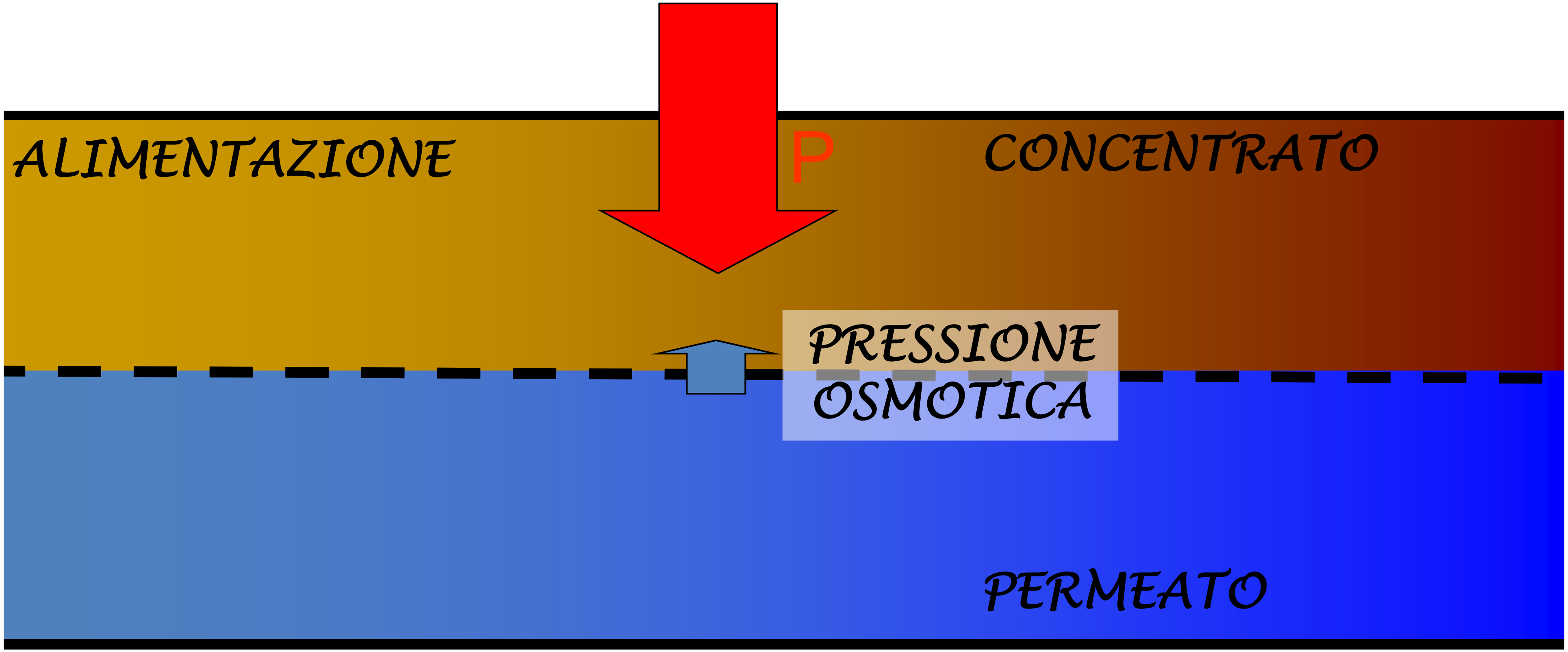
UNIVERSITA’ DEGLI STUDI DI ROMA “LA SAPIENZA”
INGEGNERIA DELLE NANOTECNOLOGIE

LA TECNOLOGIA A MEMBRANE
IL FENOMENO DEL FOULING

PROF. MARCO STOLLER
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CHIMICA MATERIALI AMBIENTE
PIANO 2 - UFFICIO 204b
TEL: +390644585580
MARCO.STOLLER@UNIROMA1.IT

