. La separazione è basata su due principi: la diffusione alla Knudsen nei pori della membrana e la condensazione capillare nei pori. Per l'applicazione del primo principio è necessario che il cammino libero medio della specie da separare sia inferiore alla dimensione dei pori. Nel permeato si arricchirà il gas che ha un cammino libero medio più piccolo e quindi un peso atomico inferiore. La separabilità tra 2 componenti è in questo caso proporzionale alla radice quadrata dei pesi molecolari. A differenza dei gas i vapori hanno una maggiore permeabilità attraverso una membrana, pertanto essi possono essere separati sia per seccare dei gasi eliminando il vapor d'acqua sia per eliminare i vapori organici che possono così essere concentrati ed eventualmente riutilizzati.

TECNOLOGIE CON FORZA SPINGENTE ELETTRICA

L'elettrodialisi ("ED") è un processo a membrana che consente la rimozione di ioni da una soluzione usando membrane ioni-selettive. Ciò avviene facendo passare la soluzione tra due membrane a cui è applicato un campo elettrico. Quest'ultimo determina il passaggio verso i rispettivi elettrodi. Utilizzando una membrana permeabile agli anioni da una parte ed una permeabile ai cationi dall'altra, gli ioni possono essere rimossi da una corrente e concentrati in un'altra (vedi Figura 4.1). Il grosso passo in avanti in questa tecnologia è stato fatto quando sono stati realizzati compartimenti multipli (vedi Figura 4.2). Con l'abbattimento dei costi di investimento.

La maggior applicazione dell'elettrodialisi è stata fatta nella potabilizzazione dell'acqua sia dal mare che da altre parti fonti. L'ED può essere anche usata per dissalare parzialmente cibi quali latte, succhi di frutta ecc., e per recuperare elettroliti quali argento e nichel. Le membrane utilizzate sono spesse e non porose. L'elemento essenziale sono le membrane a scambio ionico formate da matrice

polimerica con gruppi elettricamente carichi. Le membrane che consentono il passaggio di ioni positivi si chiamano cationiche, quelle che lasciano passare ioni negativi si chiamano anioniche. Anche per queste membrane sussiste il problema del fouling che può essere ridotto mediante il processo di elettrodialisi inversa (EDR), cioè invertendo la polarità. In tal modo il deposito che è formato sulle membrane viene ridisciolti e disperso. La configurazione del modulo può essere a flusso planare o tortuoso; nel primo caso il flusso avviene tra due membrane e la velocità è bassa, inferiore a 0.1 m/s, nel secondo caso il flusso è reso tortuoso per incrementare la miscelazione e la velocità è maggiore tra 0.1 e 0.5 m/s. Infine si può anche adottare un modulo a spirale con un elettrodo al centro e l'altro esterno, avendo così un campo elettrico radiale. L'energia richiesta per l'operazione di elettrodialisi è quella richiesta dalle pompe che operano sulle diverse correnti e quella che agisce per far trasferire gli ioni, essa è pari a:

$$E = \Delta V F / \eta, \text{ Joule/g equivalente} \quad (4.a)$$

Il fenomeno di polarizzazione limita l'intensità del campo elettrico che nel caso della dissalazione dell'acqua salata non può superare 1000 A/m². Il processo di elettrodialisi è stato recentemente applicato per la produzione di cloro-soda da cloruro sodico (vedi Figura 4.3). In questo caso si adotta una membrana di PTFE resa idrofilica attraccando al gruppo fluorurato l'acido solforico.

PERVAPORAZIONE

Nel processo di pervaporazione viene alimentata una soluzione liquida ed il componente che passa attraverso la membrana cambia di stato dando luogo ad un permeato in fase vapore. La membrana utilizzata in questo caso è asimmetrica del tipo di quelle utilizzate per la RO. La permeabilità dei diversi componenti attraverso lo strato sottile della membrana asimmetrica dà luogo alla selettività del processo. L'evaporazione a valle della membrana richiede del vapore che viene fornito dall'alimentazione calda che trasferisce tale calore attraverso la membrana. A valle della membrana un gas di trasporto o il vuoto allontanerà il permeato. La composizione del gas permeato è notevolmente differente da quella che verrebbe determinata dall'equilibrio liquido-vapore. Nel caso di sistemi azotropici è così possibile il superamento dell'azotropo. Un caso applicativo tipico è la disidratazione degli alcoli ed altri solventi. Tipicamente se la corrente di alimentazione contiene il 5% di acqua, il permeato conterà il 5% di organico.

PROCESSI A MEMBRANA CON LA CONCENTRAZIONE COME FORZA SPINGENTE

Emodialisi

E' questo il processo che consente di depurare il sangue di persone che hanno grossi problemi renali. Di fatto anche il rene è costituito da una membrana che filtra il sangue depurandolo da metaboliti a basso peso molecolare quali urea e creatina. Quando il rene umano non è più in grado di svolgere tale compito il paziente viene sottoposto alla cosiddetta dialisi cioè il lavaggio del sangue mediante un'apparecchiatura esterna costituita da un modulo a membrana a fibre cave. Il sangue viene inviato all'interno della fibra cava mentre all'esterno in controcorrente si fa passare una soluzione detta dializzato costituita tipicamente da acetato con basso contenuto di potassio (vedi Figura 4.4). Questa apparecchiatura è stata sviluppata negli anni '40 da un ingegnere chimico, Kolff, ed applicata negli anni '60. Recentemente le apparecchiature di dialisi sono precedute da una UF (emofiltrazione) che rimuove i metaboliti più grandi.

Questo è il processo a membrana che ha un maggior volume di affari.

Diafiltrazione

In alcune applicazioni di ultrafiltrazione, riguardanti ad esempio la purificazione delle proteine vi può essere una concentrazione del soluto solo da far aumentare in maniera eccessiva la viscosità del rigettato ed ottenere un permeato, cioè un fattore di recupero, molto basso. In questi processi la cosa importante non è concentrare un componente bensì eliminare insieme al solvente il soluto dotato di basso peso molecolare. In tal caso si ricorre ad un processo a membrana chiamato diafiltrazione, nel quale viene alimentata acqua nella soluzione di partenza per compensare l'acqua che permea attraverso la membrana. L'operazione di diafiltrazione può avvenire in continuo ed in discontinuo (Figura. 4.5). Nel processo discontinuo (DD) la soluzione di partenza viene purificata rispetto al prodotto che permea attraverso la membrana ed il volume si riduce fortemente, viene quindi aggiunta l'acqua e vi è un'ulteriore filtrazione. Uno schema impiantistico più semplice è quello del processo di diafiltrazione continuo (CD) (Figura 4.6). In questo caso il solvente viene aggiunto continuamente al rigettato in maniera da ricomporre sempre la stessa diluzione della soluzione di

partenza. Se si definisce $VD = \frac{\text{Portata solvente aggiunto}}{\text{Portata corrente iniziale}}$ si può valutare qual è la concentrazione

nel tempo nell'alimentazione di cui un soluto con coefficiente di reazione pari a 0, mediante la relazione:

$$c(t) / c(t = 0) = \exp (- Vd) \quad (4.b)$$

Se il coefficiente di reazione è $R_j > 0$

$$c(t) / c(t = 0) = \exp (- Vd (1 - R)) \quad (4.c)$$

Aumenti di Vd e diminuzioni del recupero Y comportano entrambi aumenti della rimozione di soluti dall'alimentazione (vedi Figura 4.7). Bisogna quindi scegliere con cura entrambi i valori, considerando i limiti operativi (quantità di soluto massima removibile in funzione di Y) e i costi (quantità di solvente fresco da impiegare Vd).

Normalmente si opera a volume di alimentazione costante, cioè il volume del solvente aggiunto è pari a quello del permeato. In Tabella 4.3 vi è un esempio di difiltrazione continuo di una soluzione acquosa di foraggio. Si noti come all'aumentare del volume del permeato si ha una riduzione di soluti a basso peso molecolare ed un aumento della concentrazione di proteine.

TABELLA 4.1*Typical operating parameters and membrane materials used for pressure driven processes*

Process Technology	Material	Typical Operating Range		Rejected Species
		Pressure	Recovery	
Microfiltration	Polymers Ceramics Metals	0.5 - 2 bar	90-99.99	Bacteria, Silts, Cysts, Spores
Ultrafiltration	Polymers Ceramics	1 - 5 bar	80-98	Proteins, Viruses, Endotoxins, Pyrogens,
Nanofiltration	Polymers	3 - 15 bar	50-95	Sugars, Pesticides
Reverse Osmosis	Polymers	10 - 60 bar	30-90	Salts, Sugars

TABELLA 4.2

Typical dimensions and conditions in membrane filtration devices (the RO figure refers to that of a typical spiral wound element, while the UF and MF figures refer to that used in hollow-fibre devices). These figures are derived from devices designed to treat thin waters (i.e. systems with viscosity close to that of water).

Technology	Distance Between Membranes cm	Cross-flow Velocity cm/s	Flux L/m ² /hr
Reverse Osmosis	0.05	10 - 25	40 - 90
Ultrafiltration	0.1	25 - 100	50 - 150
Microfiltration	0.15	100 - 300	100 - 200

V_D	Volume (V_p), L	Protein % w/v	Lactose % w/v	NPN* % w/v	Ash % w/v	Total Solids % w/v	Protein in Solids (% d.b.)
0	0	0.4	5.0	0.2	0.68	6.28	6.4
1	100	0.4	1.84	0.074	0.306	2.62	15.3
2	200	0.4	0.68	0.027	0.14	1.244	32.1
3	300	0.4	0.25	0.01	0.062	0.72	55.4
6	600	0.4	0.012	0.001	0.006	0.419	95.5

*Nonprotein nitrogen

Concentration of solutes calculated using Equation (7.15)

TABELLA 4.3: Esempio di un processo di diafiltrazione in funzione di V_p .

