



**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI ROMA "LA SAPIENZA"  
INGEGNERIA DELLE NANOTECNOLOGIE**

# **Applicazioni della tecnologia a membrane nella nanotecnologia**

PROF. MARCO STOLLER

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CHIMICA MATERIALI AMBIENTE

PIANO 2 - UFFICIO 204b

TEL: +390644585580

[MARCO.STOLLER@UNIROMA1.IT](mailto:MARCO.STOLLER@UNIROMA1.IT)

# Separazione di nanoparticelle

---

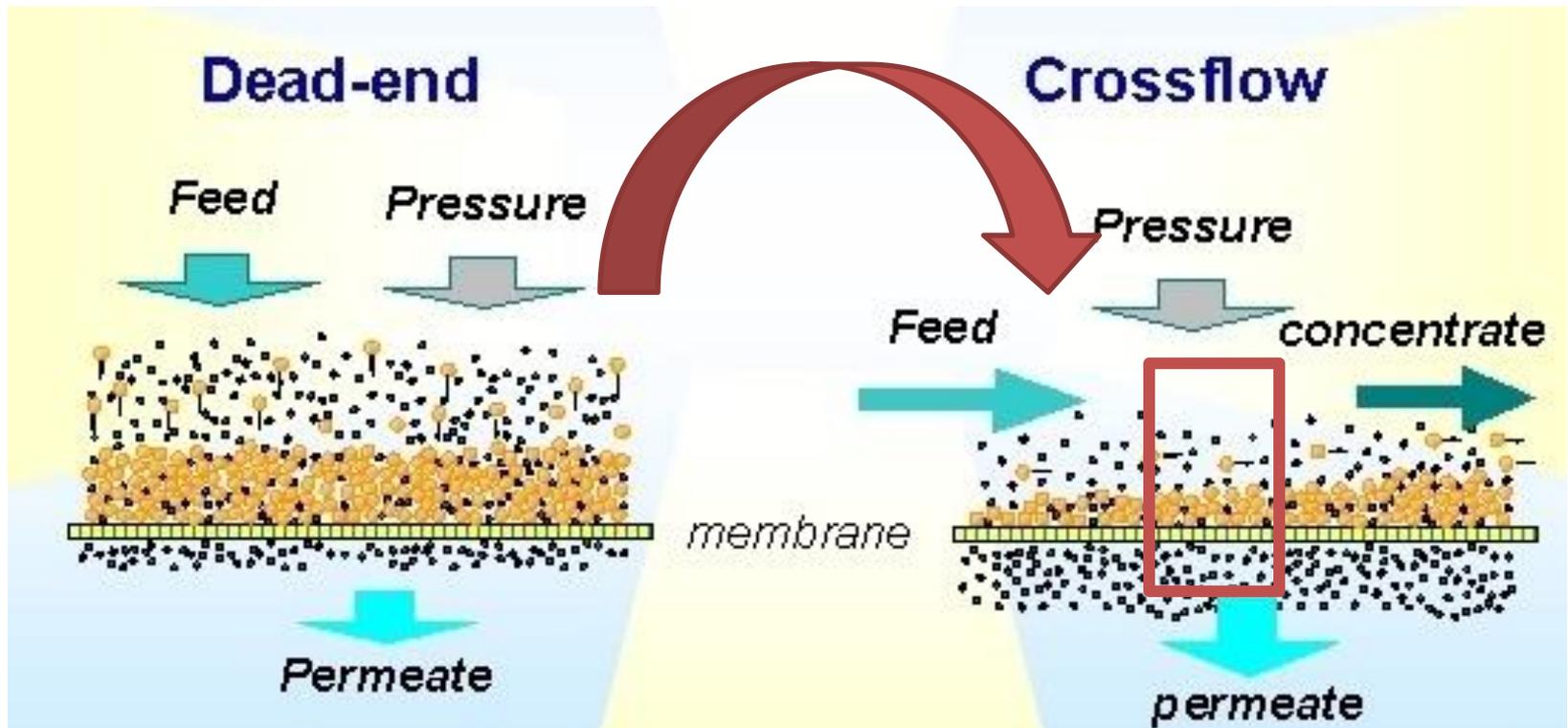
## **CASE STUDY:**

Separazione di particelle sferiche di silica, monodisperse, con dimensione modale pari a 47nm, 110nm e 310nm.