Separazione mediante membrane



ALIMENTAZIONE

P

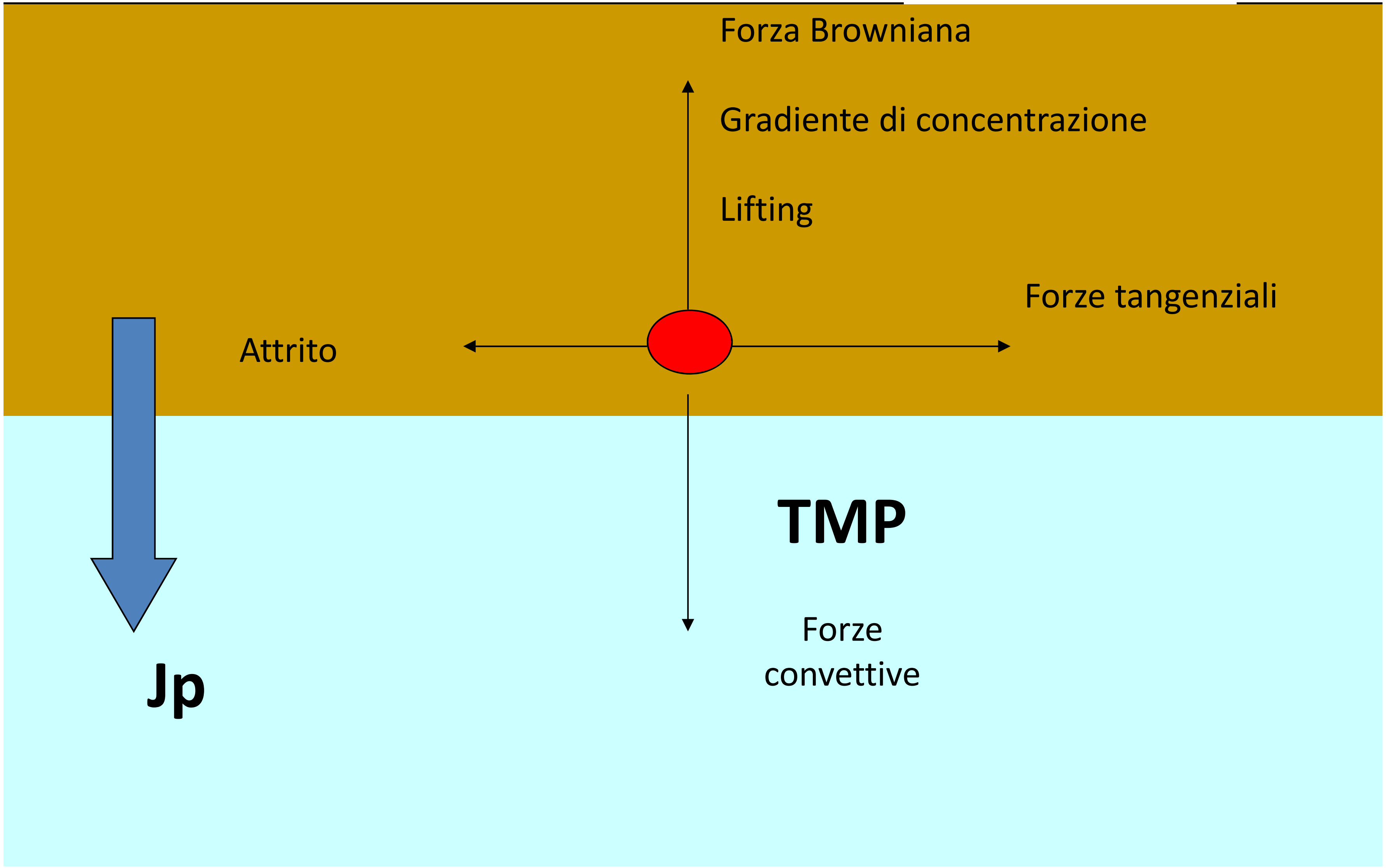
CONCENTRATO

PRESSIONE OSMOTICA

PERMEATO

SUHVVLR QH#WUD QVP HP EUD QLF D =#WP S#@#S#0 π

Forze su una particella



Forza Browniana

Gradiente di concentrazione

Lifting

Forze tangenziali

Attrito

TMP

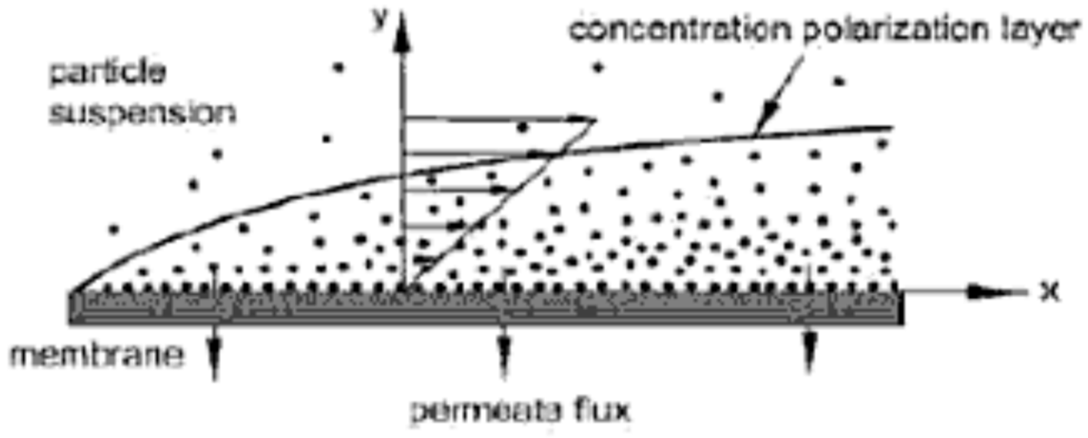
Forze convettive

Jp

Polarizzazione

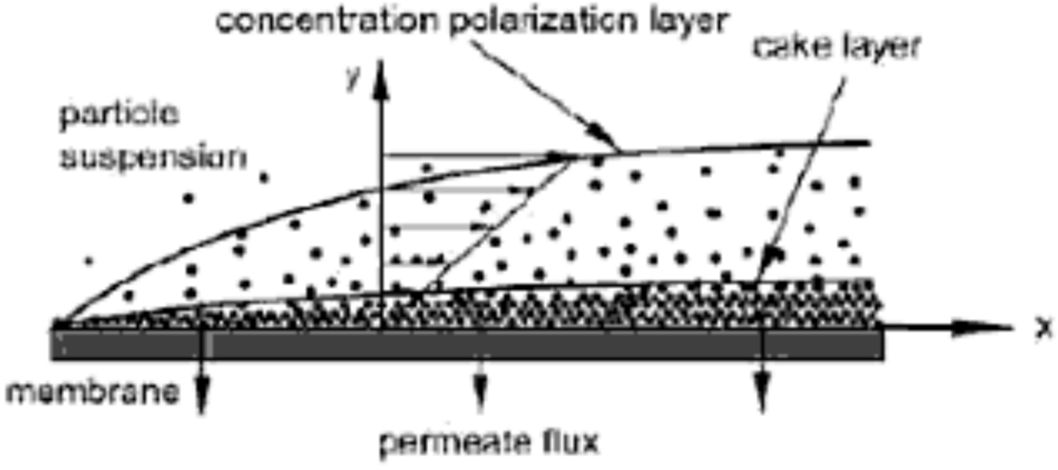
(a) Concentration Polarization

Polarizzazione per concentrazione

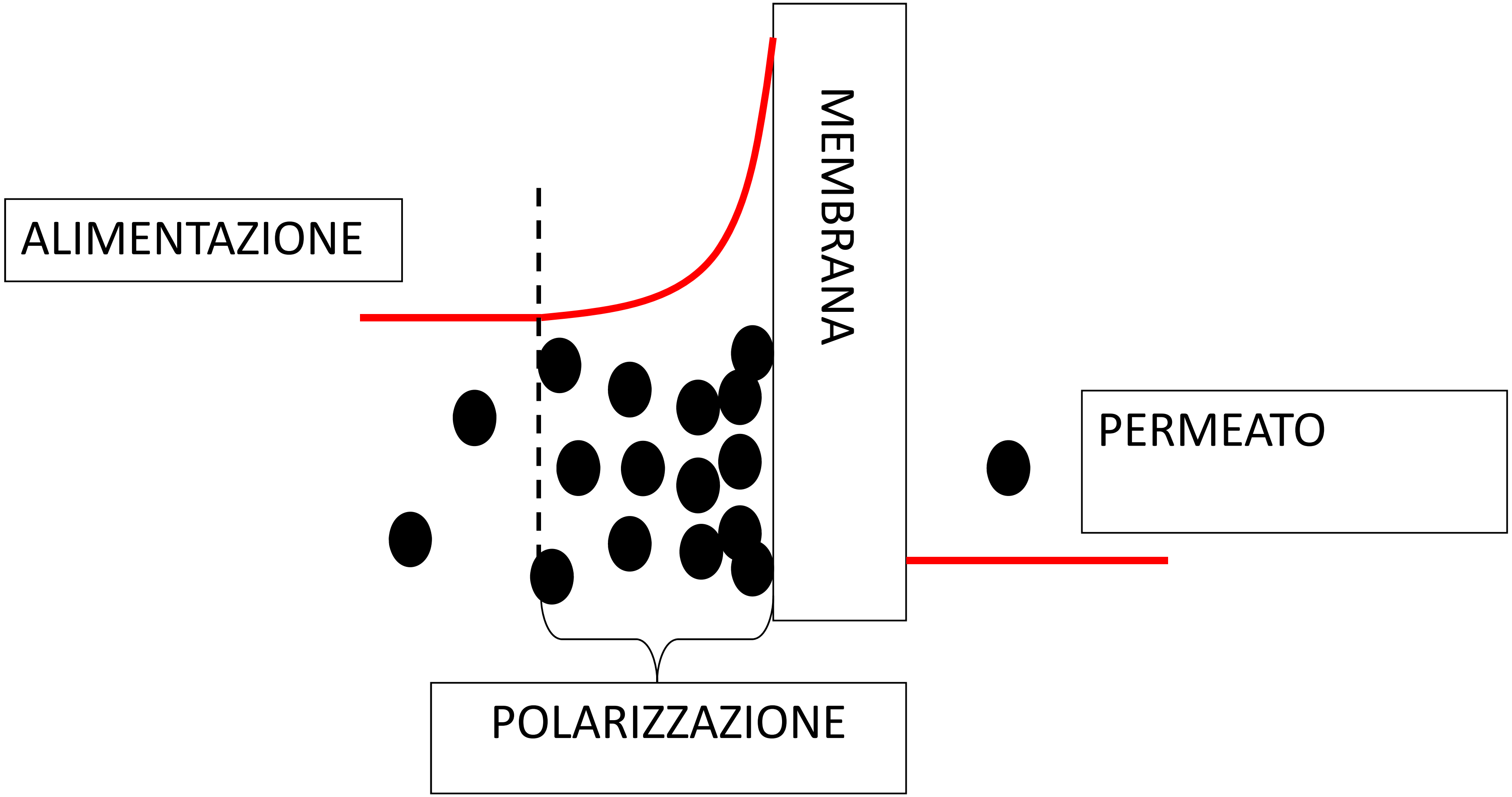


(b) Cake Formation

Formazione della torta di filtrazione



Polarizzazione



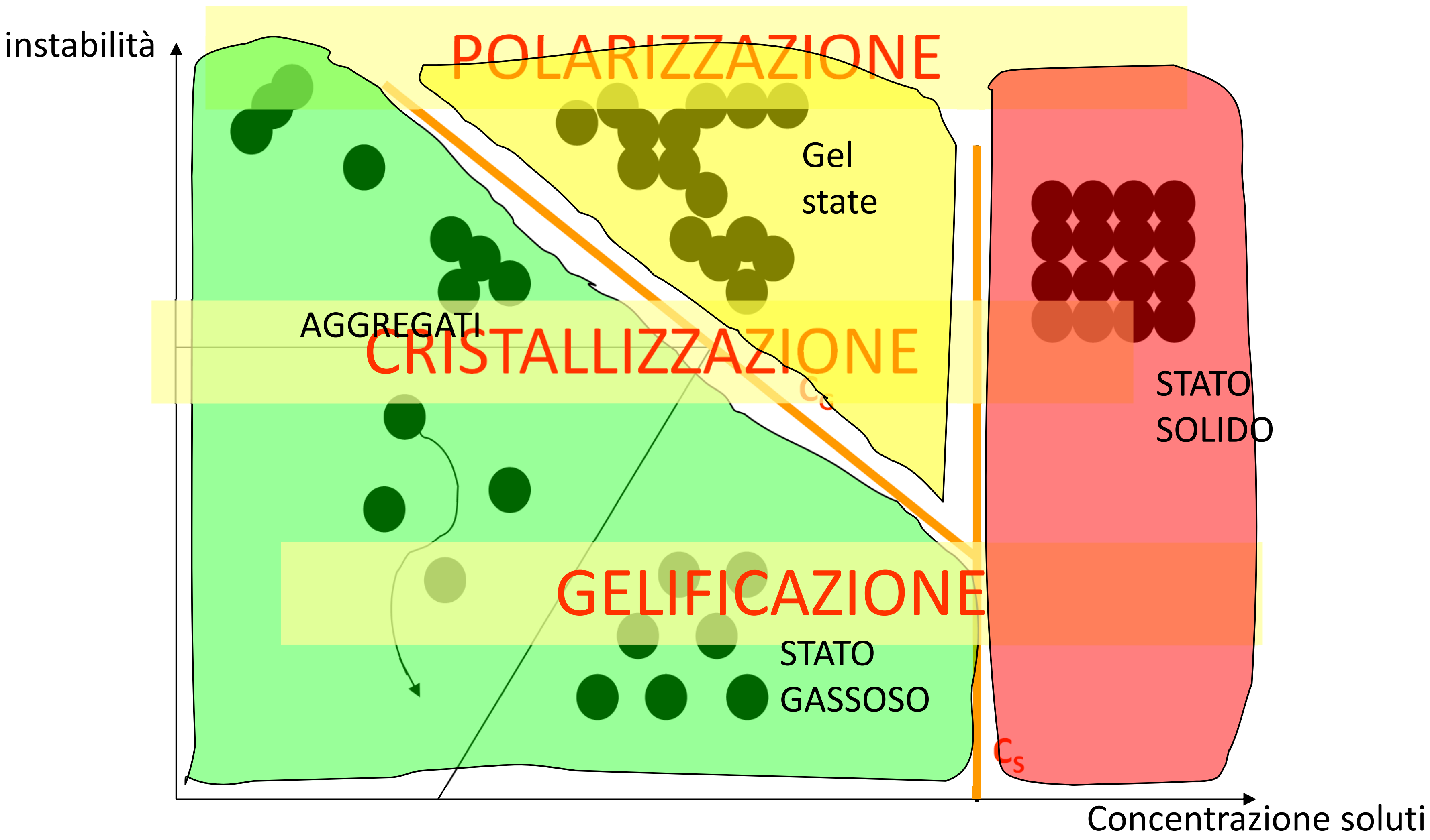
ALIMENTAZIONE

MEMBRANA

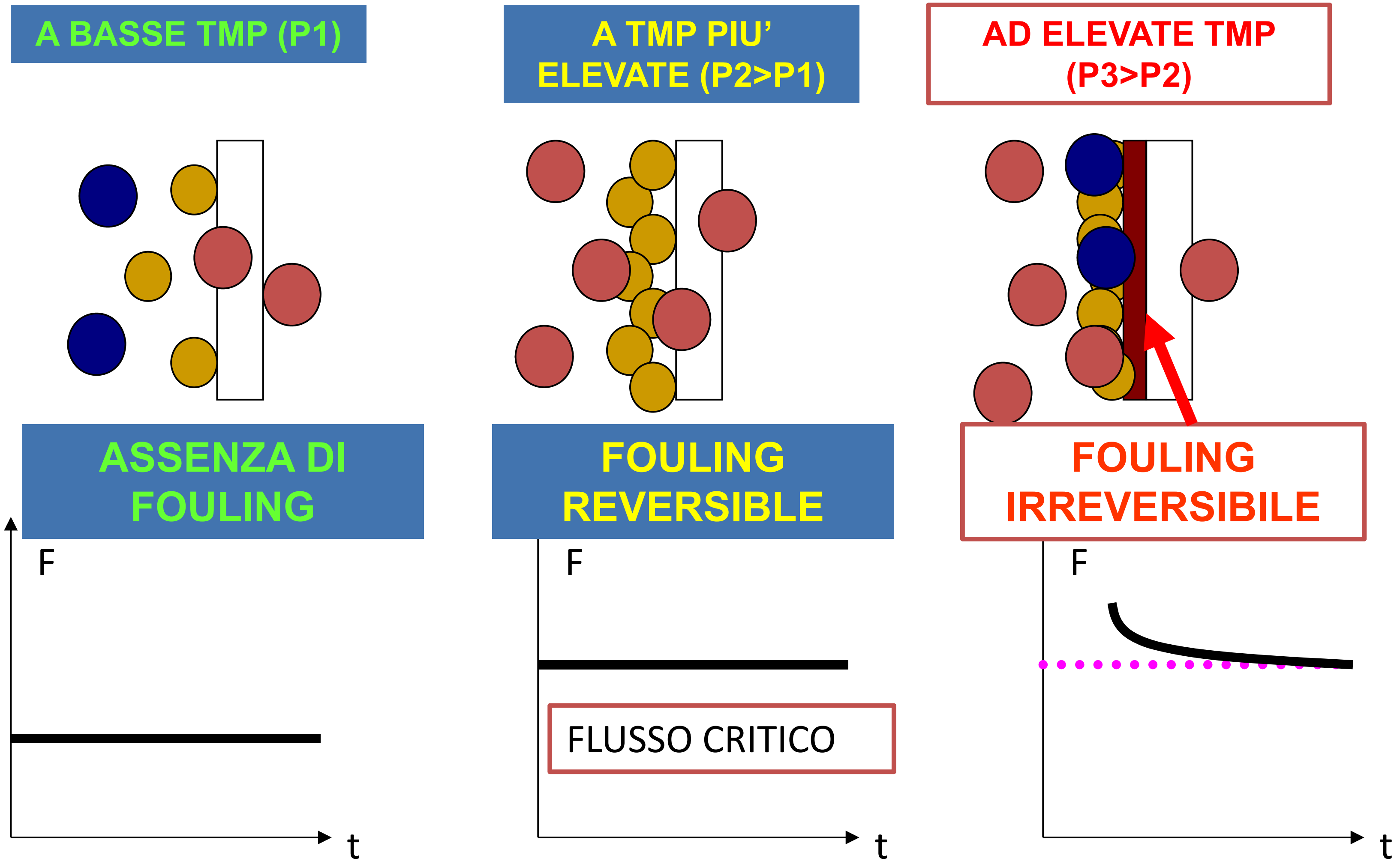
PERMEATO

POLARIZZAZIONE

Fouling


instabilità
POLARIZZAZIONE
Gel
state
AGGREGATI
CRISTALLIZZAZIONE
C_s
STATO
SOLIDO
GELIFICAZIONE
STATO
GASSOSO
C_s
Concentrazione soluti

FLUSSO CRITICO



A BASSE TMP (P1)

ASSENZA DI FOULING

A TMP PIU' ELEVATE (P2>P1)

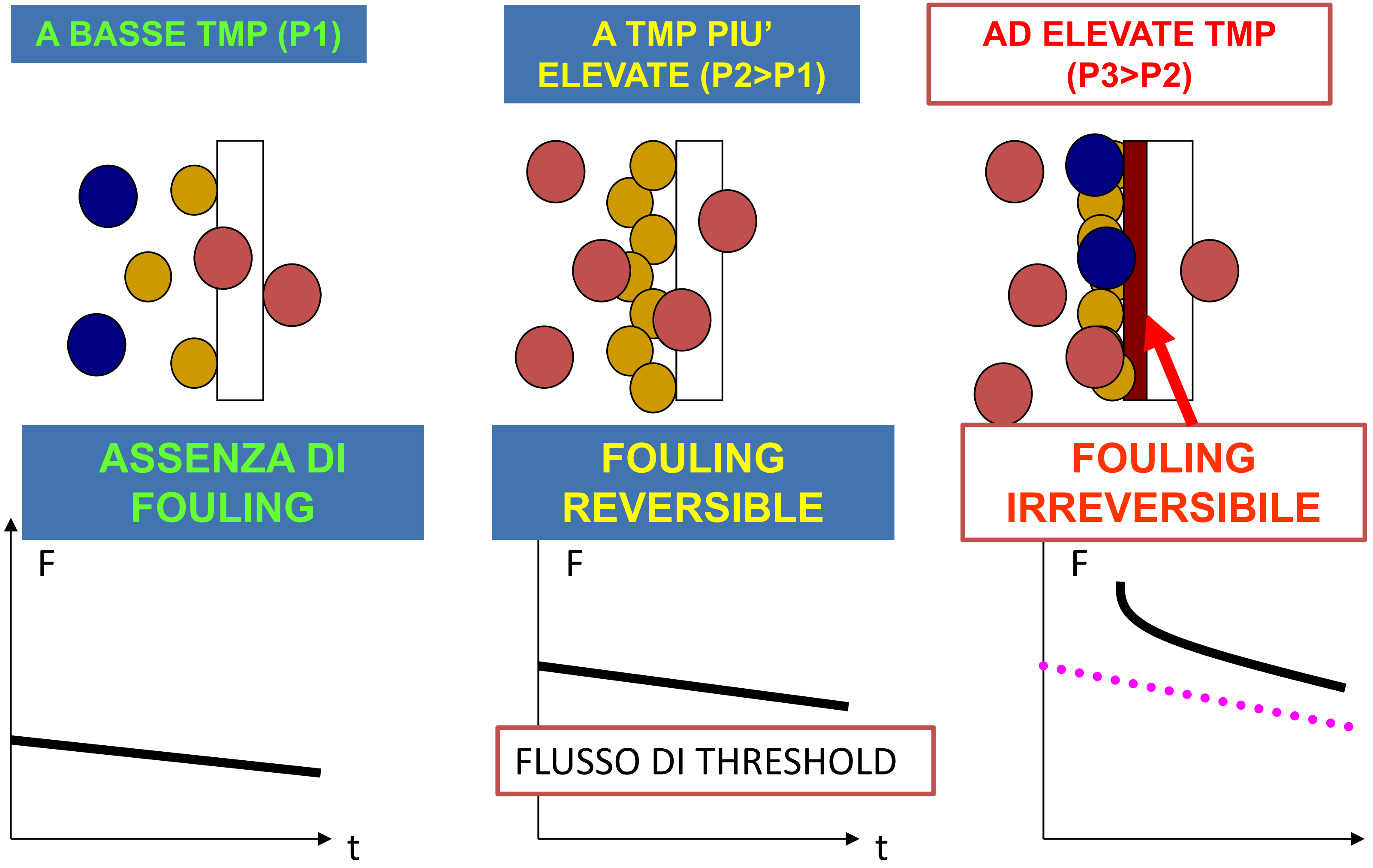
FOULING REVERSIBLE

FLUSSO CRITICO

AD ELEVATE TMP (P3>P2)

FOULING IRREVERSIBILE

Fouling



A BASSE TMP (P1)

A TMP PIU' ELEVATE (P2>P1)

AD ELEVATE TMP (P3>P2)