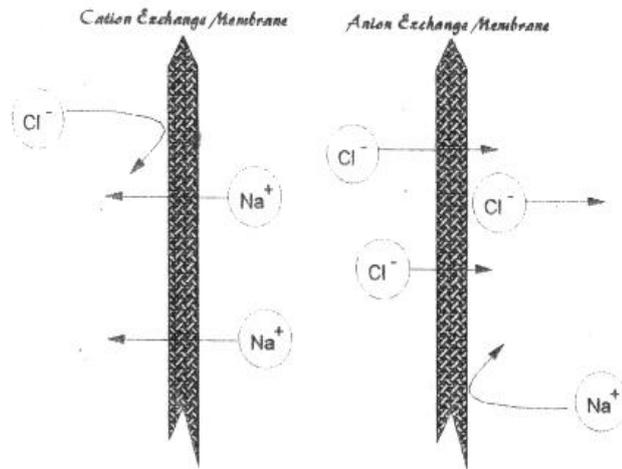


FIGURA 4.1 Diagrammatic cross-section of electro dialysis cell working on sodium chloride

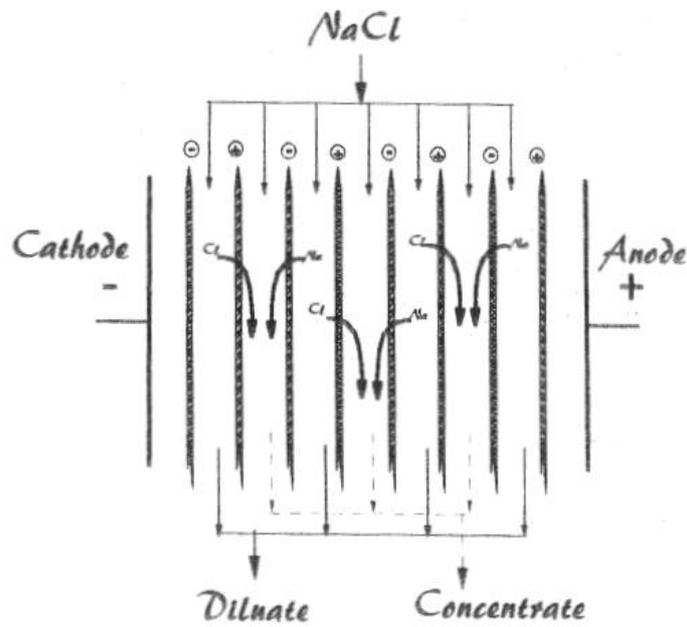


FIGURA 4.2 Schematic of electro dialysis stack. Typically, there are several hundred pairs of membrane

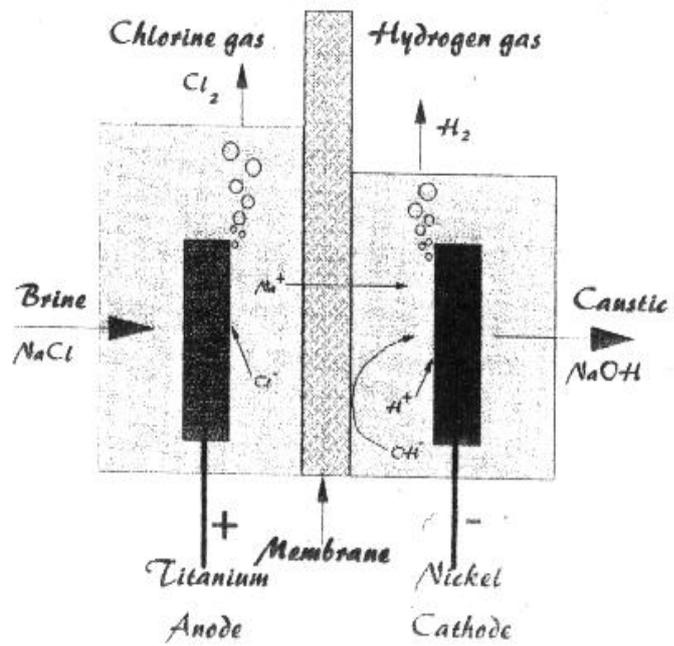


FIGURA 4.3 Schematic of membrane cell for production of chlorine and caustic.

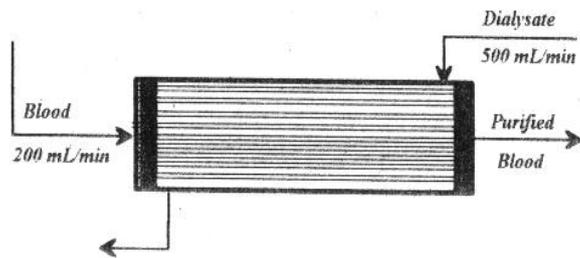


FIGURA 4.4 Schematic of haemodialysis unit. Blood is passed along fibre lumen, and solutes are exchanged with diafiltrate

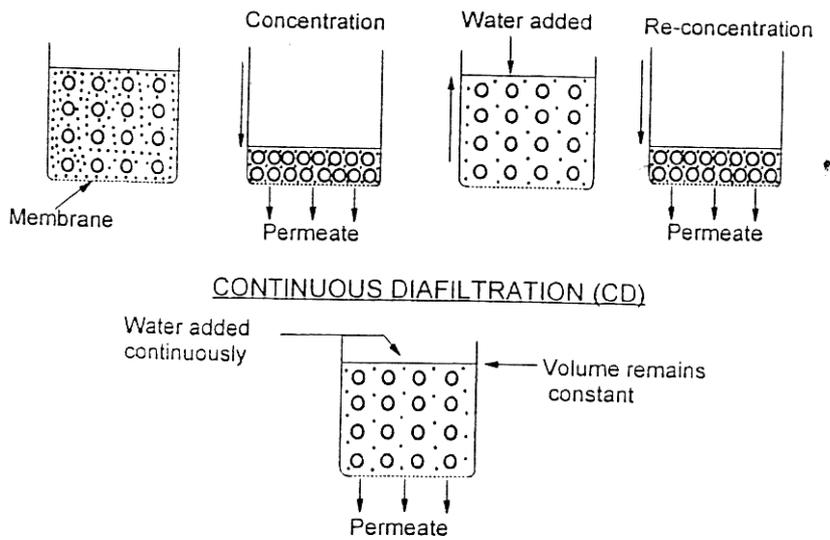


FIGURA 4.5: Diafiltrazione continua (sopra) e discontinua (sotto).

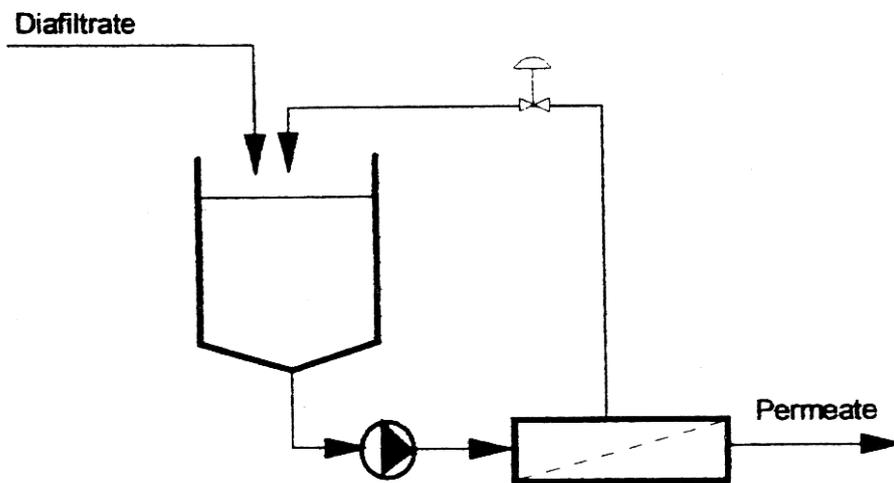


FIGURA 4.6: Schema d'impianto per la diafiltrazione continua.

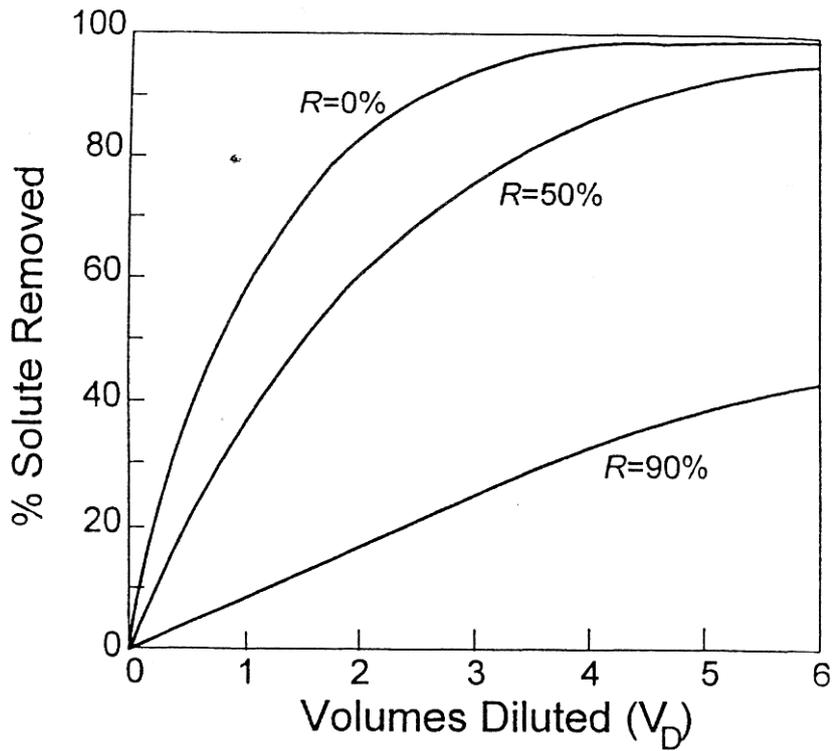


FIGURA 4.7: Andamento della purificazione della corrente in funzione del recupero Y (qui R) e del volume di diluizione utilizzato.