La membrana è di tipo ceramico, con dimensione dei pori media pari a 20nm e di forma tubolare (diametro interno 7mm, lunghezza 250mm).

# Separazione di nanoparticelle

E' possibile usare localmente relazione di tipo «dead-end» anche nella filtrazione tangenziale...



# Separazione di nanoparticelle

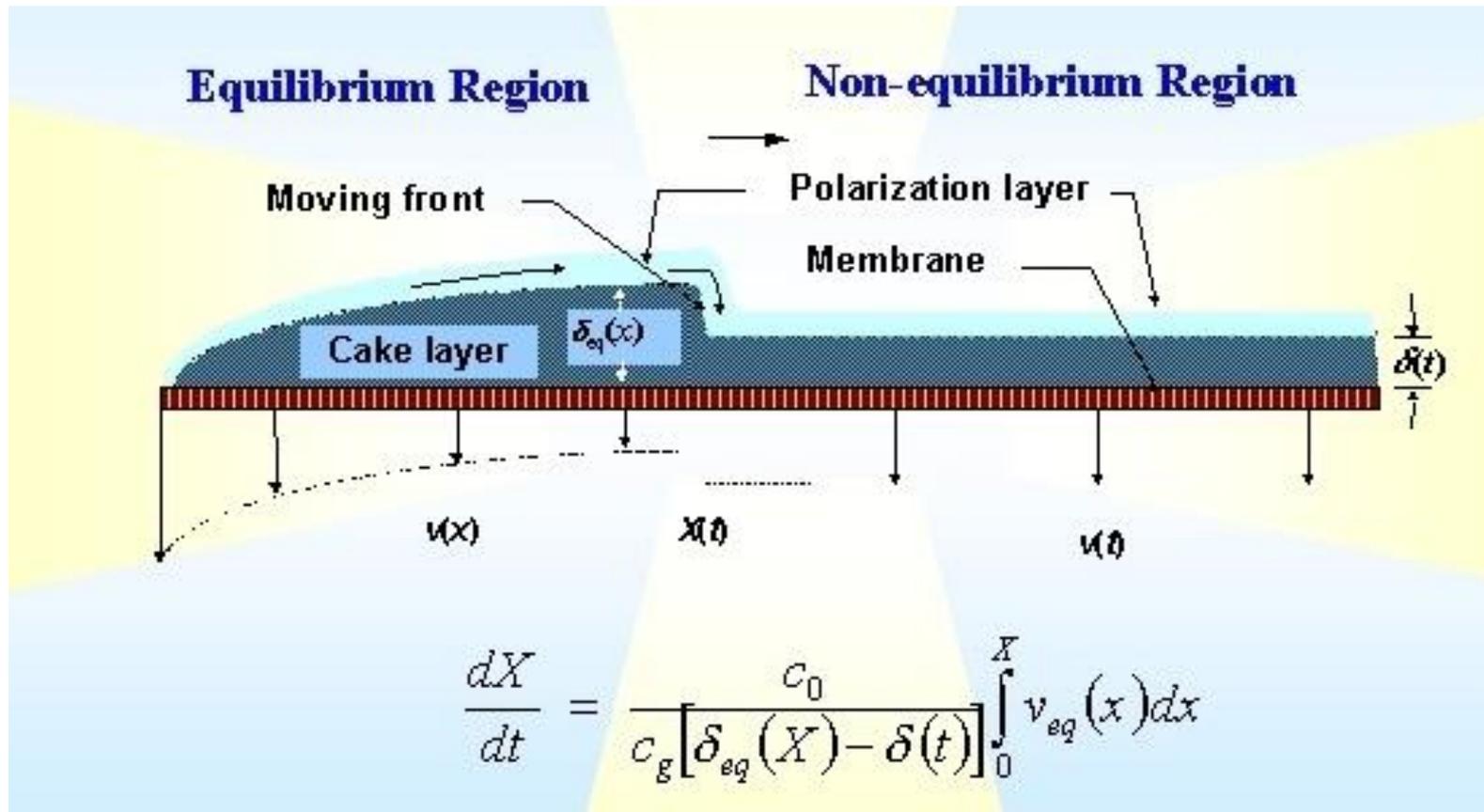
Il numero di filtrazione  $N_f$  esprime l'energia richiesta per sospendere una particella di nuovo nella corrente di alimentazione, e dipende dalla dimensione della particella e la caduta di pressione attraverso lo strato di polarizzazione  $\Delta P_p$ :