ASSENZA DI FOULING

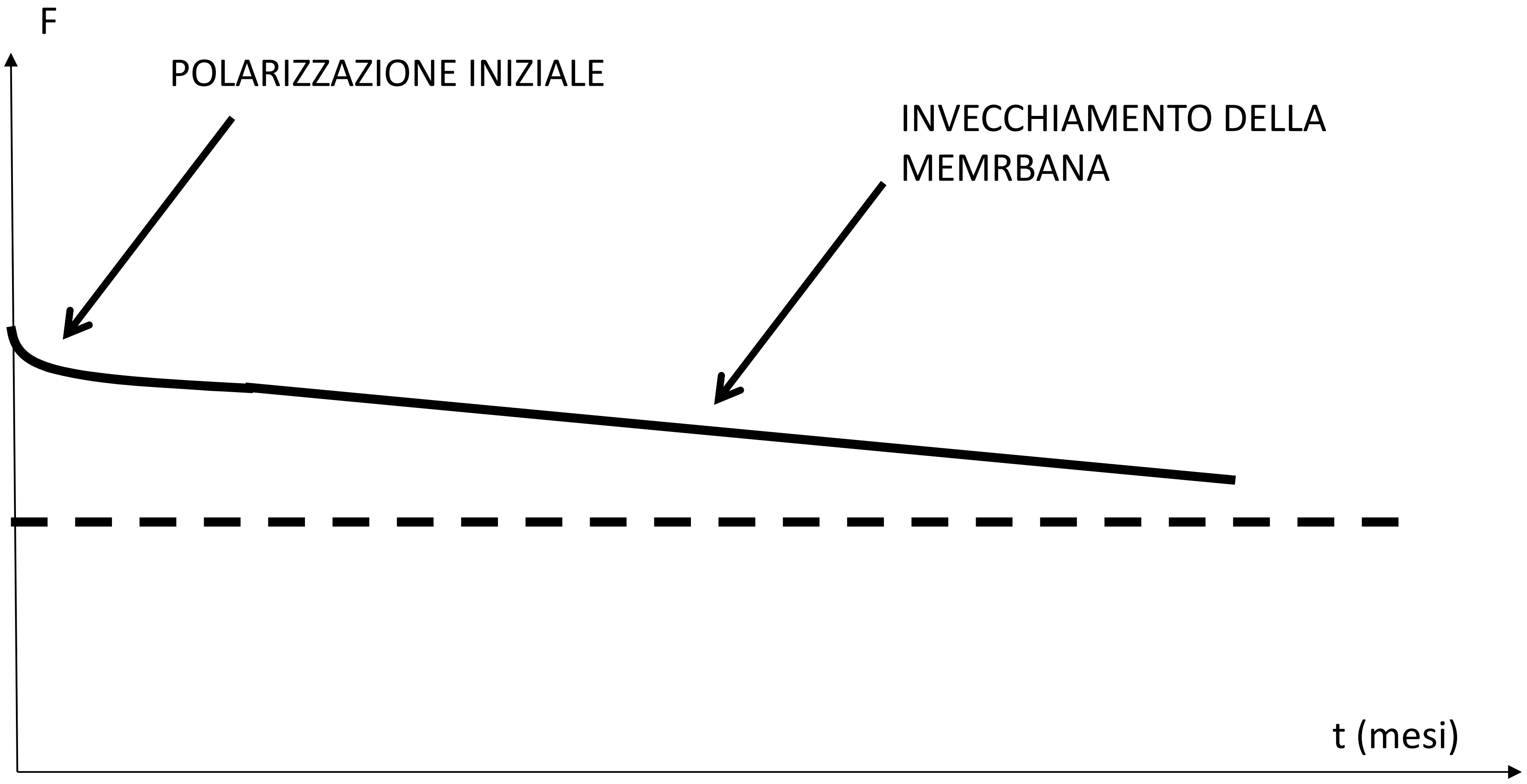
FOULING REVERSIBLE

FOULING IRREVERSIBILE

FLUSSO DI THRESHOLD

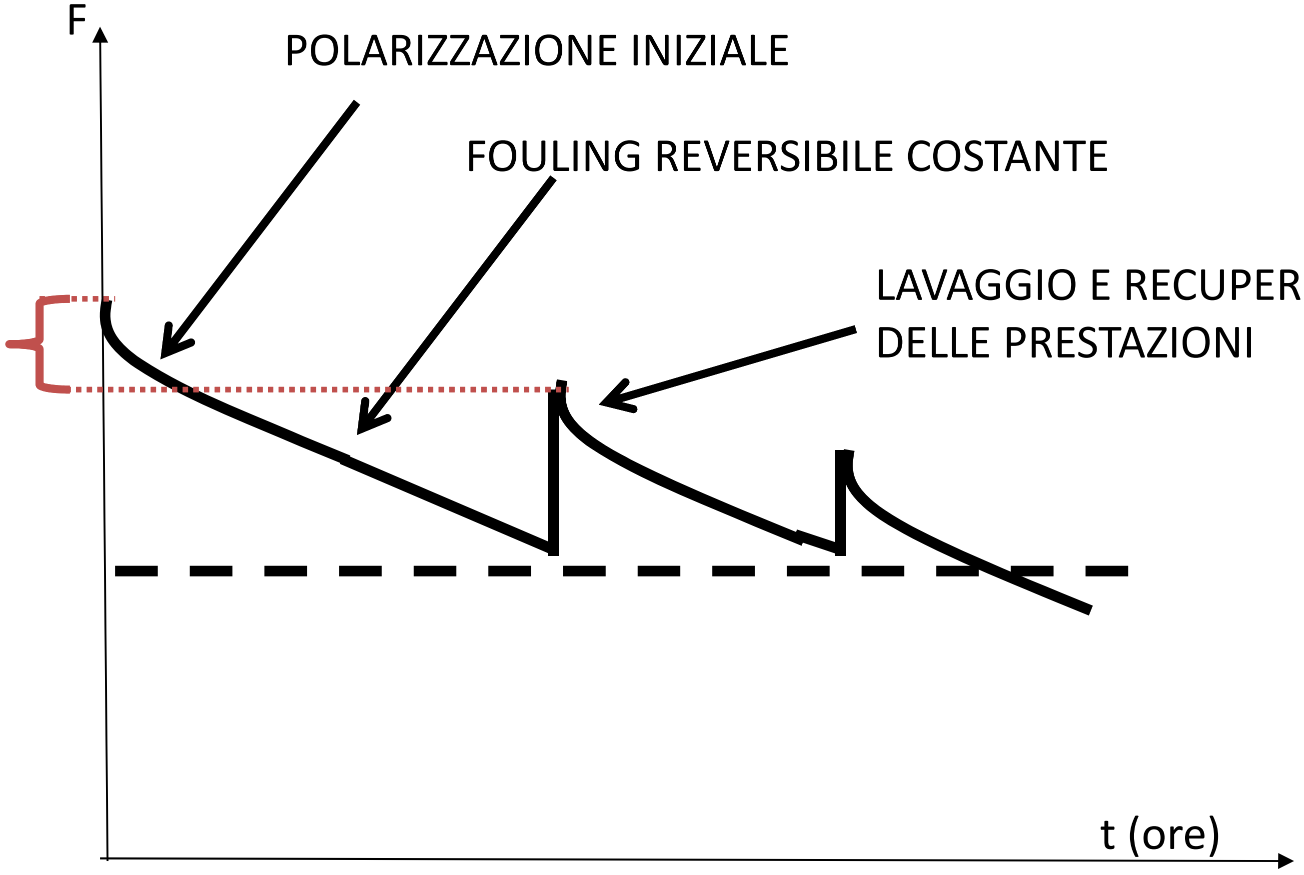
Fouling

PROFILO DEL FLUSSO DI PERMEATO IN CONDIZIONI CRITICHE



Fouling

PROFILO DEL FLUSSO DI PERMEATO IN CONDIZIONI DI THRESHOLD



POLARIZZAZIONE INIZIALE

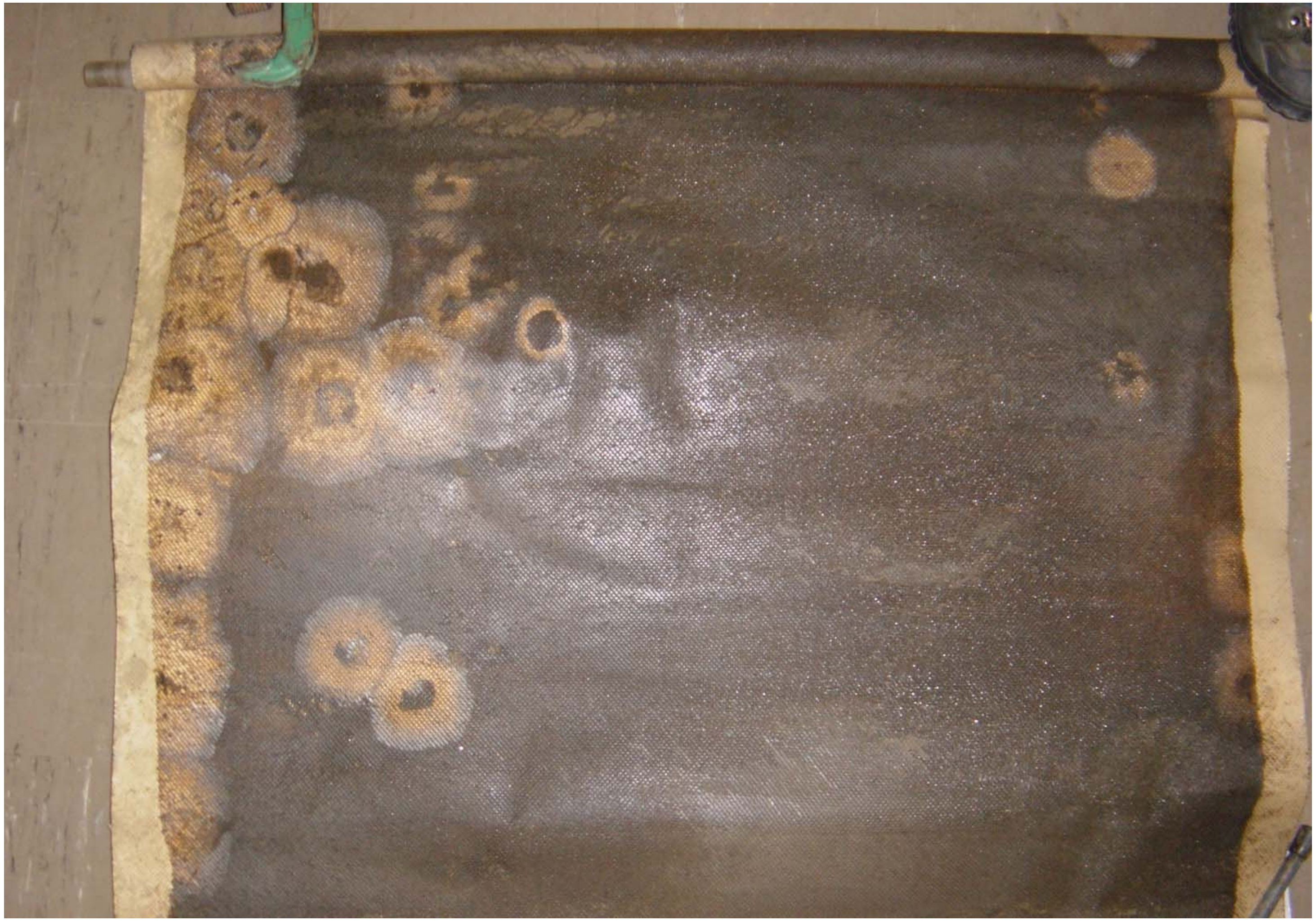
FOULING REVERSIBILE COSTANTE

LAVAGGIO E RECUPERO DELLE PRESTAZIONI

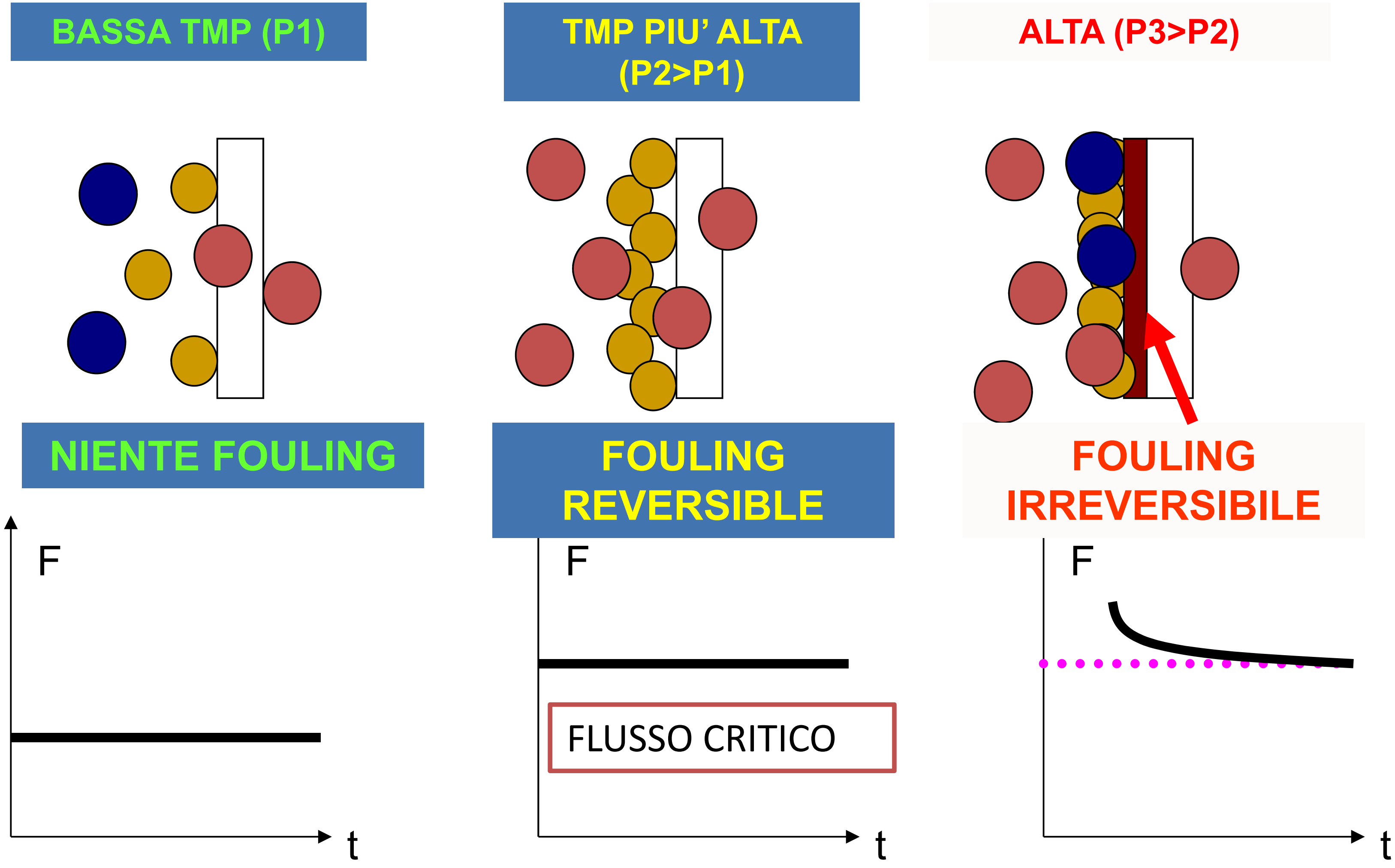
PERDITA DI PERMEABILITA'

mw%

Questo andrebbe evitato!



IL FLUSSO CRITICO



BASSA TMP (P1)

TMP PIU' ALTA (P2>P1)

ALTA (P3>P2)