CAPITOLO 5

IL FOULING DELLE MEMBRANE

Il modello termodinamico del fenomeno della separazione a membrana ha il grosso limite di essere valido solo per soluzione molto diluite. Il motivo della restrizione risiede nel fatto che in caso di soluzioni diluite, la quantità di solvente che viene separato e tolto alla soluzione non implica una sensibile riconcentrazione degli inquinanti, e pertanto non altera le condizioni di separazione.

In Figura 5.1 è mostrato un diagramma di fase di una ipotetica soluzione colloidale. Lo stato di aggregazione della soluzione dipende fortemente dalla stabilità e dalla concentrazione degli inquinanti. La stabilità di una soluzione è determinata da molti fattori quali per esempio la temperatura, la natura e la forza di interazione tra solvente-soluto e soluto-soluto.

La Figura 5.1 mostra l'esistenza di più fasi. A basse concentrazioni ed alte stabilità troviamo la fase gassosa, che è la fase analizzata dal modello termodinamico e in cui il soluto si trova in stato disperso. In questa maniera, il soluto è libero da interazioni da parte del solvente.

Destabilizzando questa soluzione, si entra nel campo della fase aggregata, dove iniziano a formarsi, in maniera sparsa, dei primi mini-aggregati di soluto.

Aumentare la concentrazione dei soluti e superare la cosiddetta concentrazione di gelificazione c_g introduce in altre due zone. La prima, più stabile, è quella della fase liquida, dove i colloidi, che costituiscono il soluto, si organizzano per ricercare le posizioni di equilibrio nel solvente.

La zona più instabile invece è denominata fase gel, dove lunghe catene di aggregati di soluto si formano ed iniziano a legarsi tra loro. La ragnatela che si forma ha caratteristiche elastiche ed in grado di attirare e catturare altri collodi o aggregati per aumentare la propria dimensione.

Infine, ad alte concentrazioni, sopra la concentrazione di solidificazione c_s , incontriamo la fase solida, che cristallizza in maniera più o meno sparsa nel solvente.

Le forze che agiscono sulla particella durante il processo di separazione tangenziale è illustrato in Figura 5.2, nel caso di una membrana neutrale. In caso di membrane elettrostatiche, avremmo anche le forze di attrazione e repulsione elettrostatica sugli ioni.

La forza convettiva è dovuta al trascinarsi della particella nella soluzione, che viene spinta tangenzialmente sulla superficie di membrana. Questa forza viene contrastata dalla forza di attrito.

Di maggiore importanza sono le forze ortogonali alla membrana. La prima è la forza spingente, data dalla TMP applicata, che cerca di indurre il solvente a passare attraverso la membrana. Il solvente

che scorre verso la membrana induce una forza convettiva verso la membrana stessa. Le forze di sospensione, che cercano di risollevare la particella dalla superficie della membrana e reintrodurla nella corrente dell'alimentazione, cercano di contrastare le prime due.

Nelle separazioni industriali si vuole massimizzare la produzione di permeato. Tutto questo porta a voler spingere il più velocemente possibile grandi quantità di solvente attraverso la membrana, e quindi si tende ad aumentare la forza spingente TMP. La conseguenza di questa azione è una forte diminuzione delle forze di sospensione e la conseguente adesione localizzata di soluto sulla superficie di membrana. Infatti, il soluto viene trascinato in maniera convettiva dalla massa verso la membrana, ma a differenza del solvente viene bloccato sulla superficie della stessa. Si creerà di conseguenza un gradiente di concentrazione tra la superficie di membrana, molto concentrata in soluto, e l'alimentazione che scorre sovrastante, più diluito. Maggiore è il passaggio di solvente attraverso la membrana, maggiore sarà questo gradiente di concentrazione. La formazione del gradiente di concentrazione è chiamato fenomeno di polarizzazione della membrana.

La polarizzazione della membrana diminuisce il flusso di permeato. Infatti, sulla superficie di alimentazione della membrana si crea una maggiore concentrazione di soluti che porta ad una pressione osmotica maggiore. Di conseguenza, il solvente che si separa sul lato del permeato cercherà di riattraversare la membrana in maniera da diluire il concentrato sulla parte opposta (vedi Figura 5.3).

Se il soluto non si distacca più dalla membrana, esso si stratifica sulla sua superficie. La ravvicinanza delle particelle soluto-soluto e l'aumento della loro densità destabilizzano localmente la soluzione e aumentano sensibilmente la loro concentrazione. Ad un certo punto, il soluto sulla membrana si trasforma nella fase gel. Questo fenomeno porta al cosiddetto fouling reversibile.

Se esiste la fase gel sulla membrana, ma la polarizzazione non viene arrestata, ad un certo punto si forma sulla membrana la fase solida. La fase solida può cristallizzarsi localmente sulla superficie della membrana, ma può anche formarsi all'ingresso dei pori. La conseguenza è la formazione di una crosta fortemente impermeabile che ottura i pori, e porta al cosiddetto fouling irreversibile della membrana.

Con F_p portata di permeato misurato in uscita al flusso della membrana, il fouling sulla membrana si dice forte quando si osserva sul profilo F_p -P un netto di scostamento dalla linearità a partire da un determinato punto. Il fouling è detto debole, se lo scostamento si manifesta da subito (vedi Figura 5.4).

La differenza dei due comportamenti è dovuta alla stabilità della soluzione. Nel fouling forte, possiamo lavorare in condizioni privi di fouling per un certo intervallo di pressioni operative. Nel fouling debole, la polarizzazione si manifesta immediatamente e a qualsiasi pressione si operi si crea più o meno fouling. Ovviamente, la forma debole del fouling è quella meno desiderata.

Un modo per diminuire la gelificazione delle membrane è quella di aumentare le forze di sospensione. Siccome questa forza è strettamente legata alla forza convettiva applicata all'alimentazione, i processi a membrana vengono operati con alte portate di alimentazione a regime turbolento. A differenza del moto laminare, la presenza di turbolenza impedisce che la soluzione possa ristagnare sulla superficie della membrana. La turbolenza viene incentivata con la presenza di cosiddetti spaziatori, che sono delle reti sulla superficie della membrana e cercano di deflettere, alla pari dei mixer statici, il corso naturale del flusso e agitarlo il maggiormente possibile.

Maggiore sarà la forza di sospensione, maggiore sarà la TMP applicabile e la portata di permeato prodotta, prima di avvertire fenomeni di gelificazione.

Inoltre, dalla Figura 5.1 si può osservare che soluzioni più stabili possono avere concentrazioni di soluto maggiori prima di arrivare alle concentrazioni critiche di gelificazione o solidificazione. Conviene quindi stabilizzare e deconcentrare le soluzioni prima di processarle su delle membrane.

Un modo di pretrattare efficientemente le soluzioni è proprio il processo di coagulazione, come riportato da molti lavori in letteratura. Oltre ad eliminare colloidali dalla soluzione di partenza e quindi diminuire la loro concentrazione, la formazione successiva dei fiocchi di soluto nell'alimentazione ne promuove l'asporto tangenziale, dovuto alla forza convettiva, via dalla superficie di membrana. Tutto questo inibisce la formazione della polarizzazione e, di conseguenza, del fouling.

Nel caso di fouling reversibile, è sufficiente rilassare la membrana abbassando temporaneamente la TMP applicata oppure alimentando brevemente il sistema con del solvente puro, per rompere il gel e ripulirne completamente la superficie. In questa maniera si opera il risciacquo della membrana.

Nel caso che dopo il rilassamento della membrana il fouling reversibile è stato rimosso parzialmente, si parla di fouling semi-reversibile: in questo caso, il gel non viene rotto fino a quando non si opera il risciacquo oppure fino a quando le condizioni operative non vengono drasticamente ridotte.

Infine, nel caso di fouling irreversibile, non sarà più possibile rimuovere tutte le otturazioni che si sono create. Neanche il cosiddetto lavaggio, fatto con agenti chimici più o meno aggressivi, riesce ad eliminare tutto il solido stratificato sulla membrana. Il fouling irreversibile rovina la membrana

in maniera definitiva, e di conseguenza la sua formazione va evitata. L'entità del fouling irreversibile può essere misurato in percentuale dal coefficiente di riduzione ΔF_p .

In caso di fouling reversibile, si avrà che $\Delta F_p \approx 1$. Va considerato che anche senza la presenza del fenomeno del fouling ci sarà comunque un naturale ed inevitabile invecchiamento del materiale che compone la membrana. Questo comporta che il valore di ΔF_p diminuisce nel tempo, anche se in maniera più lenta e meno sensibile rispetto al caso con fouling irreversibile.

Uno dei modelli maggiormente utilizzato è il modello resistenziale, che lega il flusso di permeato J_p alla forza spingente TMP. I due termini, uno effetto e l'altro causa, sono relazionate tra loro dalla presenza di una resistenza totale R_T . Possiamo scrivere che

$$J_p = \text{TMP } R_T^{-1} \quad (5.a)$$

Possiamo notare che la semplicità del modello viene complicata dalla difficoltà di determinare il fattore di correlazione R_T . Con riferimento alla Figura 5.5 e analizzando le possibili resistenze esistenti nei processi a membrana, possiamo riconoscere una resistenza intrinseca della membrana R_m , una resistenza dovuta al fouling R_f , una resistenza dovuta alla concentrazione di polarizzazione R_p ed una resistenza dovuta alla formazione di uno strato di gel R_g , tutte poste in serie.

Di conseguenza, l'equazione 6.a può essere riscritta come

$$J_p = \text{TMP } (R_m + R_f + R_p + R_g)^{-1} \quad (5.b)$$

In questa maniera, possiamo affrontare le diverse resistenze separatamente.

La resistenza R_p è dovuta al gradiente di concentrazione di polarizzazione. Lo sviluppo del profilo di concentrazione lungo l'asse z della superficie della membrana è determinato dalla legge

$$c(x) = c_f(z) e^{\{(J/D)(dc - x)\}} \quad (5.c)$$

dove c_f è la concentrazione dell'alimentazione, J il flusso di permeato, D il coefficiente diffusivo, dc il gradiente di concentrazione ed x la distanza ortogonale dalla membrana. La polarizzazione M è definita come

$$M = e^{\{(J/D)dc\}} \quad (5.d)$$

Di norma, rispetto alle altre resistenze, la polarizzazione risulta essere trascurabile, può avere una importanza maggiore nella microfiltrazione, per la quale gli effetti osmotici sono inesistenti: la membrana non trattiene molto soluto per cui la differenza di concentrazione tra permeato ed alimentazione è piccola. Una polarizzazione sviluppata può sovvertire questa tendenza.

La resistenza intrinseca della membrana R_m viene determinata dallo spessore della membrana e dalla dimensione dei pori. Per ridurre al massimo questa resistenza, l'industria produttrice di membrane cerca di assottigliarle il più possibile. Sono nate le membrane composite, che hanno uno strato di membrana asimmetrica molto sottile appoggiato su una matrice meccanicamente resistente. In questa maniera, la selettività viene scaricata tutta al sottilissimo e delicatissimo strato di separazione sovrastante, senza che la pressione operativa possa romperla.

Nel capitolo precedente sono già stati esposti i modelli di Hagen-Poiseuille e soluzione-diffusione.

La resistenza di gelificazione R_g dipende fortemente dalla compattezza e dallo spessore dello strato gelificato. La resistenza di questo strato può essere variabile nel tempo, e si adegua alle variazioni di condizioni operative del processo. Di conseguenza, la natura dinamica di questa resistenza rende difficile lo sviluppo di un modello.

L'approccio più semplice è quello della teoria del film, scritta qui di seguito.

$$R_g = k \ln (c_g/c_a) \text{TMP}^{-1} = \Phi \text{TMP} \quad (5.e)$$

con il coefficiente pari a $k = D / \Delta x$, dove D è coefficiente diffusionale della soluzione attraverso il gel, c_g la concentrazione di gelificazione e c_a la concentrazione del soluto nell'alimentazione. Il modello prima ci dice che la gelificazione è indipendente dalla forza spingente TMP: in effetti, una volta che il gel si instaura, diventa dominante e prioritaria la diffusione attraverso lo strato. In queste condizioni, aumenti della TMP non riescono più a garantire aumenti lineari del flusso di permeato J_p . D'altra parte, è proprio la TMP applicata che determina la compattezza e lo spessore dello strato gelificato: il parametro quindi influenza indirettamente sia D che Δx . Di conseguenza, è possibile identificare un coefficiente Φ che lega direttamente la TMP alla resistenza R_p .

Infine, per la resistenza del fouling R_f , si hanno più relazioni empiriche a disposizione. Di norma, il fouling si sviluppa in maniera costante nel tempo, per cui

$$R_f = t^B ; R_f = e^{Bt} \quad (5.f)$$

sono tutte relazioni utilizzate. Le equazioni tipiche di fouling irreversibile sono a carattere esponenziale. Il coefficiente B viene chiamato coefficiente di fouling.

In conclusione, per una data membrana abbiamo un valore costante di R_m caratteristico. Con una determinata alimentazione, abbiamo anche un valore costante di R_p . Infine, R_g e R_f dipendono dai parametri operativi e di conseguenza sono variabili con la TMP e nel tempo.

Per la selettività, uno degli approcci maggiormente utilizzato è la relazione basata sul coefficiente di riflessione scritta come

$$R_i = 100 (1 - c_a/c_p) = \sigma \text{ TMP} / (\text{TMP} + \beta) \quad (5.g)$$

con R_i reiezione del componente i-esimo, σ coefficiente di riflessione e β coefficiente di fitting. La reiezione misura in percentuale la quantità relativa di soluto che non riesce a passare nel permeato rispetto a quella di alimentazione. In caso di membrana ideale, con una reiezione che vale 100%, si deduce dalla seconda parte dell'equazione 6.g che σ e β devono valere rispettivamente 100 e 0. In caso di membrana reale, per la quale β è diverso da zero, la reiezione raggiungerà il valore di σ solo per TMP applicate molto alte. La conseguenza è che la reiezione aumenta all'aumentare di TMP, fino ad un valore massimo pari a σ .

Abbiamo visto come il fouling, reversibile o irreversibile che sia, comporta una diminuzione della portata di permeato e quindi della produttività. D'altra parte, lo stesso fenomeno induce un aumento della selettività.

Lo strato supplementare resistivo che si forma sulla superficie della membrana è composto dal soluto, che viene in questa maniera catturato dalla membrana e non può uscire dal sistema con il permeato. Inoltre, una volta terminata la capacità di assorbimento di soluto sulla membrana, lo strato che si è formato agisce come una vera e propria membrana secondaria. Sia il solvente che il soluto devono passare attraverso questo strato per raggiungere il lato permeato. Il gel è composto proprio da soluto, e quindi la membrana secondaria ha dei pori diffusivi proprio nell'ordine di grandezza del soluto stesso: questo implica l'esistenza di una membrana secondaria molto efficiente contro il soluto, con pori massimizzati rispetto al passaggio di solvente. Purtroppo, tutto questo aumenta lo spessore complessivo della membrana e quindi la sua resistenza al flusso, da cui i cali di produttività.

Il comportamento delle membrane sotto fouling può portare in alcuni casi a coefficienti di reiezioni, che chiameremo apparenti, maggiori di 100. In tal caso, l'equazione 6.g deve essere ampliata con la condizione

$$R_i = 100 \text{ se } R_i > 100 \quad (5.h)$$

per mantenere il senso fisico della reiezione.

Il fouling è l'unico fenomeno possibile capace di ridurre sensibilmente la produttività del modulo impiegato. Senza l'instaurarsi di fenomeni di fouling, è possibile ottenere portate di permeato costanti nel tempo.

Il fouling reversibile, dovuto alla gelificazione, è un fenomeno dinamico, che segue il variare delle condizioni operative del processo. Come visto nel paragrafo precedente, parametro fondamentale della polarizzazione è il flusso di permeato J_p che ne determina l'entità. La gelificazione si avvia al raggiungimento di determinate concentrazioni di soluto, globali o locali che siano, sulla superficie di membrana. Lo strato che si forma è del tipo stazionario dinamico, con tante particelle di soluto che abbandonano la fase gel di quante se ne aggiungono nel tempo. Con aumenti del flusso di permeato, la rete di aggregati gelificati tende a crescere ed autoalimentarsi delle particelle di soluto che riesce a catturare maggiormente dall'alimentazione. Si rompe l'equilibrio dinamico dello strato, e alla fine si raggiungono le condizioni di solidificazione: si avvia il fouling irreversibile.

Si definisce flusso critico J_c il flusso di permeato massimo ottenibile da un modulo a membrana, senza che si instauri il fouling irreversibile.

Quando si opera in condizioni sotto il flusso critico non si subisce alcun tipo di fouling, e si ottiene un flusso di permeato costante. Alle condizioni critiche, il fouling reversibile inizia a formarsi. Lo sviluppo dello strato gelificato trova il suo equilibrio, se le condizioni operative non vengono variate, nel valore di flusso critico J_c . Se l'operazione viene spinta al di sopra delle condizioni critiche, inizia a comparire il fouling irreversibile. Si osserva oltre alla riduzione di flusso di permeato anche una riduzione del valore di flusso critico J_c nel tempo. Il fouling irreversibile porta ad un rapido e precoce invecchiamento delle membrane, e di conseguenza il valore di equilibrio sul quale il sistema si assesta non sarà più lo stesso trovato precedentemente in condizioni critiche.

Dalla Figura 5.6 è possibile vedere come un aumento di TMP al di sopra di un certo TMP_c critico, per la quale si ottengono flussi di permeato pari al valore di J_c , vengono completamente annullati nel tempo. Una maggiore portata di solvente attraverso la membrana induce un aumento della forza convettiva sul soluto. Il sistema cerca di trovare un nuovo equilibrio, impiegando la parte di TMP al

di sopra della TMP_C per comprimere maggiormente il gel, aumentandone lo spessore e la densità. Una volta superata la concentrazione di solidificazione c_s , viene prodotto il fouling irreversibile. Il flusso di solvente, a questo punto, viene parzialmente bloccato ed inizia a calare: l'esercizio che la membrana deve sopportare viene rilassato, il fouling irreversibile si arresta e la gelificazione della membrana si porta in nuove condizioni di equilibrio.

Alla fine, il sistema trova nuove condizioni critiche alla quale portarsi. Possiamo vedere il fouling irreversibile come un fenomeno di autodifesa da parte della membrana: quando l'esercizio richiesto supera abbondantemente la sua capacità, essa riduce i flussi di permeato in maniera drastica per indurre un esercizio compatibile con i propri limiti di produttività.

Il valore del flusso critico dipende da molti parametri quali temperatura, natura e concentrazione dell'alimentazione, l'entità di fouling irreversibile già presente sulla membrana, l'età e le caratteristiche superficiali della membrana stessa. Particelle di inquinanti più grandi, aumenti di portata dell'alimentazione, l'uso di membrane a pori più larghi sono alcuni degli accorgimenti che portano ad un aumento del valore di flusso critico.

Tutti questi parametri, molti di natura empirica, non possono essere considerati in un unico modello matematico generale. La determinazione del flusso critico avviene in maniera sperimentale, e i dati possono essere trattati solamente con relazioni semi-empiriche.