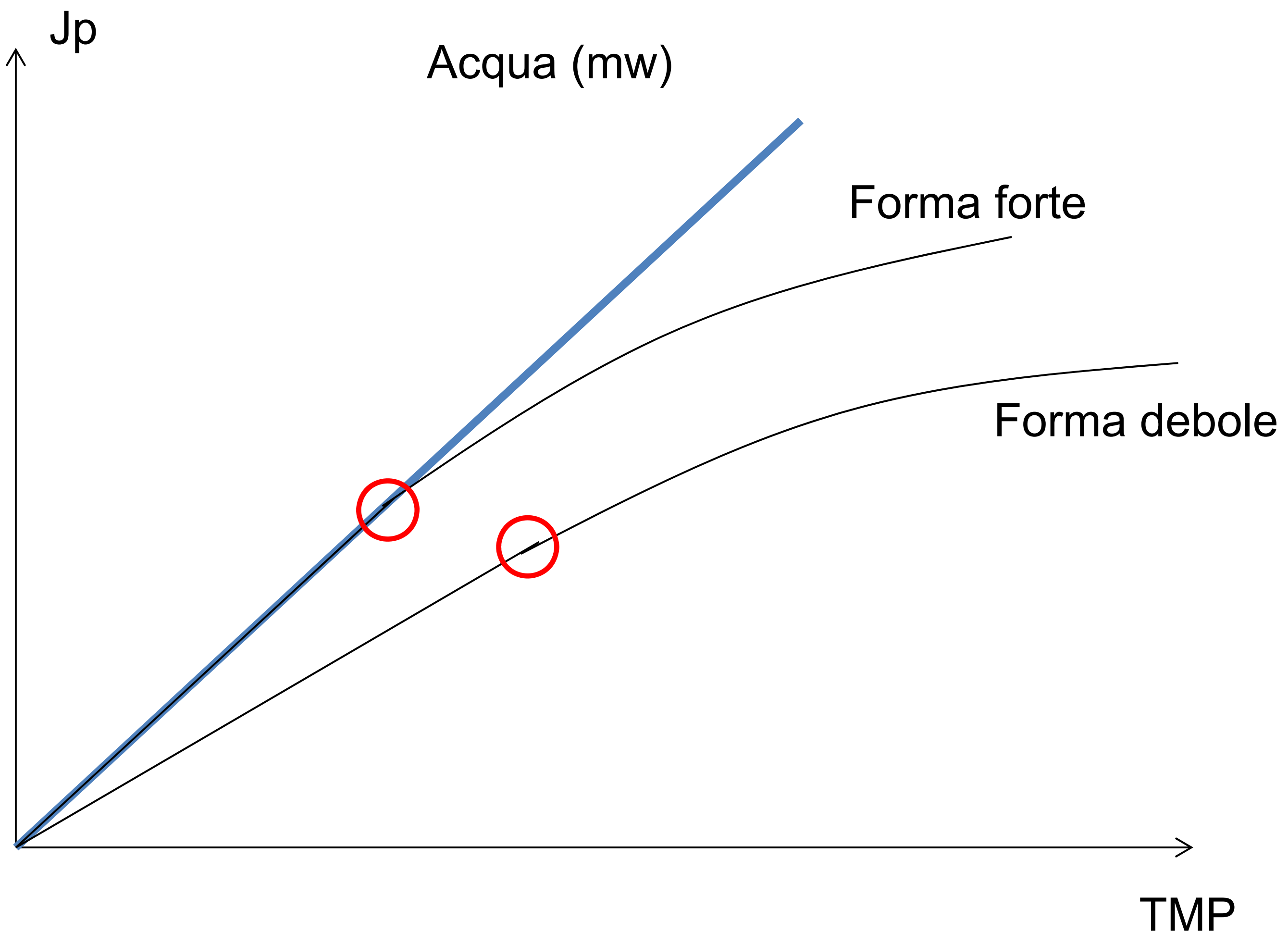
NIENTE FOULING

FOULING REVERSIBLE

FOULING IRREVERSIBILE

FLUSSO CRITICO

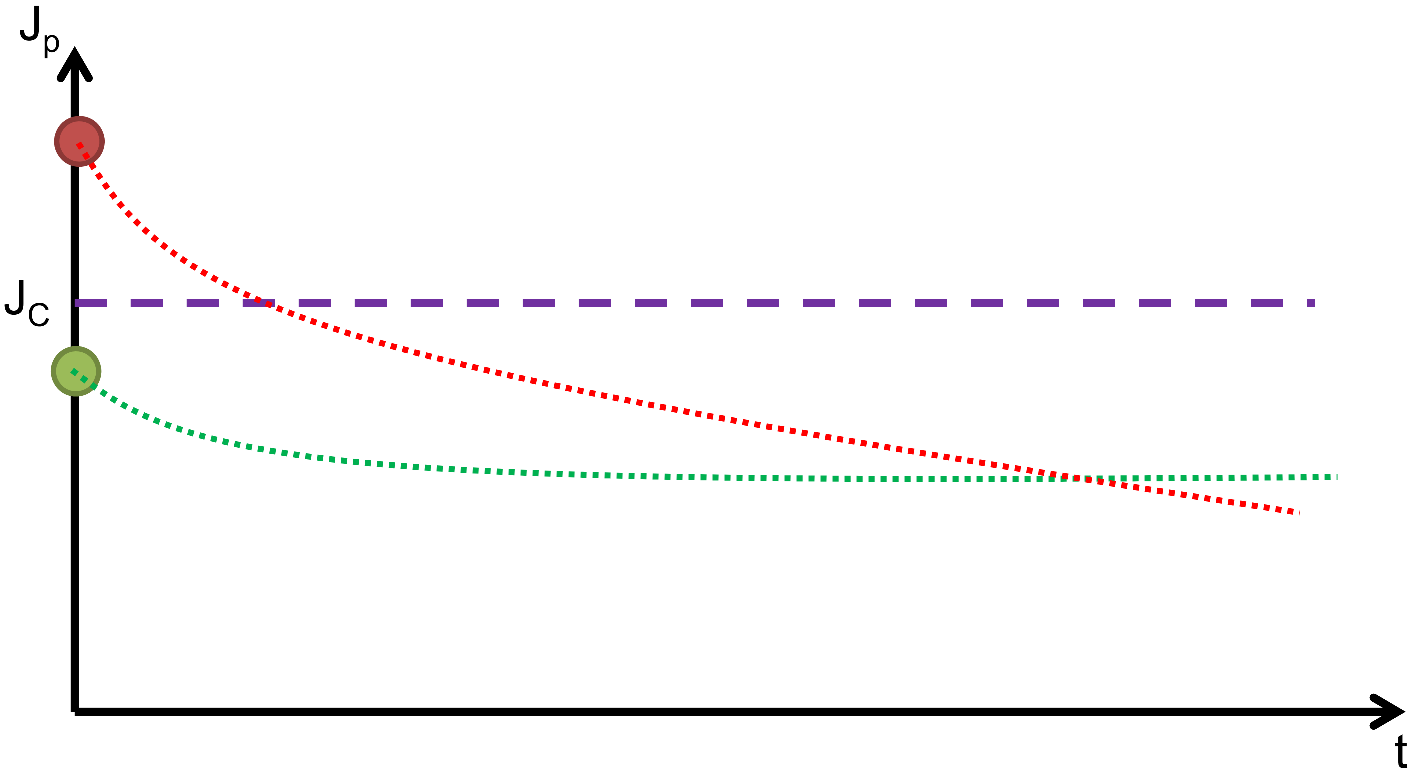
IL FLUSSO CRITICO



IL FLUSSO CRITICO

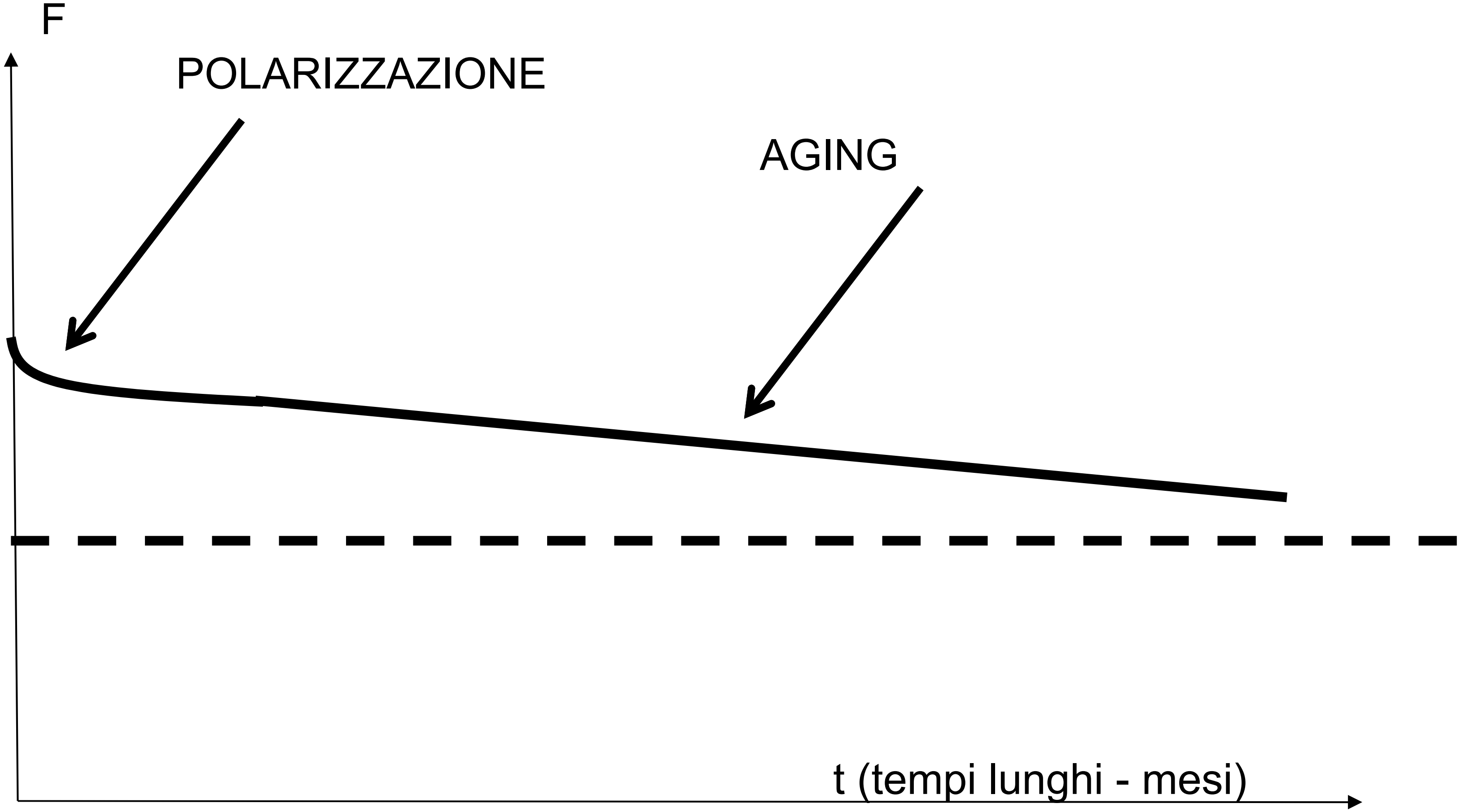
$dm/dt = 0;\ J_p(t) \leq J_c$

$dm/dt = B\ (\ J_p(t) - J_c\ );\ J_p(t) > J_c$



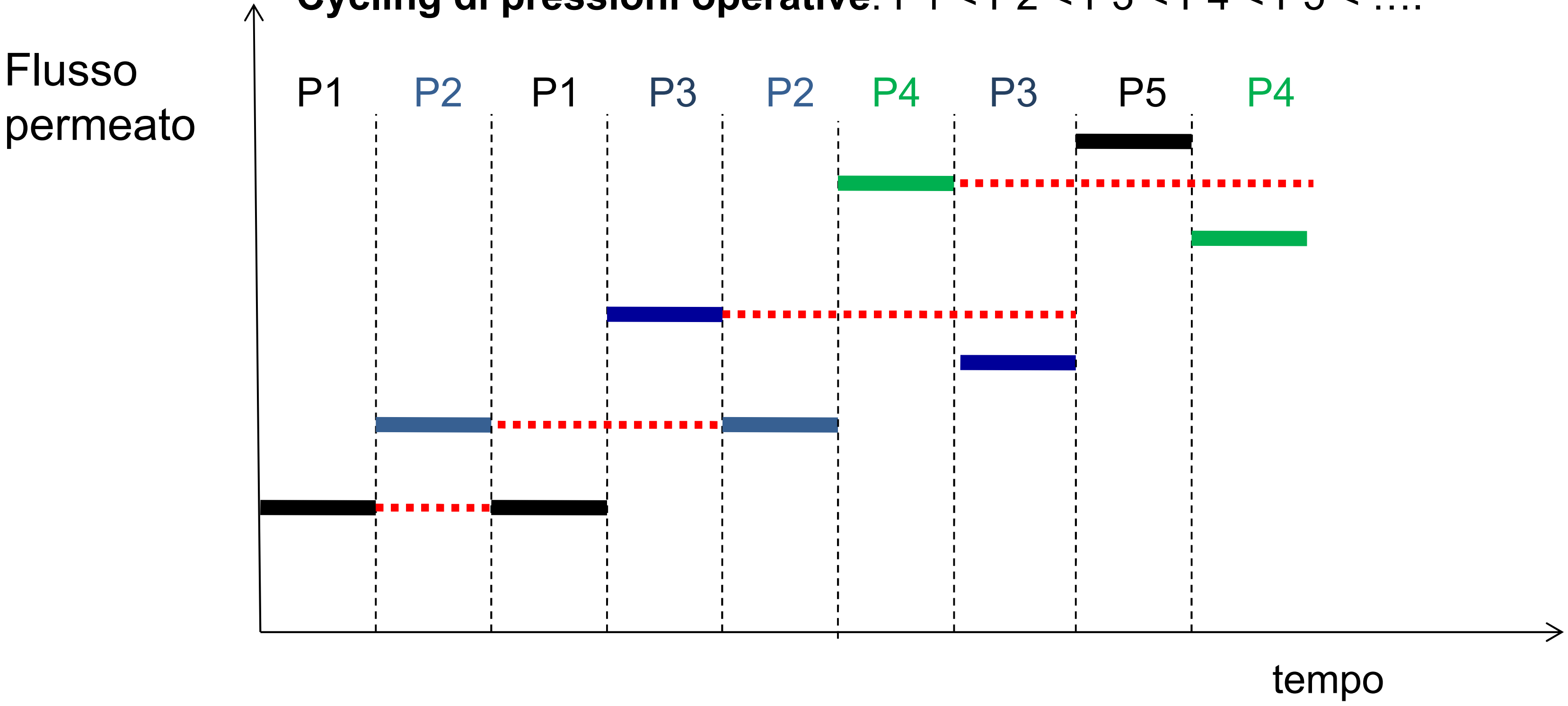
IL FLUSSO CRITICO

PROFILO DEL FLUSSO AL CRITICAL FLUX



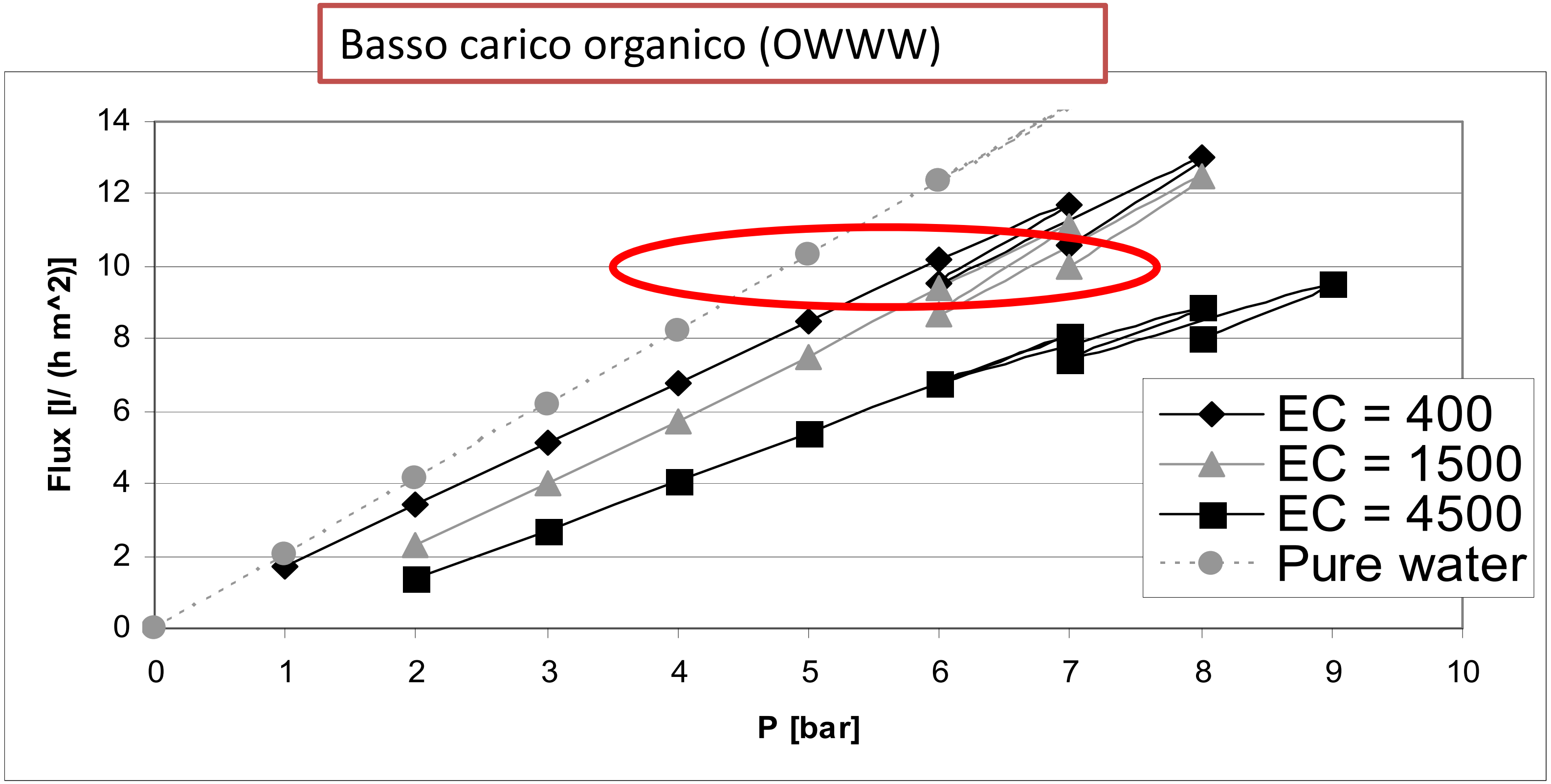
IL FLUSSO CRITICO - MISURA

Cycling di pressioni operative: $P1 < P2 < P3 < P4 < P5 < \ldots$



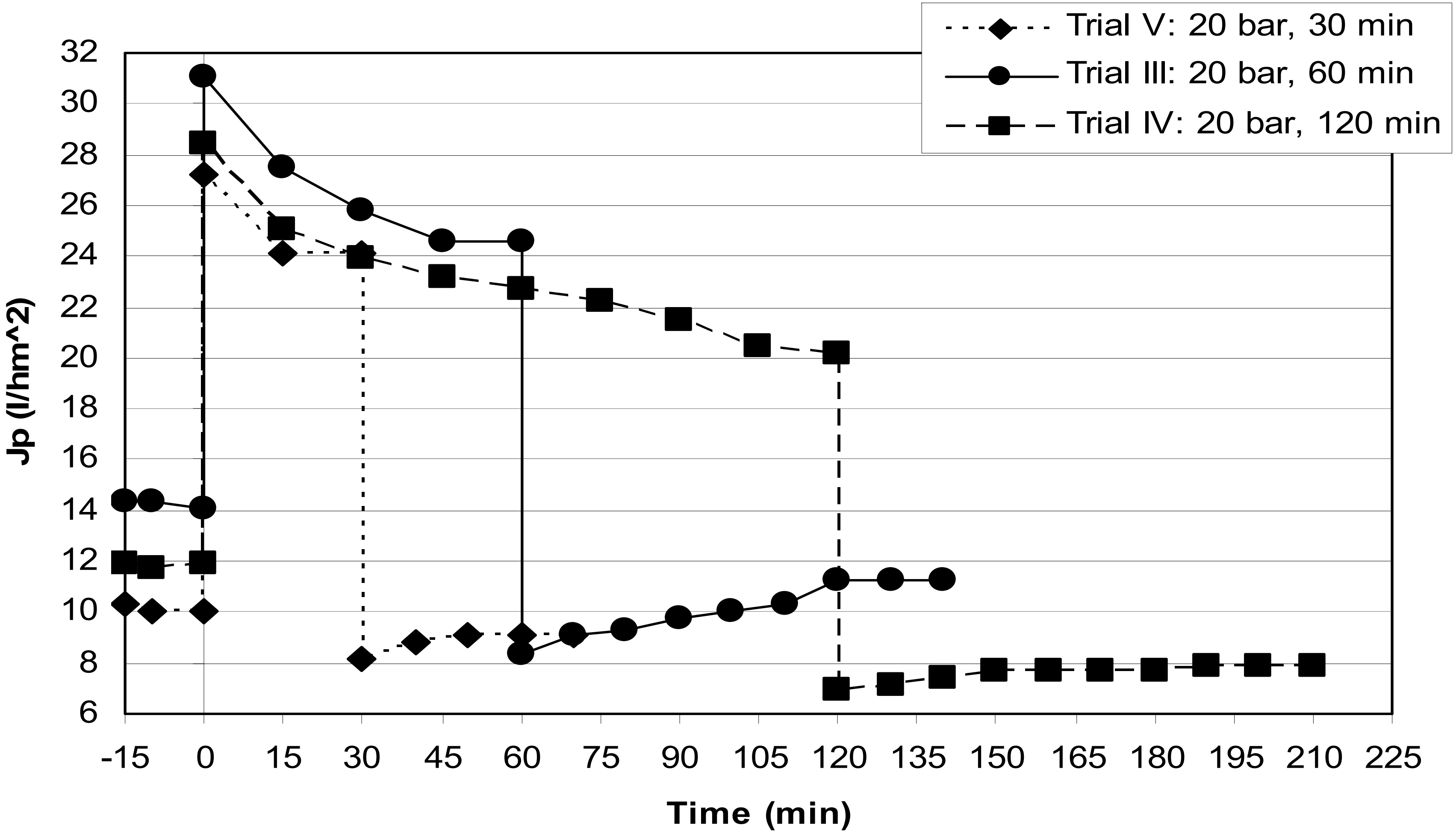
CRITICAL FLUX TROVATO A P3!

IL FLUSSO CRITICO - MISURA



Determinato attraverso l'uso del metodo del pressure cycling.

CONDIZIONI OPERATIVE
SUPER CRITICHE



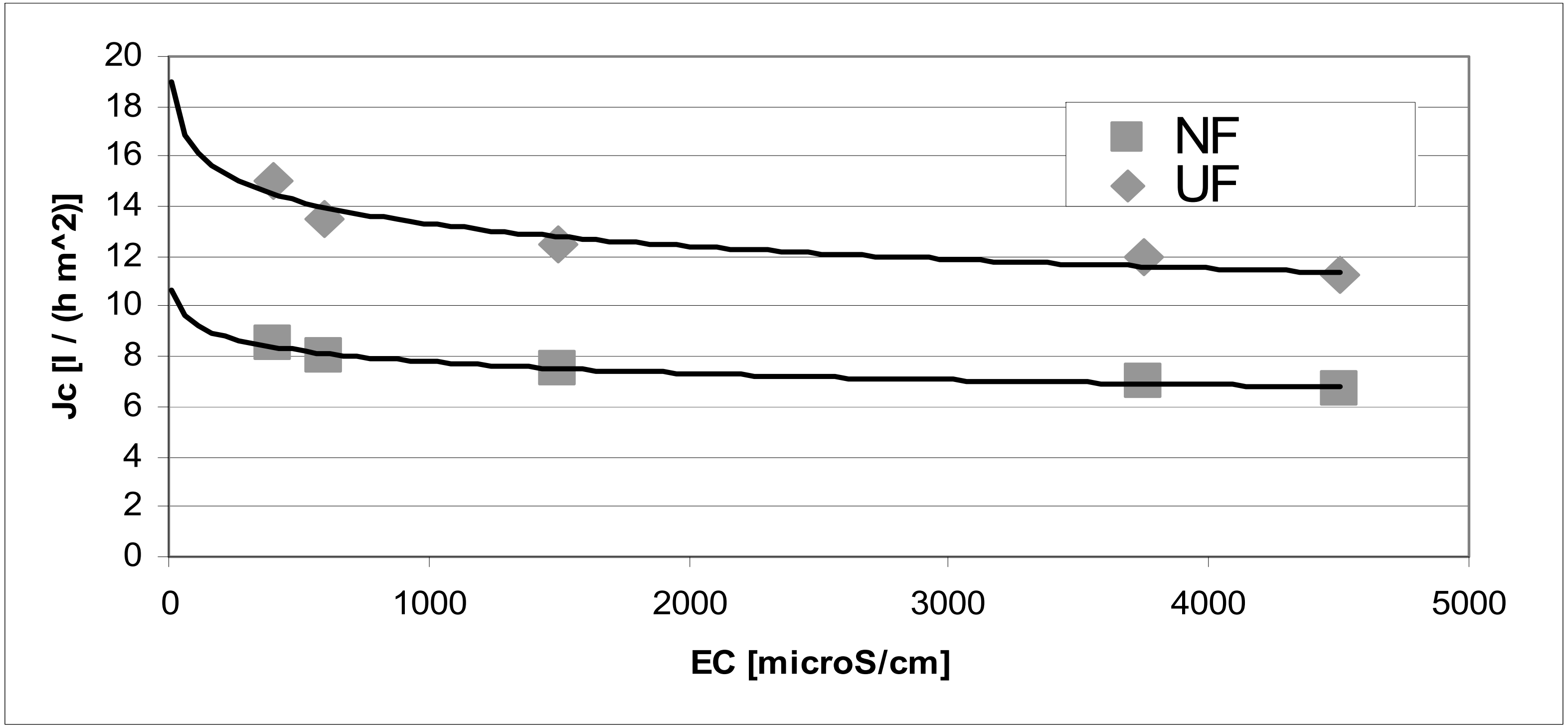
IL VALORE DEL FLUSSO CRITICO DIPENDE:

-Stabilità della soluzione
    - Z-potentiale
    - Distribuzione delle particelle sospese

- Concentrazione di soluto

- Idrodinamica

IL FLUSSO CRITICO



DIPENDENZA DALLA CONCENTRAZIONE NELL'ALIMENTAZIONE:

$J_{C,\,UF}$ = 22,24 – 1,292 ln(EC)
$J_{C,\,NF}$ = 12,35 – 0,659 ln(EC)

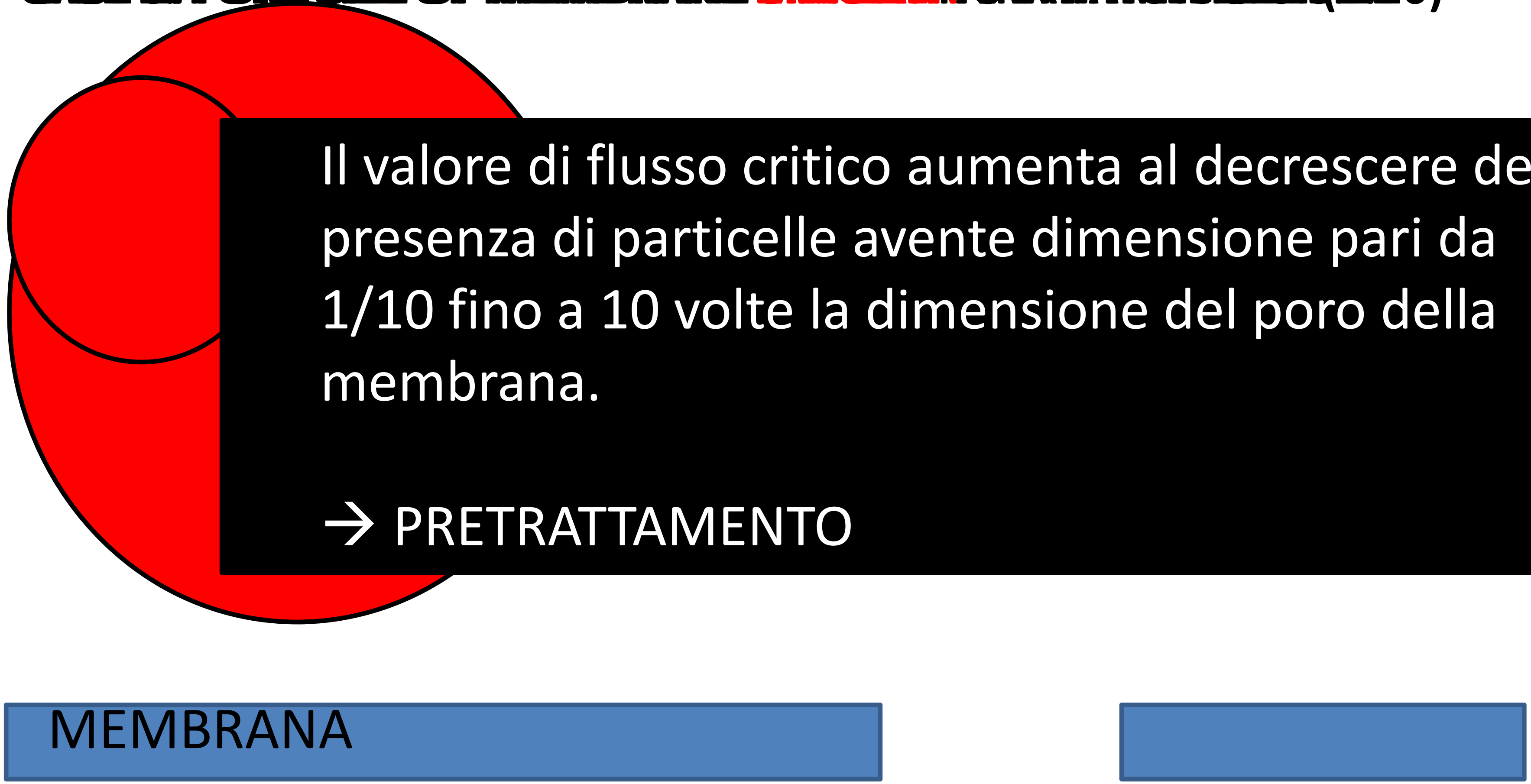
-Stabilità della soluzione

- Z-potentiale

Il valore di flusso critico cresce al crescere della stabilità.

-> PRETRATTAMENTI

CASE 3: PORE SIZE OF MEMBRANE SIMILAR TO PARTICLE SIZE (1:10)



Il valore di flusso critico aumenta al decrescere della presenza di particelle avente dimensione pari da 1/10 fino a 10 volte la dimensione del poro della membrana.

→ PRETRATTAMENTO

IL FLUSSO CRITICO

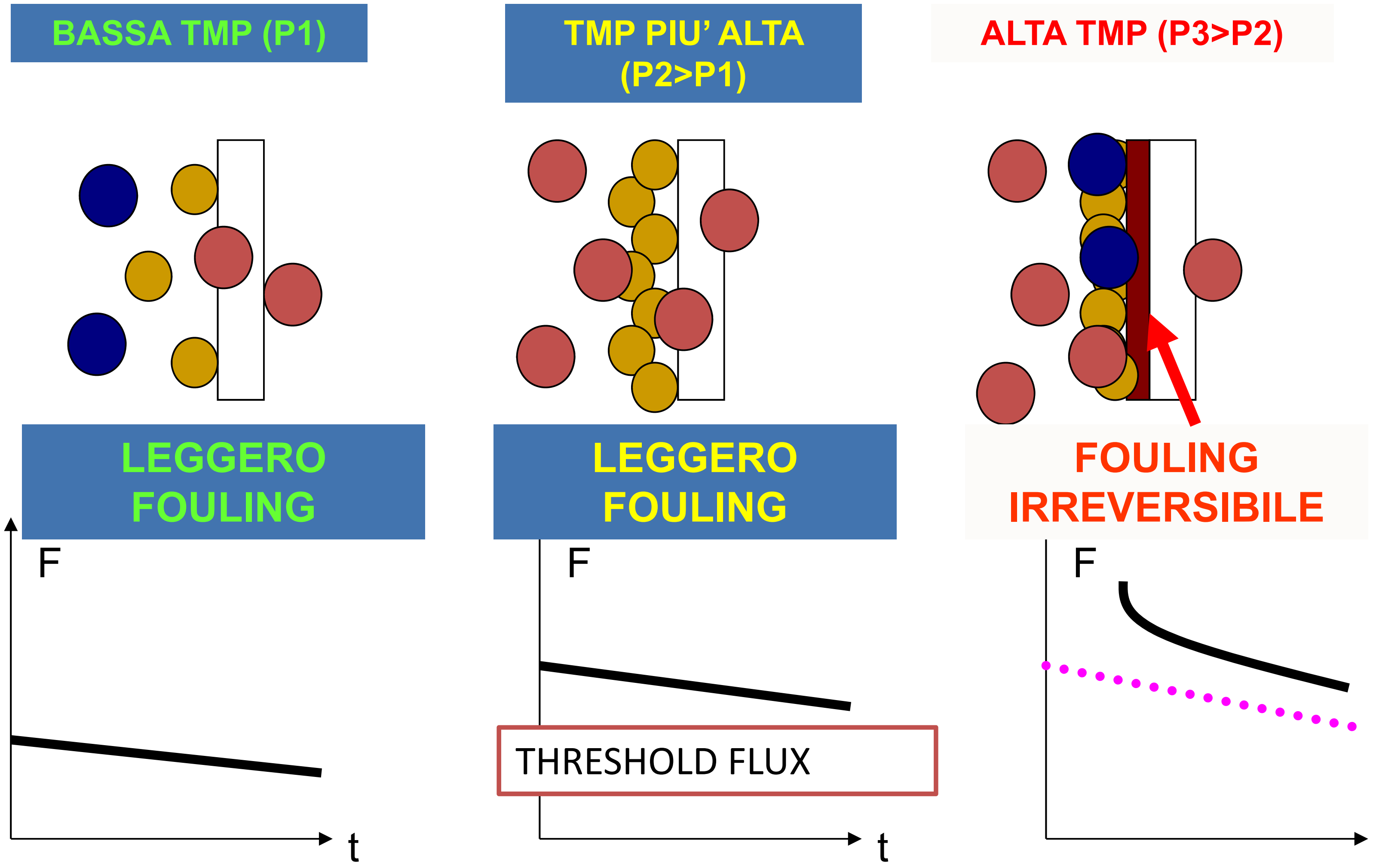
IDRODINAMICA

$$J_b(\mathrm{Re}) = J_b(\mathrm{Re} \rightarrow \infty)\left(1 - e^{-A\,\mathrm{Re}}\right)$$

TEMPERATURA

$$J_b(T) = A_T T^2 + B_T T + C_T; \quad T = \left(T_{min}; T_{max}\right)$$

IL FLUSSO DI THRESHOLD



BASSA TMP (P1)

LEGGERO FOULING

TMP PIU' ALTA (P2>P1)

LEGGERO FOULING

THRESHOLD FLUX

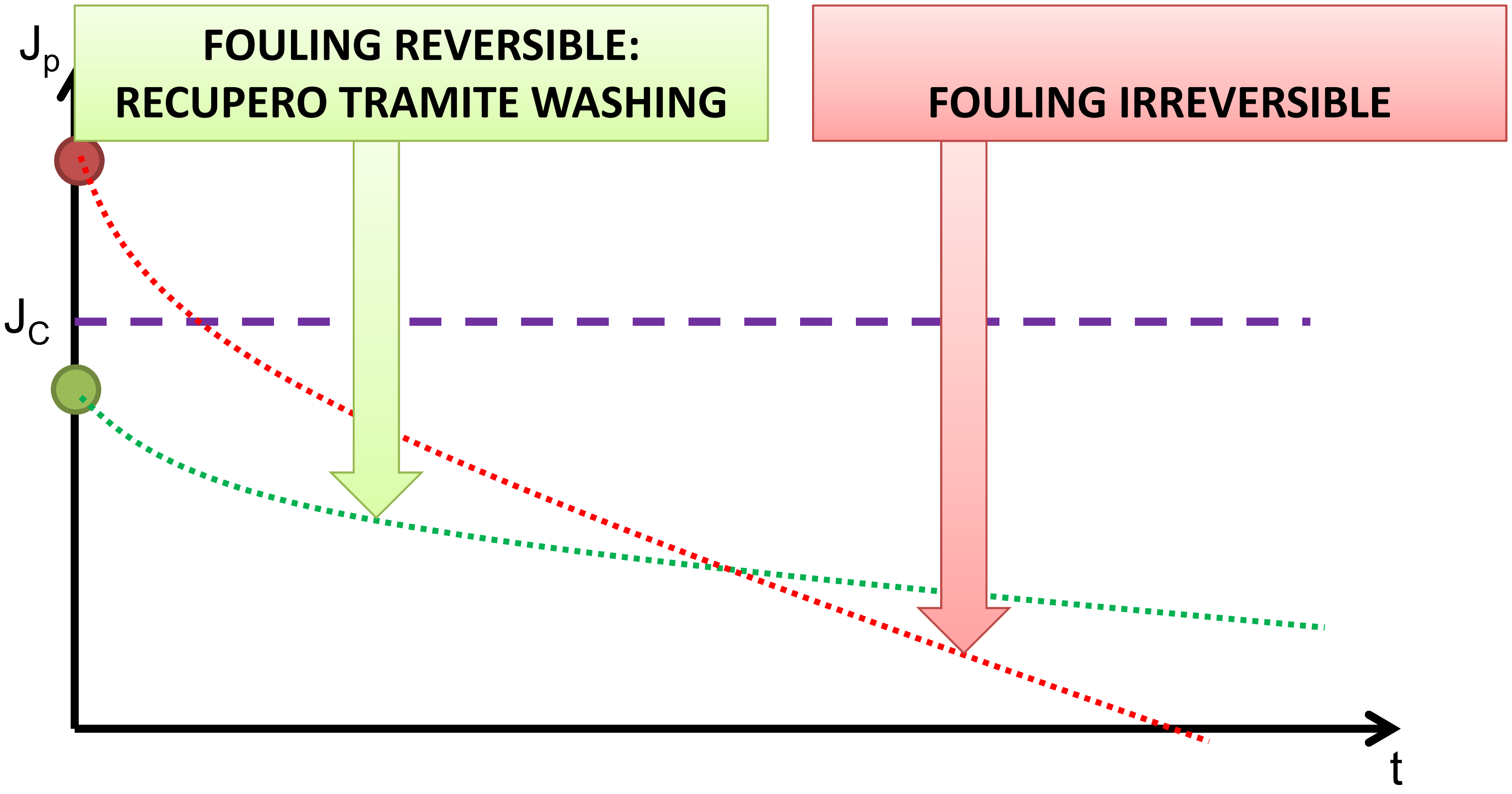
ALTA TMP (P3>P2)