La teoria del flusso critico è oggi il mezzo maggiormente impiegato per studiare gli effetti del fouling. Purtroppo è stato notato che operare in condizioni critiche per lunghi periodi può formare comunque del fouling irreversibile. In effetti, in condizioni critiche abbiamo uno strato gelificato saturo, che localmente può superare per alcuni istanti la concentrazione di solidificazione e cristallizzare sulla membrana del solido. Per questo motivo, molti autori parlano ormai di flusso sostenibile. Il flusso sostenibile J_s , più basso di J_C , è un flusso di permeato tale che, compatibilmente con i tempi operativi di separazione che si vuole ottenere su un determinato servizio per il sistema preso in esame, è il più lontano possibile dalle condizioni critiche. Il vantaggio di progettare un impianto sul valore di flusso sostenibile è quello di ottenere come risultato un sistema più longevo. Questo comporta di sovrastimare il più possibile la superficie attiva di membrana da utilizzare, compatibilmente con le considerazioni ed i vincoli tecnico-economici imposti dal servizio.

La vita delle membrane è determinata sia dal fouling irreversibile che dall'invecchiamento naturale del materiale che subisce nel tempo. Un modulo a membrana viene dichiarato morto ed andrà sostituito quando il valore di flusso critico, o sostenibile, scende al di sotto di valori accettabili.

In gergo, viene chiamato “short-term fouling” il fouling irreversibile indotto da condizioni operative ipercritiche, perché si manifesta in maniera sensibile e veloce. Al contrario, il “long-term fouling”, che, erroneamente, attribuisce un fenomeno di fouling all'invecchiamento e l'usura del materiale che compone la membrana, riduce i flussi di permeato in maniera molto più lenta nel tempo.

Alcuni autori hanno sviluppato delle relazioni tra la vita utile delle membrane e numero di cicli di lavaggio effettuati. Il metodo si basa sulla considerazione che il numero e la frequenza di lavaggi, ai quali viene sottoposta la membrana, è indice dello sporcamento del servizio e quindi della probabilità di quanto fouling irreversibile viene prodotto. Una maggiore frequenza di lavaggio indica che le membrane sono sottoposte a regime di maggiore fouling, e come conseguenza avranno maggiore probabilità di una vita più breve.

Concludendo, non bisogna mai compensare diminuzione di produttività con aumenti di pressione operativa, bensì con diminuzioni di pressione oppure con l'aumento dei numero di moduli impegnati. Il controllo del processo prevede di controllare la portata uscente di permeato pari al valore di flusso sostenibile.

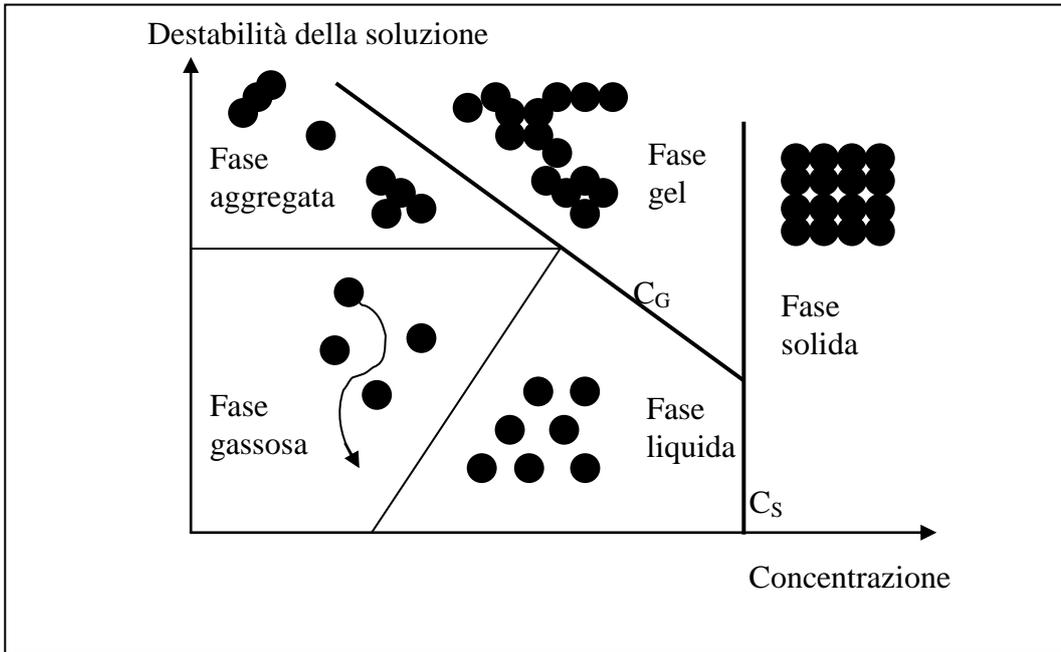


FIGURA 5.1: Diagramma di fase

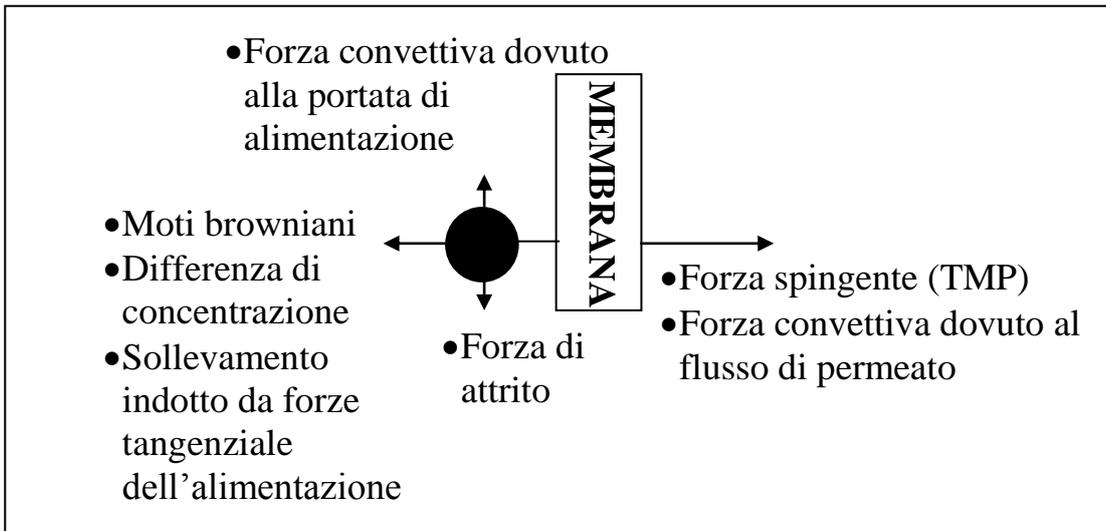


FIGURA 5.2: Le forze che agiscono su una particella in prossimità della superficie di membrana.

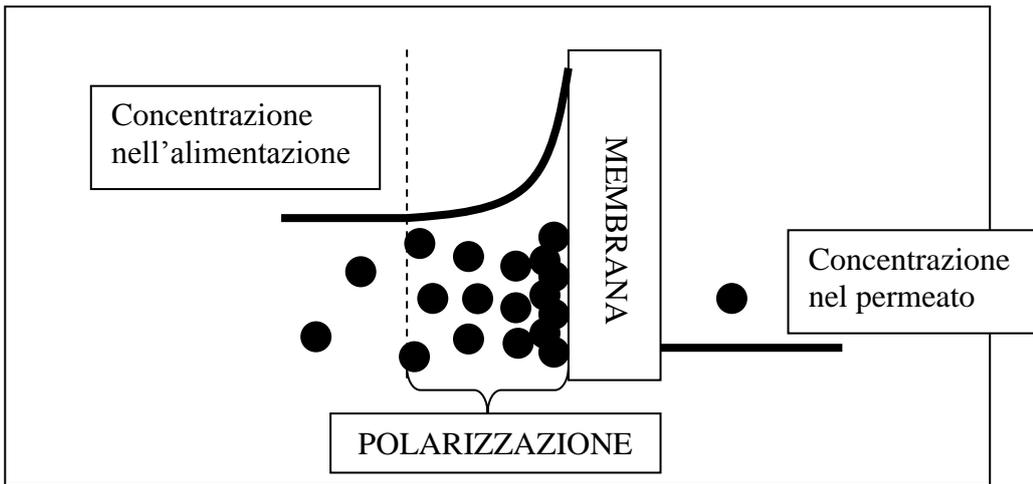


FIGURA 5.3: Polarizzazione della membrana.

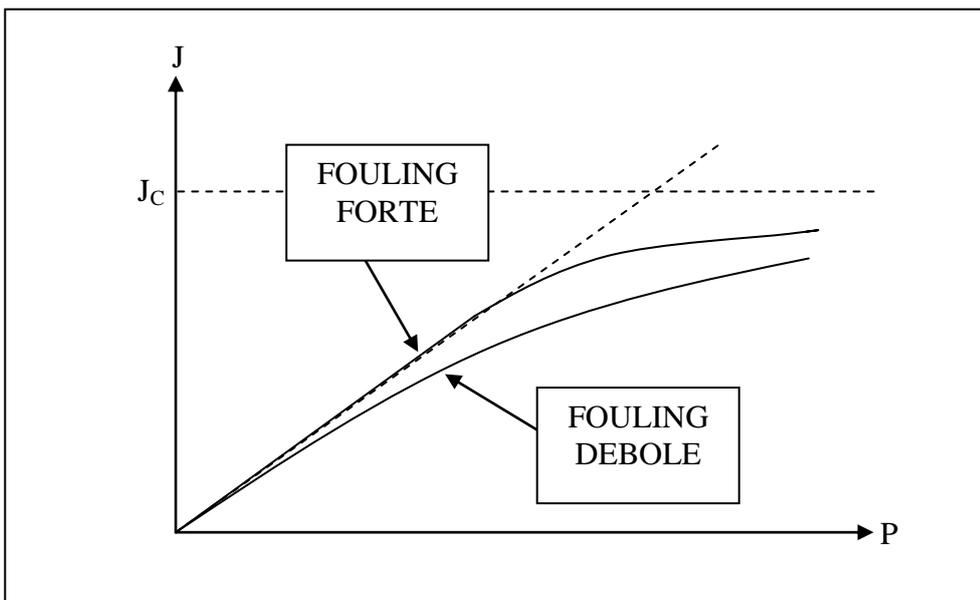


FIGURA 5.4: Fouling forte e debole.