FOULING IRREVERSIBILE

IL FLUSSO DI THRESHOLD

$dm/dt = a; Jp(t) \leq J_{th}$

$dm/dt = a + b\ (J_p(t) - J_{th}); J_p(t) > J_{th}$

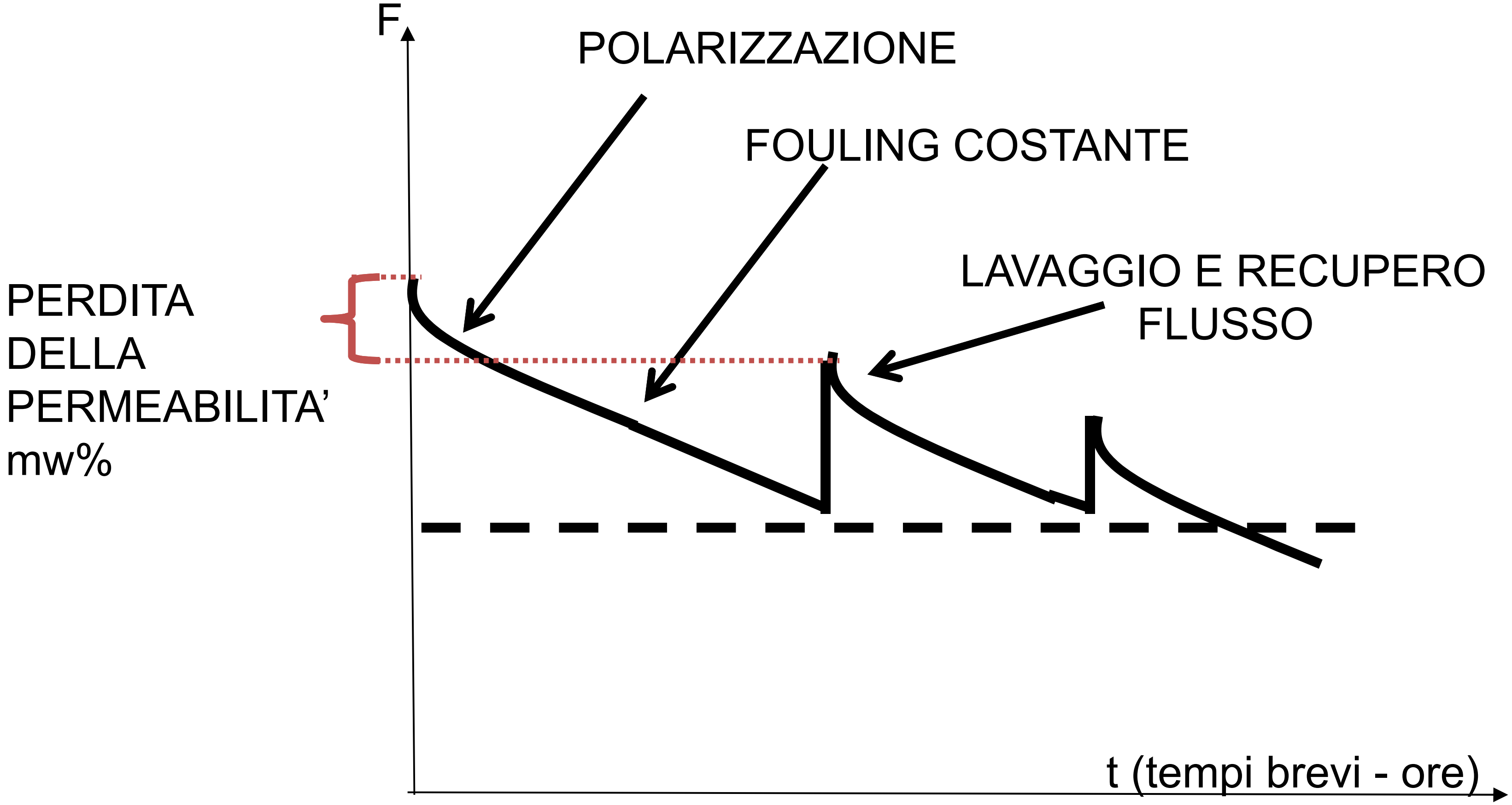


FOULING REVERSIBLE: RECUPERO TRAMITE WASHING

FOULING IRREVERSIBLE

IL FLUSSO DI THRESHOLD

PROFILO DEL FLUSSO AL THRESHOLD FLUX



F

POLARIZZAZIONE

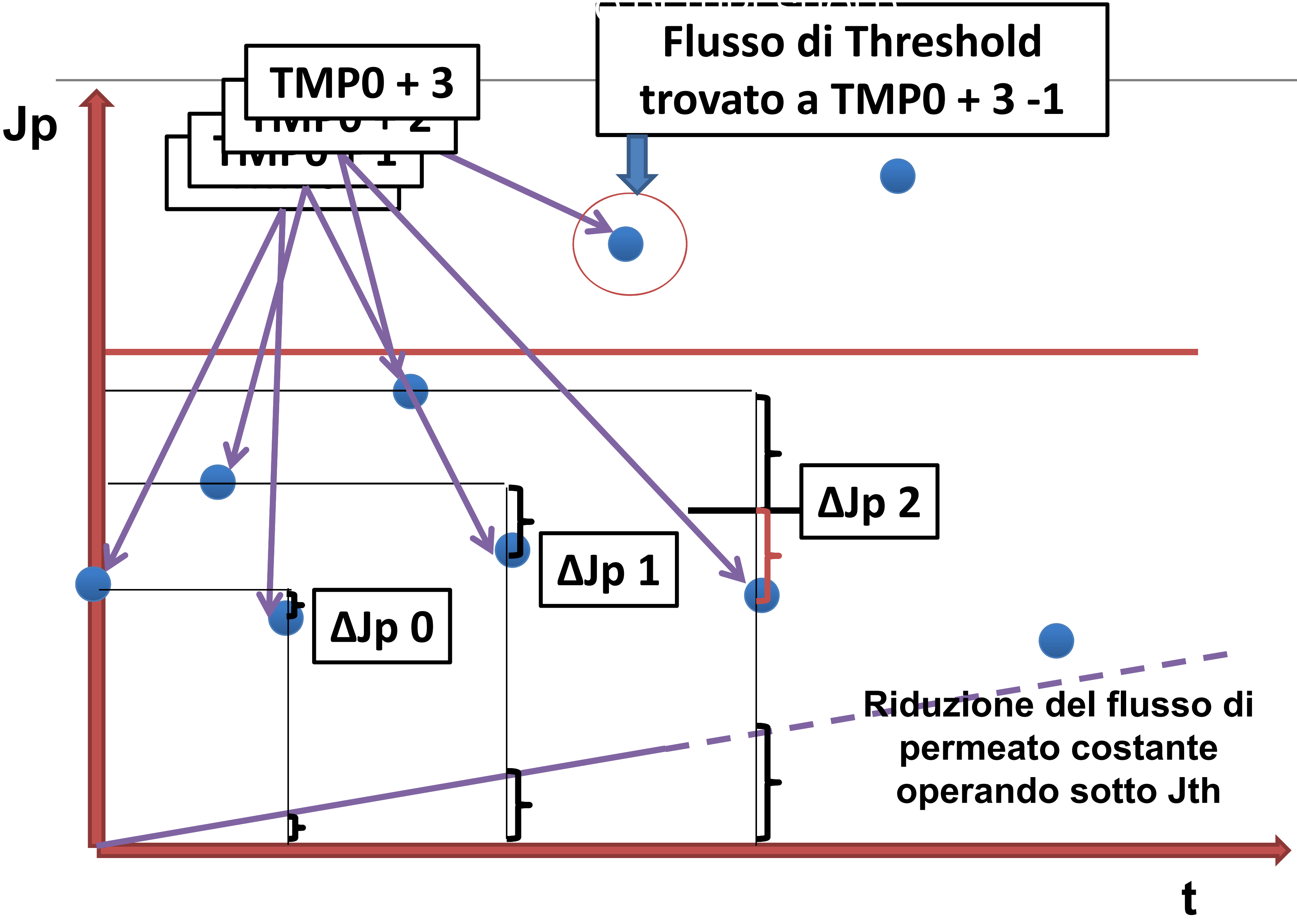
FOULING COSTANTE

LAVAGGIO E RECUPERO FLUSSO

PERDITA DELLA PERMEABILITA' mw%

t (tempi brevi - ore)

IL FLUSSO DI THRESHOLD - MISURA

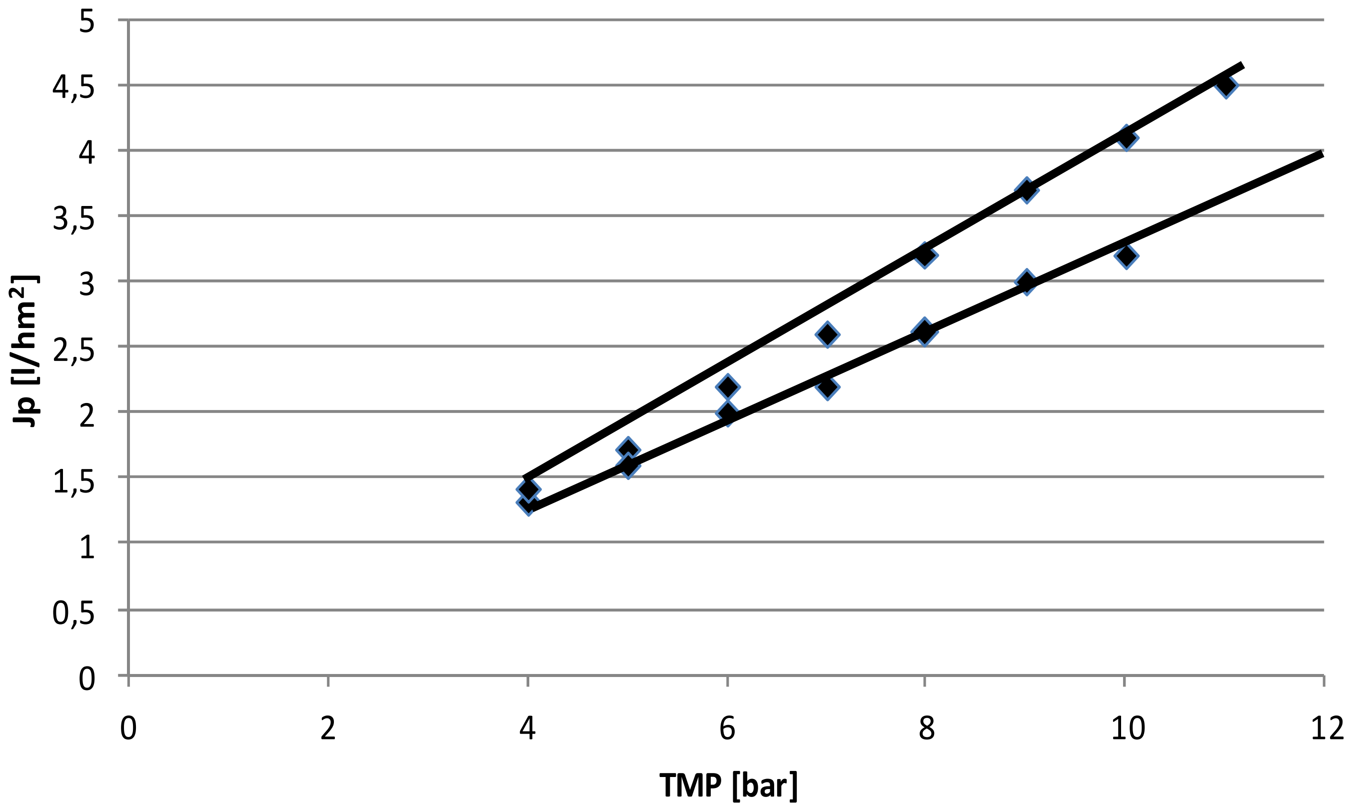


Flusso di Threshold
trovato a TMP0 + 3 -1

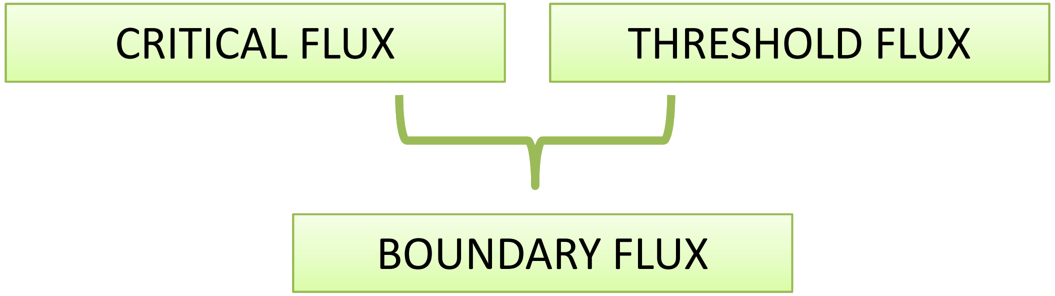
Riduzione del flusso di
permeato costante
operando sotto Jth

IL FLUSSO DI THRESHOLD

Determinazione per reflui ad alto carico organico (OMWW)



IL FLUSSO DI BOUNDARY


CRITICAL FLUX

THRESHOLD FLUX

BOUNDARY FLUX

$$dm/dt = -\alpha; \; J_p(t) \leq J_b$$
$$dm/dt = -\alpha + \beta\,(J_p(t) - J_b); \; J_p(t) > J_b$$

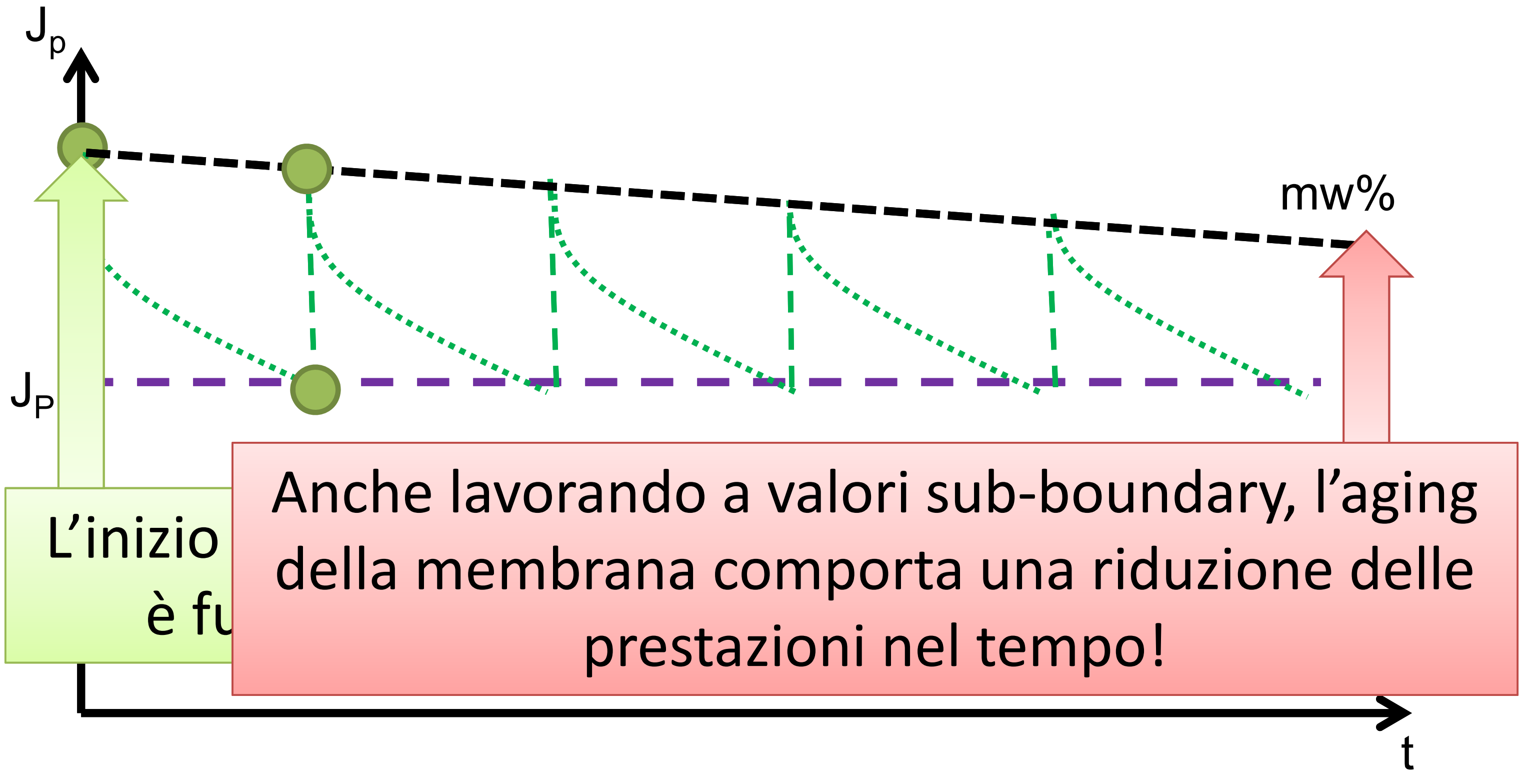
α, [L h^{-2} m^{-2} bar^{-1}], è chiamato il sub-boundary fouling rate index. È una costante.