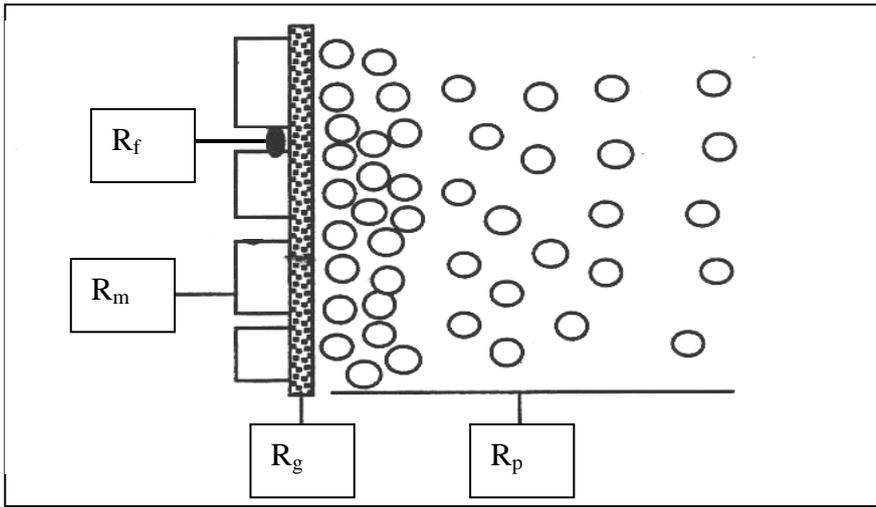


FIGURA 5.5: Resistenze nei processi a membrana.

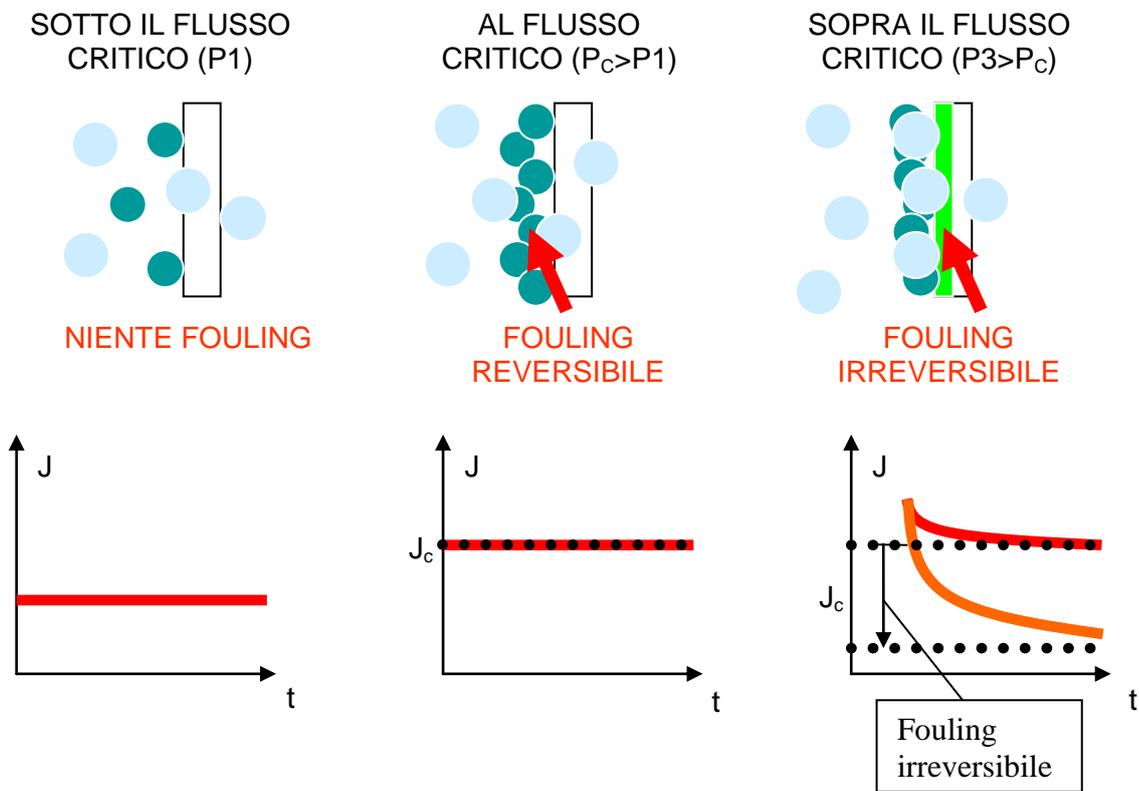


FIGURA 5.6: Il flusso critico

CAPITOLO 6

LA PROGETTAZIONE DI UN IMPIANTO A MEMBRANE

La progettazione di un impianto a membrane richiede specifiche e la conoscenza delle membrane, delle sue prestazioni, e dell'applicazione. La prima scelta richiede se è opportuno procedere con un processo batch (discontinuo), continuo con o senza ricicli, semicontinuo. La scelta incide sulle prestazioni, l'area di membrana, il tempo di residenza e la complessità dello schema da realizzare. E' necessario trovare le condizioni operative tra la portata di attraversamento della membrana e la pressione.

Con l'ausilio della Figura 6.1, i parametri normalmente noti in fase di progettazione sono c_f , pH_f (se necessario), F_p progettuale, c_p progettuale e quindi Y (qui r), R . Vanno determinati F_f minimo da inviare a ciascun modulo, l'area di membrana A_m e la pressione operativa P .

Alcune scelte sono determinate dalle caratteristiche dell'alimentazione (vedi Tabella 6.1). Generalmente, i flussi di permeato progettuali sono flussi sub-critici, pari a valori sostenibili, ad una determinata pressione operativa sub-critica P e ad una portata minima di alimentazione F_f . Sulla base di questo flusso, sul valore di F_f impiegato, il valore di P associato ed il valore di F_p progettuale, è possibile determinare l'area di membrana A_m . In questa maniera, è possibile ottenere il valore del recupero Y prefissato.

Nel caso di processi discontinui, la progettazione è resa difficile per via della estrema variabilità dell'alimentazione, con conseguente variazione delle condizioni critiche nel tempo. In questo caso, il flusso sostenibile va considerato a fine operazione, nelle condizioni operativi più concentrate e quindi, più severe.

Tutto questo però non garantisce in alcuna maniera il raggiungimento della qualità di permeato progettuale (reiezione R), che dipende dalla polarizzazione (e quindi dalla pressione operativa) nonché dalla scelta del materiale che compone la membrana (tipo di membrana). Nel caso non fosse possibile con il sistema raggiungere la purificazione prefissata, bisognerà cambiare tipo di membrana, e quindi reiterare tutta la procedura progettuale: ogni modello di membrana dei diversi fornitori ha per la stessa alimentazione e per le stesse condizioni processuali flussi di permeato e reiezioni diverse, che andranno ristudiate su un impianto pilota.

STUDIO DI FATTIBILITA'

Lo studio di fattibilità apre aspetti tecnici ed economici. Restrungendo le considerazioni agli aspetti tecnici, va posto sin dall'inizio delle valutazioni attenzioni a:

- ✓ La caratterizzazione della corrente di alimentazione
- ✓ La quantificazione delle prestazioni del processo di separazione a membrana
- ✓ Lo schema di processo da realizzare

Uno studio iniziale viene quindi fatto a livello sperimentale su di un impianto pilota in condizioni il più possibili vicine a quelle dell'impianto industriale. Si tenga presente che il fattore di scala massimo che può essere applicato è pari a 10. Gli aspetti a cui porre più attenzione nella fase della definizione dello schema di impianto sono oltre alle caratteristiche del processo di separazione a membrana

- ✓ I problemi di sicurezza
- ✓ Il macchinario e le attrezzature ausiliarie

Le informazioni da acquisire riguardano oltre che il fattore di recupero e quello di ritenzione il fenomeno di fouling anche in relazione ai pretrattamenti fatti.

I parametri della corrente da trattare ed il loro significato sono riportati in Tabella 6.1.

Non vi è un'unica soluzione processuale in quanto configurazioni diverse possono consentire prestazioni prossime. Il lavoro sperimentale può essere svolto in scala da laboratorio e pilota, ma si tenga presente che solo in quest'ultimo caso si può studiare il fouling. Un aspetto importante da valutare sperimentalmente è il pretrattamento, costituito da filtri, flocculazione ecc, che può a volte costituire una porzione notevole dell'investimento totale

Stima dell'area della membrana

Nel caso di operazione discontinua si avrà che il rapporto tra le aree A_2 ed A_1 delle membrane adottate è direttamente proporzionale al volume orario trattato nell'unità di tempo, cioè:

$$t_2 / t_1 = A_2 / A_1 \quad (6.a)$$

Alternativamente l'area può essere derivata dalla portata di permeato e dalla relazione tra portata del permeato e concentrazione del soluto nell'alimentazione. Vi è usualmente una relazione semilogaritmica tra il flusso e la concentrazione del soluto. Al variare del tempo la concentrazione del rigettato aumenta e la portata del permeato si riduce: l'area della membrana dovrà essere tale da realizzare il volume complessivo del permeato in un tempo ragionevole. Nell'operazione continua si possono scrivere i bilanci di massa del soluto di interesse e quello globale relativi all'area di membrana unitaria:

$$\begin{aligned} J_f &= J_p + J_c \\ J_f c_f &= J_p c_p + J_c c_c \end{aligned} \quad (6.b)$$

Dal fattore di recupero di progetti si definisce la recovery Y per cui se è nota la reiezione R si possono determinare dalla 6.b:

$$J_f c_f = J_f Y (1 - R) c_f + J_f (1 - Y) R c_f \quad (6.c)$$

L'area della membrana sarà quindi pari a

$$A = F_p / (J_f Y) \quad (6.d)$$

per ottenere la portata di permeato di progetto F_p . Tutto ciò per il monostadio

Nella progettazione del processo assume grande importanza la pompa. In Figura 6.3 si è indicato il campo operativo di pompe di diverso tipo per guidarci sulla scelta. La pompa centrifuga è quella maggiormente utilizzata nei processi a membrana perché coprono un ampio campo di condizioni operative da portate di 10 m³/h a partire da 20.000 – 30.000 m³/h e da operazioni di mandata di pochi metri a 70 – 80 base. I principali vantaggi di una pompa centrifuga è la sua forma semplice. Il diagramma di Figura 6.3 mostra le curve caratteristiche di una pompa centrifuga operante a diversa velocità di rotazione. I pretrattamenti sono anche molto importanti: soprattutto ai fini della riduzione del fouling. Setaccio ricicli e prefiltri sono molto importanti nel caso di nuovi inversi. Nel caso di processi di soluzioni acquose si possono usare dei coagulanti per abbattere mediante l'operazione di flocculazione o precipitazione materiale colloidale o organico naturale da eliminare. Altro elemento importante nel pretrattamento è l'aggiustamento del pH che in applicazioni di R_o è tra 4 e 6 per diversi motori:

- ✓ Minimizzare l'idrolisi dell'aceto di cellulosa delle membrane
- ✓ Per riduzione del carbonato e del bicarbonato presente nel rigettato del CO₂ evitando così la precipitazione del carbonato.

Infine il lavaggio necessario per riportare il flusso e la selettività della membrana ai valori iniziali dopo il fouling. Spesso la pulizia viene fatta giornalmente, altre volte può essere fatta 2- 4 volte all'anno. Il lavaggio viene fatto manualmente attraverso una precisa ricetta. Innanzitutto si fa un lavaggio con permeato o acqua, quindi si passa al lavaggio chimico e successivamente si lava ancora con acqua.

SCHEMI D'IMPIANTO

I processi discontinui sono preferiti quando sia le prestazioni richieste al processo sia la corrente di alimentazione non sono costanti, oppure quando le quantità da trattare sono piccole.

Lo schema più semplice (Figura 6.4a) è quello a riciclo ad anello aperto, con la corrente di concentrato che ritorna nel serbatoio di alimentazione.

Uno schema più complesso è quello rappresentato nella Figura 6.4b. In questo caso, parte del concentrato viene ricondotto immediatamente nell'alimentazione, senza passare per il serbatoio di alimentazione. Il vantaggio di questo schema è che si evita la ricorrente compressione di tutto il concentrato da parte di un'unica pompa, anche se lo schema necessita di due pompe.

In questo tipo di processo un ruolo fondamentale lo assume il tempo operativo t . A parità di purificazione, un tempo operativo t maggiore richiede superfici di membrana A minori (vedi Figura 6.5).

Nel caso di processo continuo, esso può essere organizzato a passaggio singolo o multiplo. Nel primo caso, i moduli vengono sistemati tutti in parallelo. In questo caso, tutte le membrane lavorano alle medesime condizioni ma si necessita di una pompa più grande per garantire la portata di alimentazione a tutti i moduli. Nel secondo caso, i moduli sono posti tutti in serie: la pompa deve solamente superare le perdite di carico della serie, fornendo la portata volumetrica di progetto necessaria per il primo modulo. Lo svantaggio è che i moduli successivi lavorano con concentrati uscenti dai moduli precedenti, e quindi, in condizioni operative più severe.

Nella Figura 6.6 compare anche lo stadio di pretrattamento, che è in generale (anche per i processi continui) di vitale importanza. Il pretrattamento diminuisce il fouling e migliora le prestazioni.

Alcuni pretrattamento possibili sono la sedimentazione, la setacciatura, la filtrazione tradizionale, la flocculazione, oppure processi a membrana meno selettivi (MF).

Di conseguenza, di norma si scelgono layout a cascata, capaci di unire i benefici delle due disposizioni base (vedi Figura 6.7). I moduli vengono posti in parallelo ed in serie, ove ogni stadio conta successivamente un numero minore di moduli in quanto nel frattempo diminuisce la portata di alimentazione.

Per aumentare l'efficienza di separazione del singolo stadio, si possono anche utilizzare correnti di riciclo (vedi Figura 6.8). Di norma questo richiede una pompa di più, ma in pratica si aggiunge un'ulteriore stadio di separazione al processo.

I ricicli sono possibili sia sul lato concentrato che sul lato permeato (Figura 6.9). Nel primo caso, si aumenta in pratica l'area di membrana del modulo, garantendo al liquido di alimentazione tempi di residenza maggiori. Nel secondo caso, si aiuta la separazione andando a diluire con della soluzione purificata la soluzione di partenza.

Ovviamente, il discorso può essere esteso anche a più stadi (Figura 6.10).

<i>Parameters</i>	<i>Significance</i>
Particle size or molecular weight of material to be retained by membrane	Choice of membrane pore size
Settleable solids (size & quantity)	Means of pre-treatment
Shear sensitivity	Module type and pump type
Range of product viscosity	Module type and pump type
Temperature range	Membrane type; heating / cooling requirement; material of construction
pH range	Membrane type; material of construction
Organic solvent content	Membrane type; material of construction

TABELLA 6.1: Influenza sulla scelta progettuale di alcune caratteristiche dell'alimentazione.

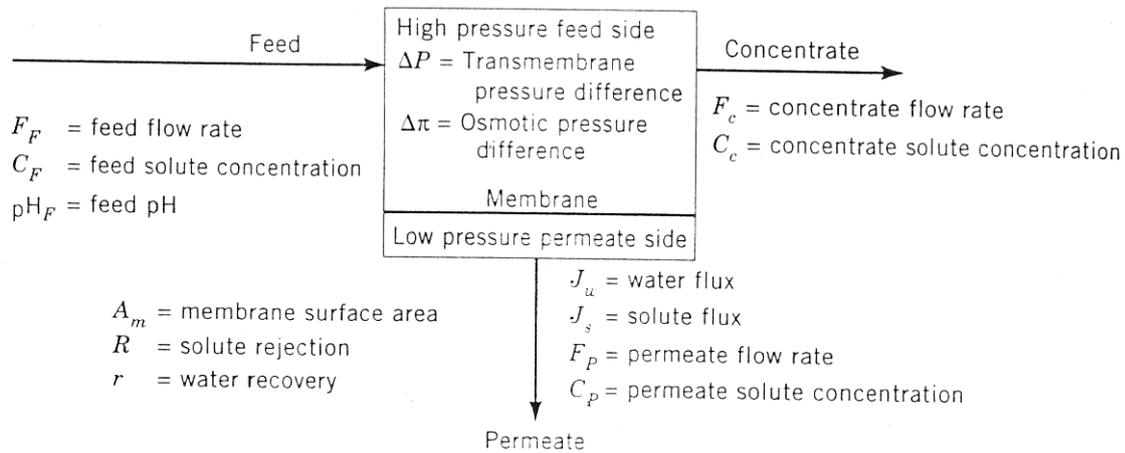


FIGURA 6.1: Parametri operativi dei processi a membrana.

Effective average flux in a concentration stage

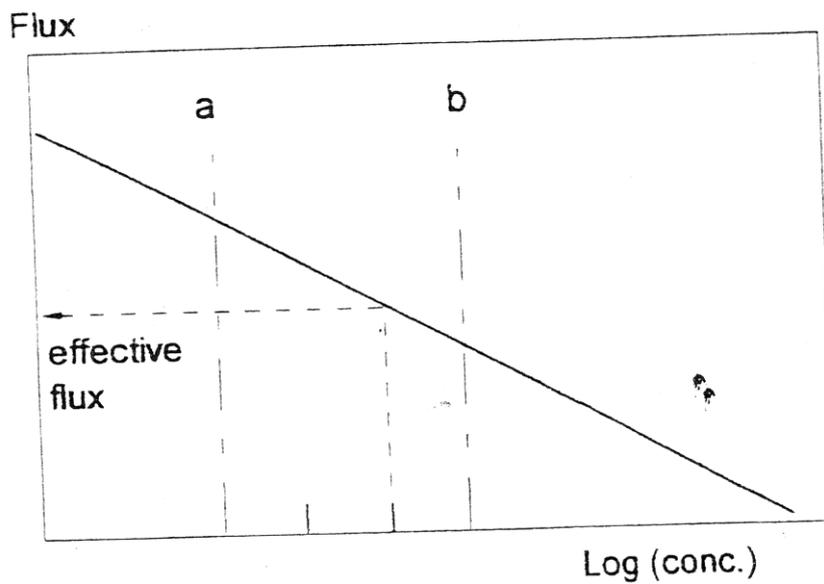


FIGURA 6.2: Andamento del flusso in relazione alla concentrazione di soluti nell'alimentazione

PUMP COVERAGE CHART

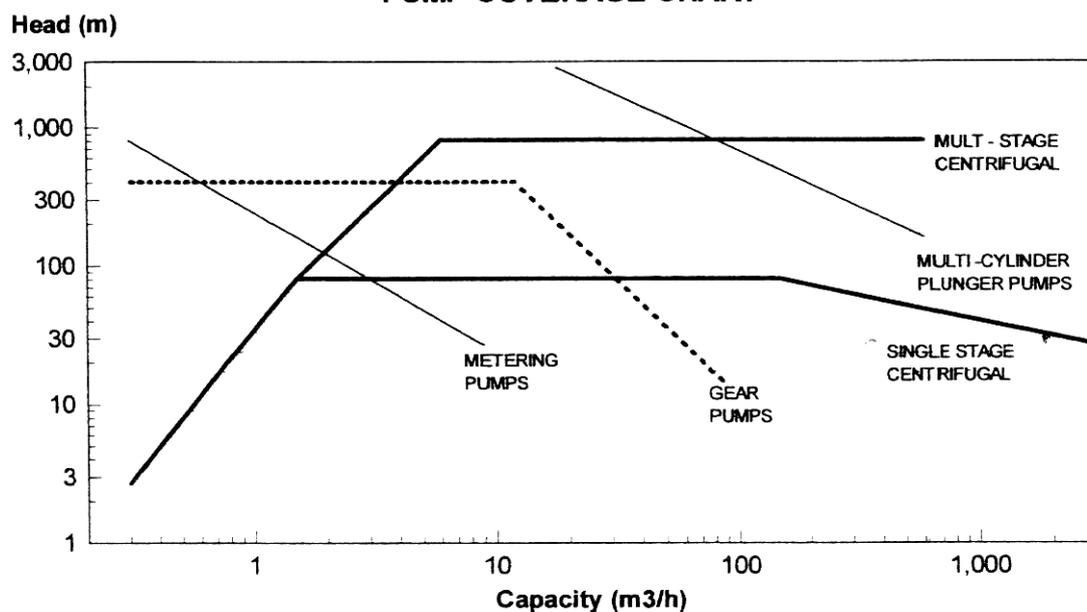


FIGURA 6.3: prestazioni delle diverse pompe.