β, [h^{-1} m^{-2} bar^{-1}], è chiamato il super-boundary fouling rate index. Non è una costante e cambia in funzione della TMP.

IL FLUSSO DI BOUNDARY

Ottimizzazione del processo a membrane, ipotesi:

1. $\alpha \neq 0$
2. Il fusso di permeato è sempre inferiore a J_b
3. J_P rappresenta il valore di progetto



L’inizio
è fu

Anche lavorando a valori sub-boundary, l’aging della membrana comporta una riduzione delle prestazioni nel tempo!

IL FLUSSO DI BOUNDARY

$$dm/dt = - \alpha; \; J_p(t) \le J_b$$

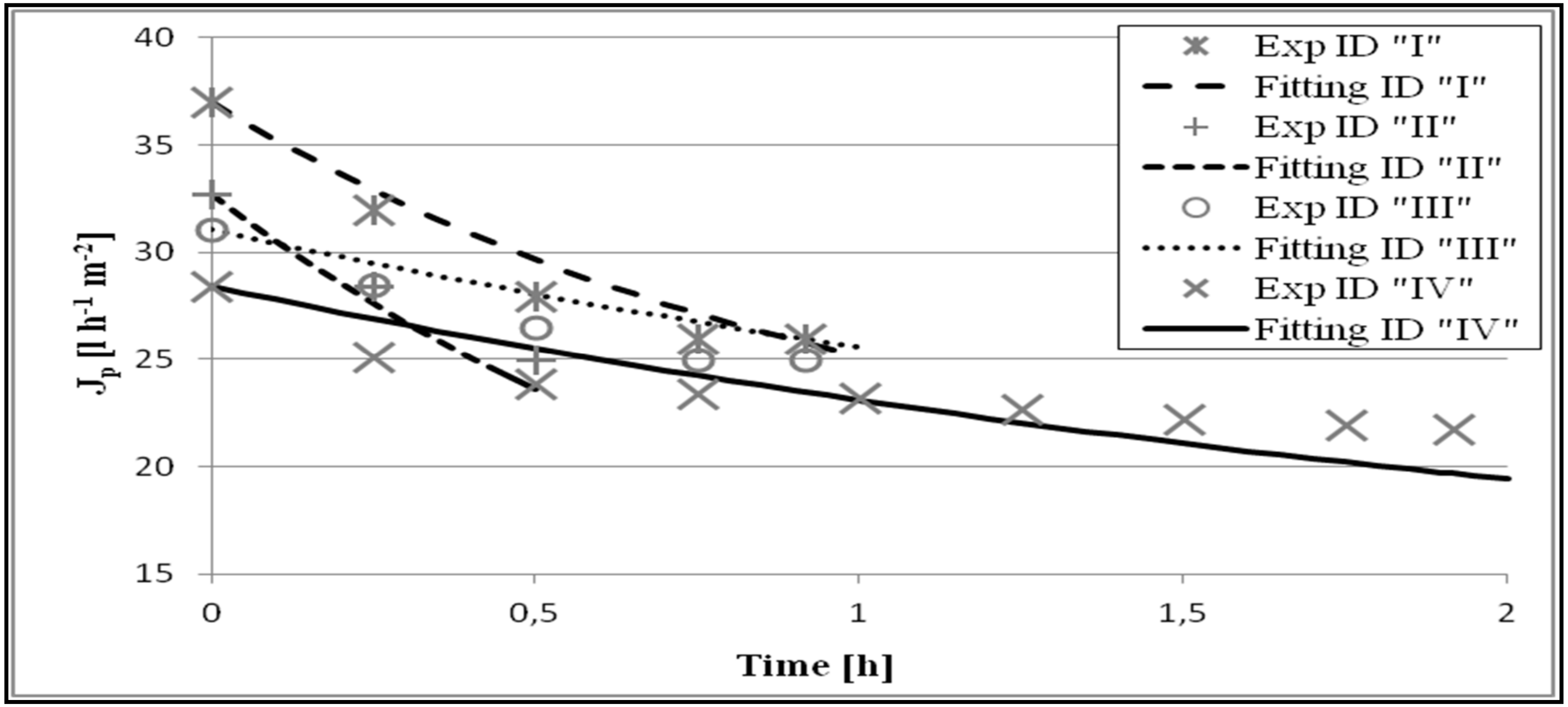
$$dm/dt = - \alpha + \beta \, (J_p(t) - J_b); \; J_p(t) > J_b$$

$$J_p(t) = J_p(0) - \alpha \, TMP(t) \, t; \; J_p(0 \div t) \le J_b$$

$$J_p(t) = J_p(0) + \beta^{-1} (\alpha + \alpha \, J_p(0) - \beta \, J_b) \, (\exp (-\beta \, TMP \, t) -1); \; J_p(0 \div t) > J_b$$

IL FLUSSO DI BOUNDARY

$$\beta\,(TMP) = \zeta\,(\,TMP - TMP_b\,)^{\varepsilon}$$



$$\beta\,(TMP) = \zeta\,(\,TMP - TMP_b\,) \qquad (8)$$

$$\lim\,[TMP \rightarrow TMP_b]\ \beta\,(TMP) = 0 \qquad (9)$$

IL FLUSSO DI BOUNDARY - EQUAZIONI

$J_p(t) = J_p(0) - \alpha\ TMP(t)\ t;\ J_p(0 \div t) \le J_b$

$J_p(t) = J_p(0) + \beta^{-1} (\alpha + \alpha J_p(0) - \beta J_b) (\exp (-\beta\ TMP\ t) -1);\ J_p(0 \div t) > J_b$

$\beta (TMP) = \zeta (TMP - TMP_b)$

$\lim [TMP \rightarrow TMP_b]\ \beta (TMP) = 0$

IL FLUSSO DI BOUNDARY - EQUAZIONI

IDRODINAMICA:

$$J_b(Re) = J_b(Re \rightarrow \infty)\left(1 - e^{A\,Re}\right)$$

TEMPERATURA:

$$J_b(T) = A_T T^2 + B_T T + C_T$$

IL FLUSSO DI BOUNDARY - EQUAZIONI

$J_p(t) = J_p(0) - \alpha \, TMP(t) \, t; \; J_p(0 \div t) \leq J_b$

$J_p(t) = J_p(0) + \beta^{-1} (\alpha + \alpha \, J_p(0) - \beta \, J_b) (\exp (-\beta \, TMP \, t) -1); \; J_p(0 \div t) > J_b$

$\beta (TMP) = \zeta (TMP - TMP_b)$

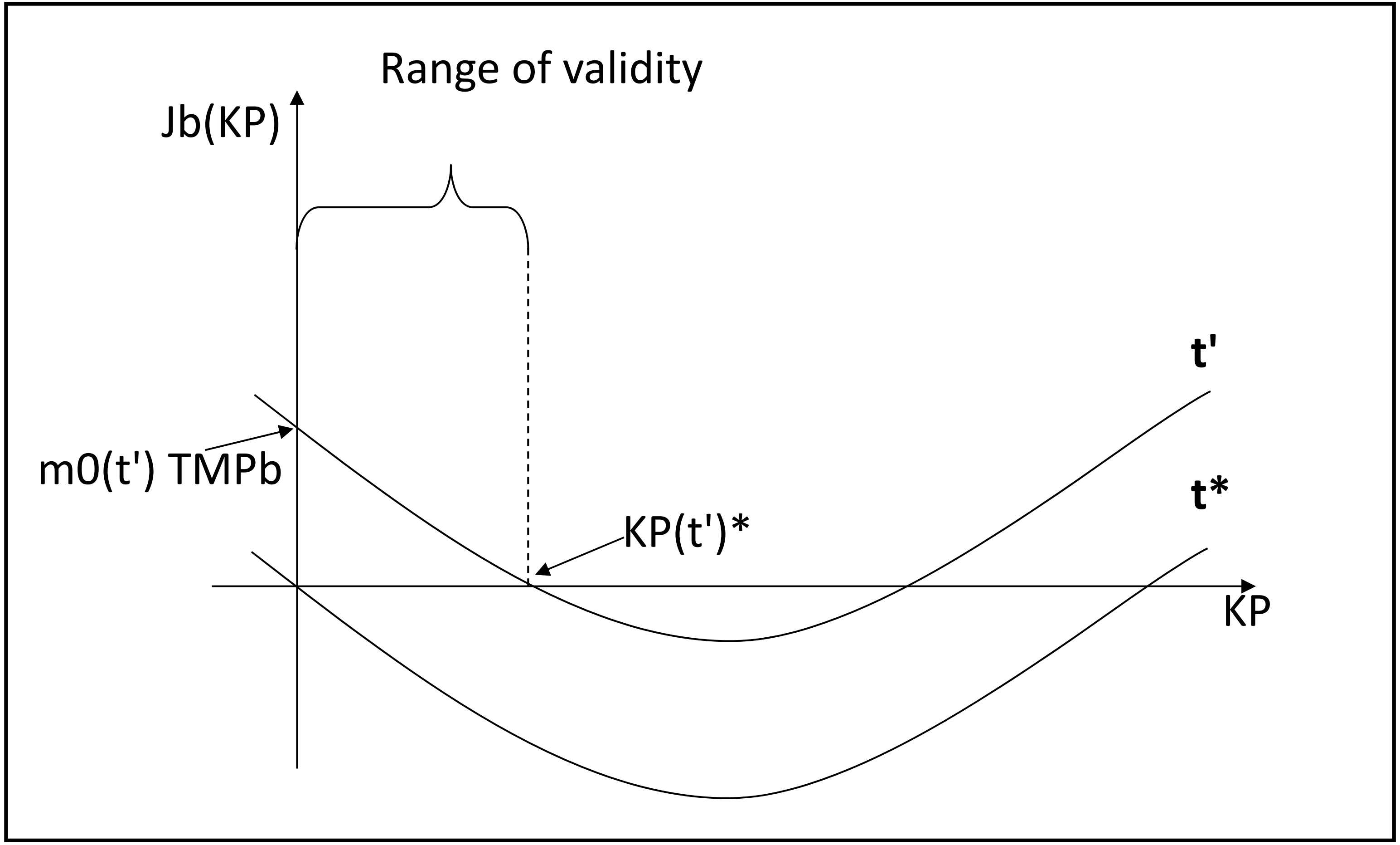
$\lim [TMP \rightarrow TMP_b] \, \beta (TMP) = 0$

$J_b (Re) = J_b (Re \rightarrow \infty) (1 – e^{A \, Re})$

$J_b (T) = A_T \, T^2 + B_T \, T + C_T$

IL FLUSSO DI BOUNDARY

IN FUNZIONE DELLE CARATTERISTICHE DELL'ALIMENTAZIONE (KP)



$$J_b(KP,t) = w\,P_b(0) - \alpha\,t\,P_b(0) - [\,w\,p_1 - \alpha\,p_1\,t + m_1\,P_b(0)\,]\,KP + m_1\,p_1\,KP^2$$

IL FLUSSO DI BOUNDARY

- lim [KP→0] J_b(KP,t) = w(t).
- La curva è sempre convessa, since (m' p) > 0, e ha sempre due radici. La prima verrà denominata KP*, e rappresenta la concentrazione limite di inquinante tale da portare il sistema a lavorare in condizioni super-boundary anche a valori di TMP prossimi allo zero.
- Per [t→∞], il minimo tende a -∞; ovvero J_b(KP) si riducono nel tempo. Esiste un tempo t* per ogni KP per le quali il flusso di permeato si azzera.
- La pressione operativa P_b non è funzione del tempo.
- La validità della curva sussite solo nell’intervallo [0,KP*].

IL FLUSSO DI BOUNDARY - EQUAZIONI

$J_p(t) = J_p(0) - \alpha\ TMP(t)\ t;\ J_p(0 \div t) \leq J_b$

$J_p(t) = J_p(0) + \beta^{-1}\ (\ \alpha + \alpha\ J_p(0) - \beta\ J_b\ )\ (\exp\ (\ -\beta\ TMP\ t\ )\ -1\ );\ J_p(0 \div t) > J_b$

$\beta\ (TMP) = \zeta\ (\ TMP - TMP_b\ )$

$\lim\ [TMP \rightarrow TMP_b]\ \beta\ (TMP) = 0$

$J_b\ (Re) = J_b\ (Re \rightarrow \infty)\ (\ 1 - e^{\ A\ Re})$

$J_b\ (T) = A_T\ T^2 + B_T\ T + C_T$

$J_b(KP,t) = w\ P_b(0) - \alpha\ t\ P_b(0) - [\ w\ p_1 - \alpha\ p_1\ t + m_1\ P_b(0)\ ]\ KP + m_1\ p_1\ KP^2$

$m(KP,t) = w - m'\ KP$

$\pi(KP) = p\ KP$

IL MODELLO DESCRIVE IL SISTEMA IN FUNZIONE DI:
TMP, KP, Re, T, t

IL FLUSSO DI BOUNDARY NEI PROCESSI CONTINUI

PROCESSO CONTINUO: CONTROLLO DEL FOULING

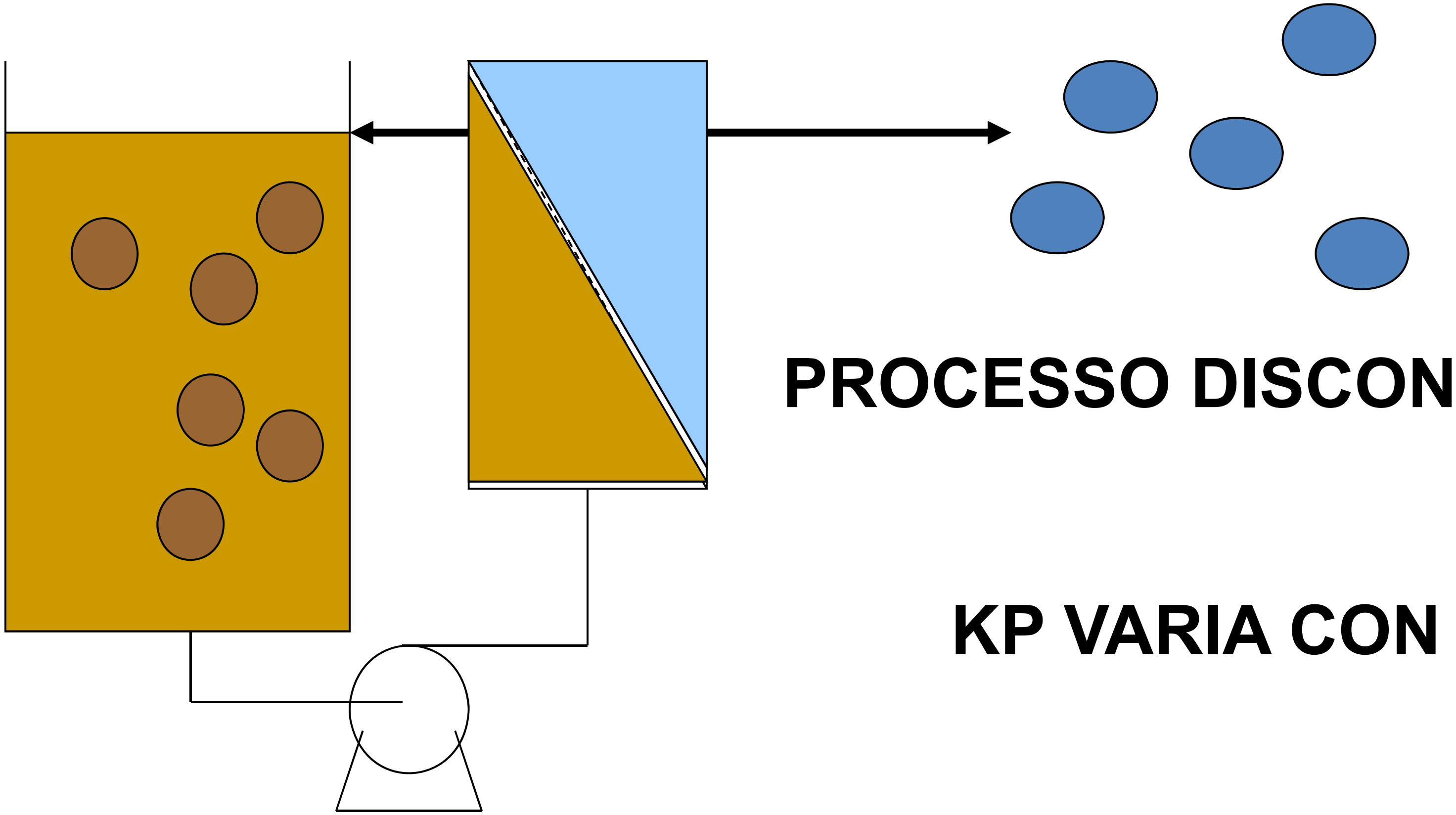
FACILE!

Si impongono condizioni operative lontane dal flusso di boundary (- 10%).

Bisogna eventualmente incrementare il valore di Jb, non la TMP.

La compensazione sulla pressione serve solo per variazioni nel valore della pressione osmotica.

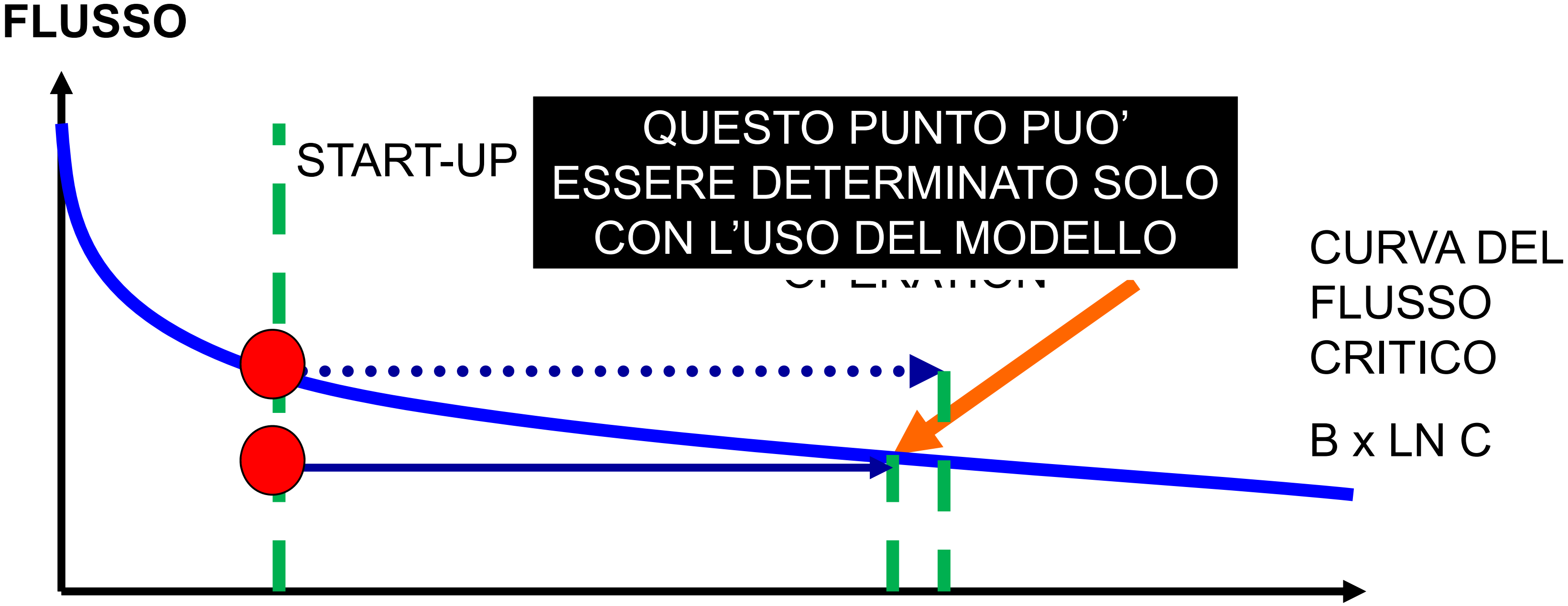
IL FLUSSO DI BOUNDARY NEI PROCESSI DISCONTINUI



PROCESSO DISCONTINUO:

KP VARIA CON t !

IL FLUSSO DI BOUNDARY NEI PROCESSI DISCONTINUI



Strategy 1: L'operazione inizia in condizioni critiche, passa in condizioni super-critiche molto velocemente.

Strategy 2: L'operazione parte in condizioni sub-critiche fino alla fine della separazione.

IL FLUSSO DI BOUNDARY NEI PROCESSI DISCONTINUI

CONTROLLO DEL PROCESSO DISCONTINUO:

NON FACILE!

Neccessita un modello di simulazione per la corretta determinazione dei parametri operativi.

Parametri

SONO TUTTI FUNZIONE DELLE CONDIZIONI OPERATIVE (TMP):

- **PRODUTTIVITA'**

PERMEATE FLUX $J_p = m\,(P - \pi) = m\,TMP$

- **SELETTIVITA'**

REJECTION OF SOLUTES $R = \sigma\,[TMP / (TMP + \beta)]$

- **LONGEVITA'**

FOULING $J_p(t) = (m\,TMP - J_c)\,EXP\,(-B\,t) + J_c$

Parametri

- **PRODUTTIVITA’**

  Determina il valore dell’area di membrana A→ CAPEX

- **SELECTIVITY**

  Determina la qualità del permeato→ Target di prodotto

- **LONGEVITY**

  Determina la sopravvivenza della membrana→ OPEX

ESEMPIO DI DESIGN

Per il design servono queste informazioni di input.

VANNO DETERINATI PER VIA SPERIMENTALE UNA VOLTA SOLA!

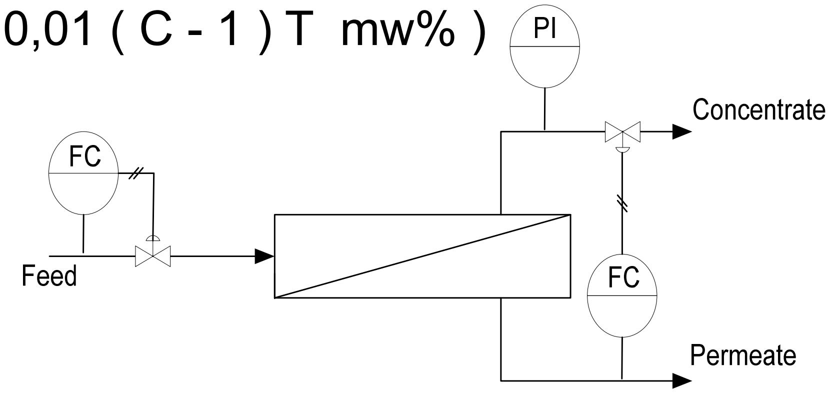
Input parameter	Description
A	
σ	selectivity
γ	
p	Fitting parameter of the osmotic pressure
m'	Fitting parameter of membrane permeability
J_b	Boundary flux value
TMP_b	Operating boundary pressure
α	Sub-boundary fouling rate index
w	Pure water permeability
KP(0)	Starting value of KP
V(0)	Starting feedstock volume
mw%	Cleaning efficiency

ESEMPIO DI DESIGN

A seconda del controllo:

Flusso di permeato controllata

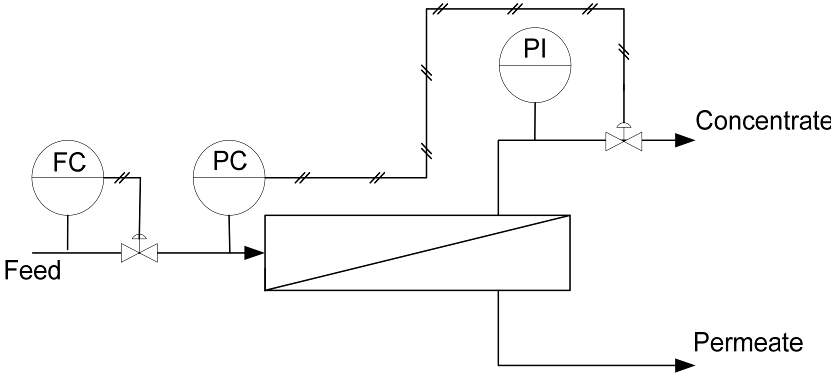
$A_F = F^{*}_{p} (1 - 0,01\, \delta_F)^{-1} J_b(KP^{*})^{-1} (1 + 0,01 (C - 1) T \;\; mw\%)$



MODELLO RICHIESTO

P controllata

$A_P = F^{*}_{p} (J_b(0) - 0,5\, \alpha\, TMP_b (1 - 0,01\, \delta_P) \; T)^{-1} (1 + 0,01 (C - 1) T \;\; mw\%)$



ESEMPIO DI DESIGN

Type	Id	w [l h^{-1} $m^{-2}$$bar^{-1}$]	Dp [nm]	P_{max} [bar]
UF	Osmonics model GM	1.1	2.0	16

	UF	NF
COD [mg/l] (KP)	20101	6843
pH [-]	3.0	3.1
Electroconductivity [mS cm^{-1}]	7.52	3.69
Suspended solids [g/l]	3.9	0.0

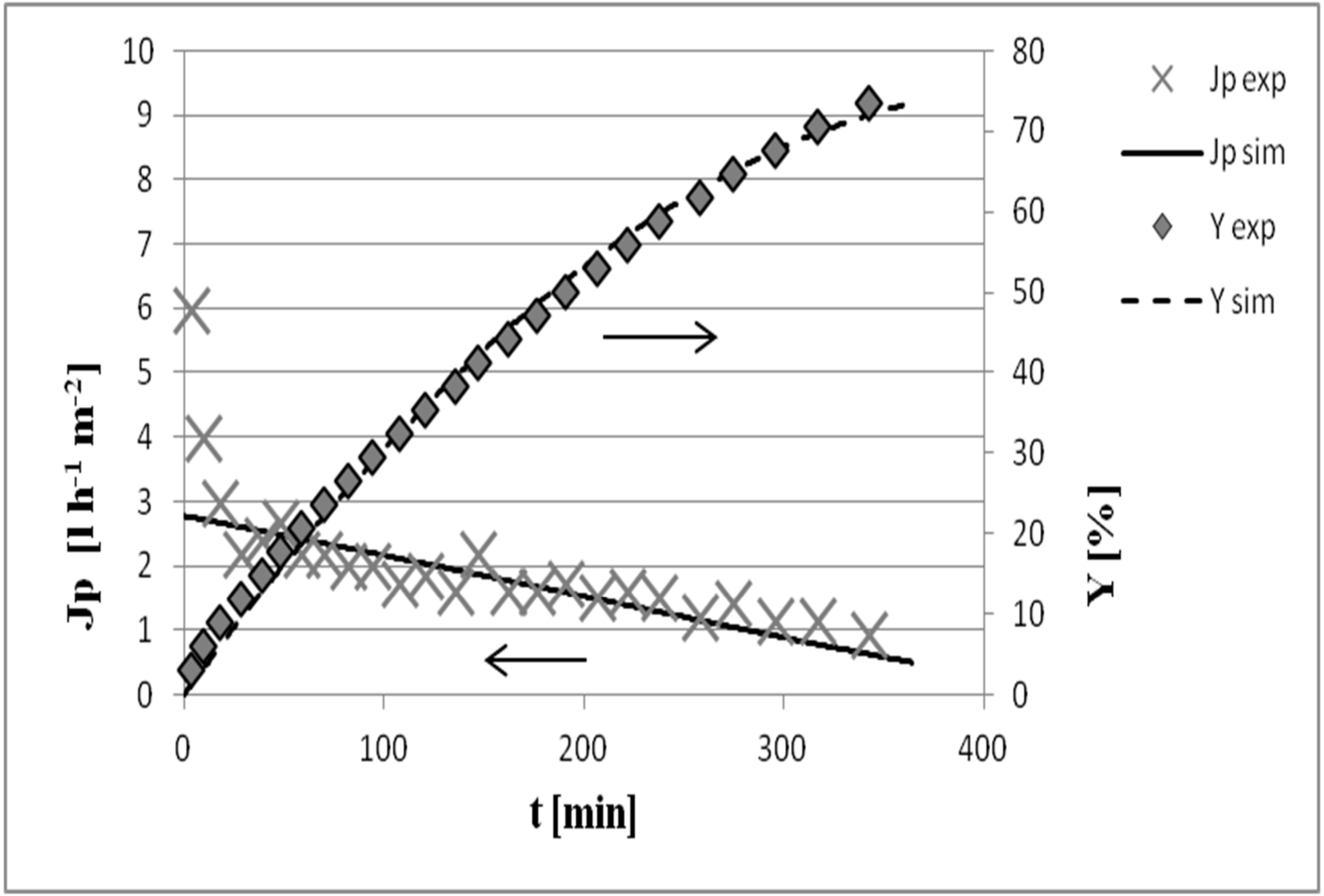
	UF		NF	
	PCM	**LTE**	**PCM**	**LTE**
J_b [l h^{-1} m^{-2}]	5.90	5.84	6.41	6.32
TMP_b [bar]	10	10	9	9
α [l h^{-2} m^{-2} bar^{-1}]	27.0 10^{-3}	26.4 10^{-3}	19.1 10^{-3}	18.2 10^{-3}

ESEMPIO DI DESIGN

Membrane type	**UF**	**NF**
Operation mode	Batch at constant TMP sub boundary	Batch at constant TMP sub boundary
A [m^2]	2.51	2.51
δ_P [%]	5.0	5.9
P [bar]	9.5	8.5
σ [-]	0.15	0.65
γ [-]	1.5	0.6
p_1 [bar^{-1} KP^{-1}]	0	$1.0\ 10^{-4}$
m_1 [$l\ h^{-1}\ m^{-2}\ bar^{-1}\ KP^{-1}$]	$2.3\ 10^{-5}$	$5.0\ 10^{-5}$
P_b [bar]	10.0	9.0
α [$l\ h^{-2}\ m^{-2}\ bar^{-1}$]	$27.0\ 10^{-3}$	$19.1\ 10^{-3}$
w [$l\ h^{-1}\ m^{-2}\ bar^{-1}$]	1.05	1.11
KP(0) [mg/l]	COD: 20000	COD: 6800
V(0) [l]	34	25

	UF		**NF**	
	EXP	**SIM**	**EXP**	**SIM**
Y* [%]	73.5	73.5	84.0	84.0
τ [min]	343	365	179	183

ESEMPIO DI DESIGN



ESEMPIO DI DESIGN

	UF	**NF**
Y^* [%]	95.0	95.0
δ [%]	5.0	5.0
T [min]	600	600
C [-]	270	270
$\Delta w\%$ [% min^{-1}]	$2.66\ 10^{-4}$	$1.50\ 10^{-4}$
V(0) [l]	855	812

Control system		**UF**		**NF**	
		NEW	**OLD**	**NEW**	**OLD**
PC	**P_{SP} [bar]**	9.5	-	8.5	-
	Ymax [%]	95.0	-	80.9	-
	A [m^2]	33	-	31	-
FC	**F_{SP} [l h^{-1}]**	85.5	*85.5*	81.2	*81.2*
	Ymax [%]	95.0	*95.0*	80.9	*95.0*
	A [m^2]	86	*297*	77	*144*

ESEMPIO DI DESIGN

PC

FC

UF

NF