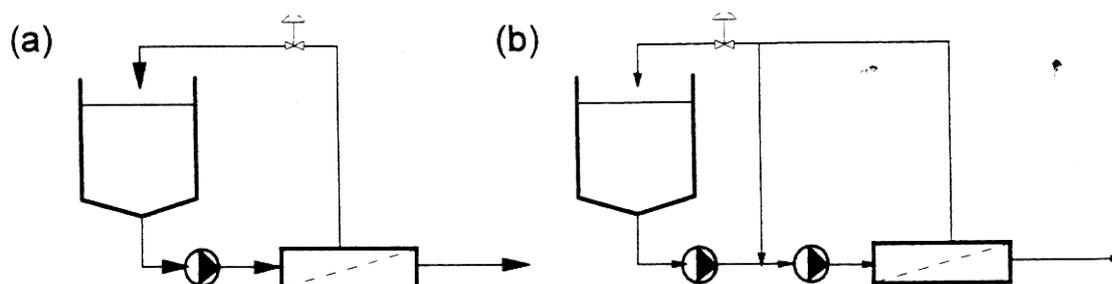


FIGURA 6.4: schemi di processi batch.

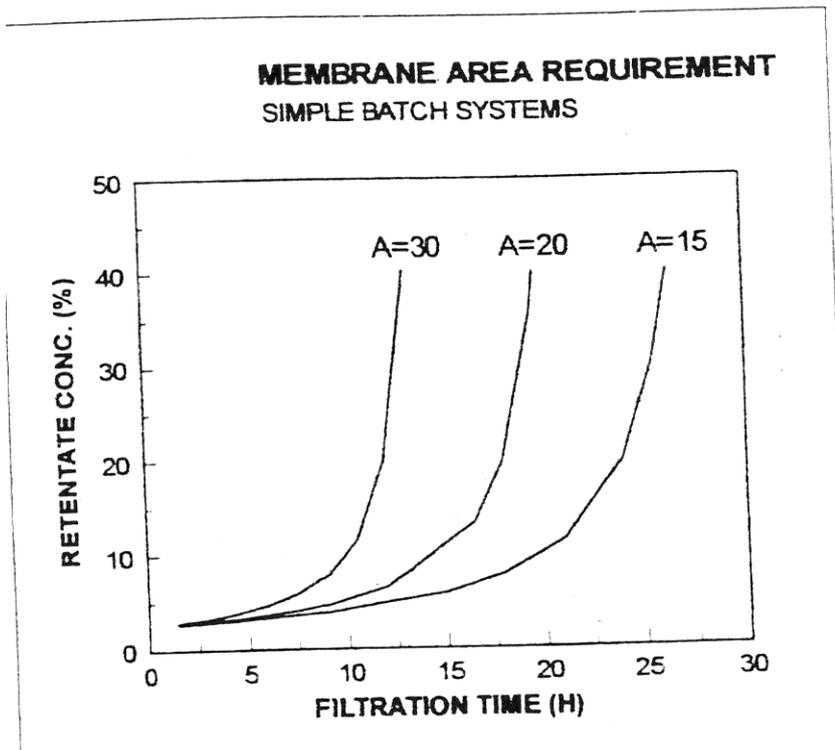


FIGURA 6.5: Dipendenza della purificazione e del tempo operativo t (qui H) in funzione dell'area di membrana A.

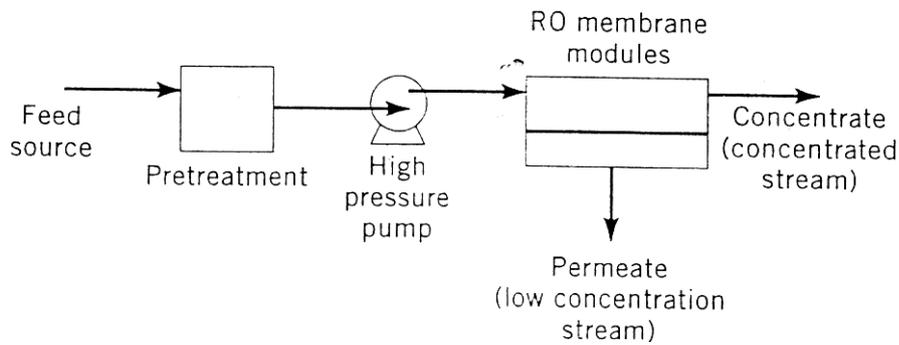
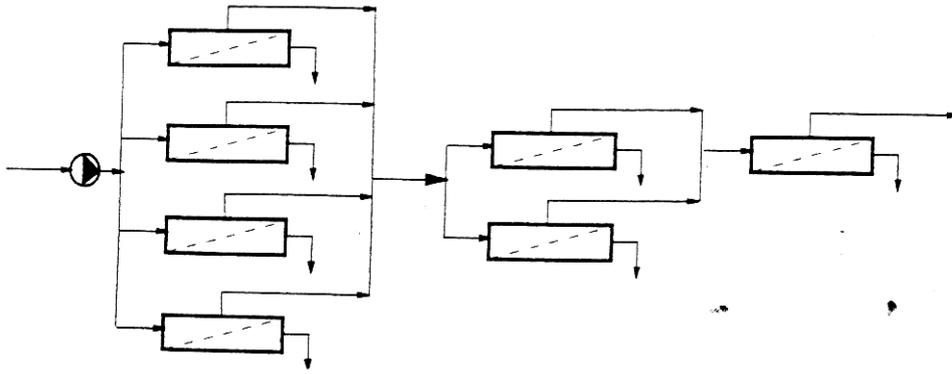


FIGURA 6.6: Processo continuo.



*Figura
plant.*

Table

Recovery Target	Number of Stages Required
0 - 50 %	1
50 - 75 %	2
75 - 87.5 %	3
87.5 - 94 %	4

FIGURA e TABELLA 6.7: schema d'impianto a cascata.

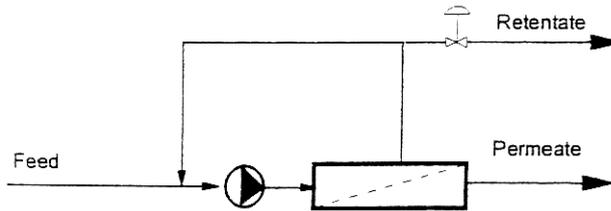


FIGURA 6.8: Schema continuo con riciclo del concentrato.

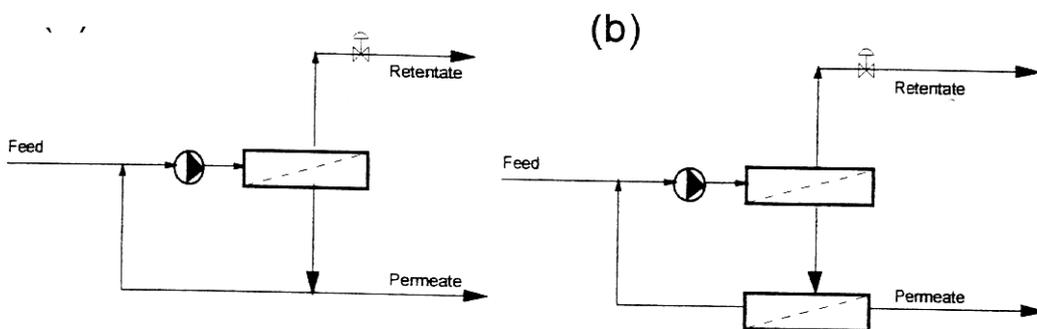


FIGURA 6.9: Schema continuo con riciclo del permeato.

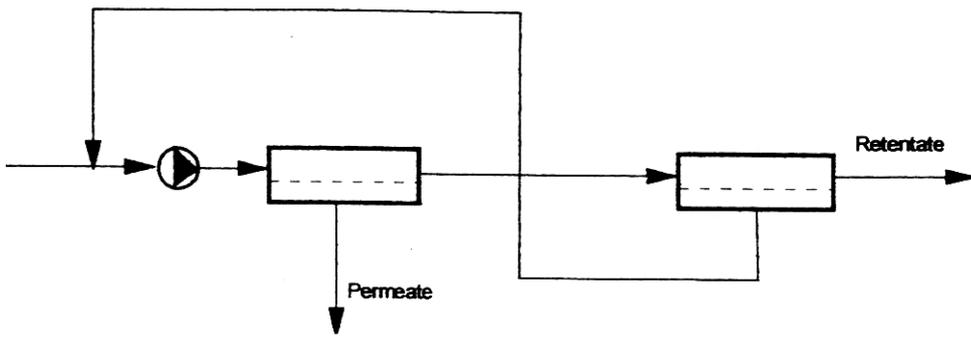


FIGURA 6.10: processo continuo a due stadi con riciclo.