$$N_F = \left( \frac{4\pi a_p^3}{3kT} \right) \Delta P_p$$

- For  $N_F < N_{FC}$ : pure concentration polarization
- For  $N_F > N_{FC}$ : cake formation

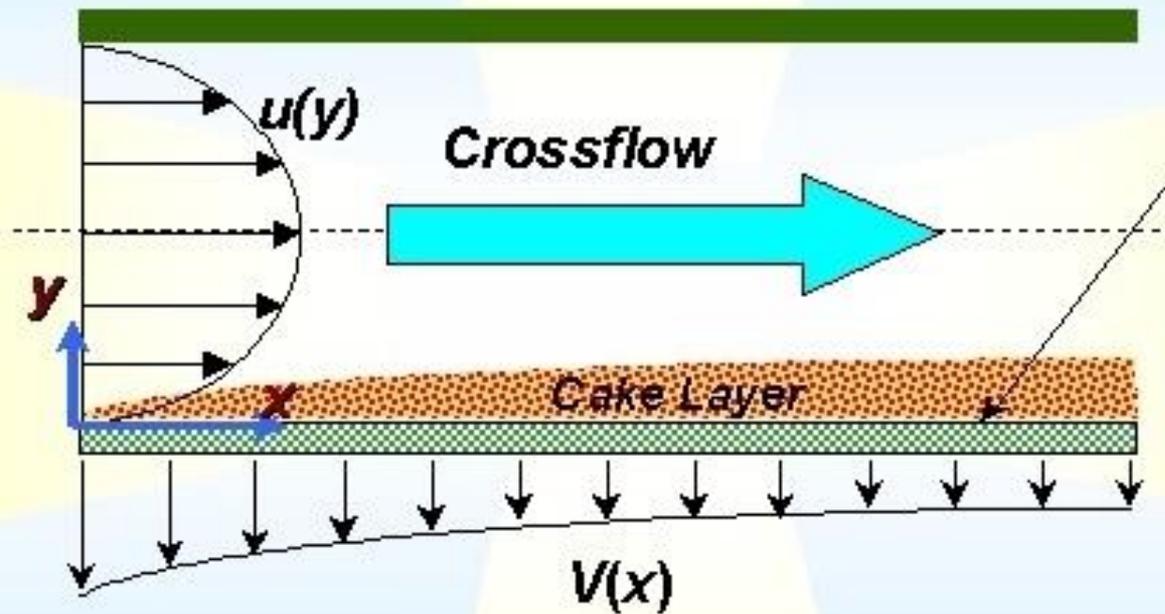
# Separazione di nanoparticelle

Sviluppo dello strato di polarizzazione sulla membrana:



# Separazione di nanoparticelle

Lo strato di polarizzazione si adatta alle condizioni idrodinamiche:



Flux changes from its initial value of  $\Delta P / \mu R_m$  to a final steady state value

# Separazione di nanoparticelle

## Assumptions:

- Time for the CP layer to reach steady state is very fast
- Initial flux decline is independent of tangential flow

## The Final Expression:

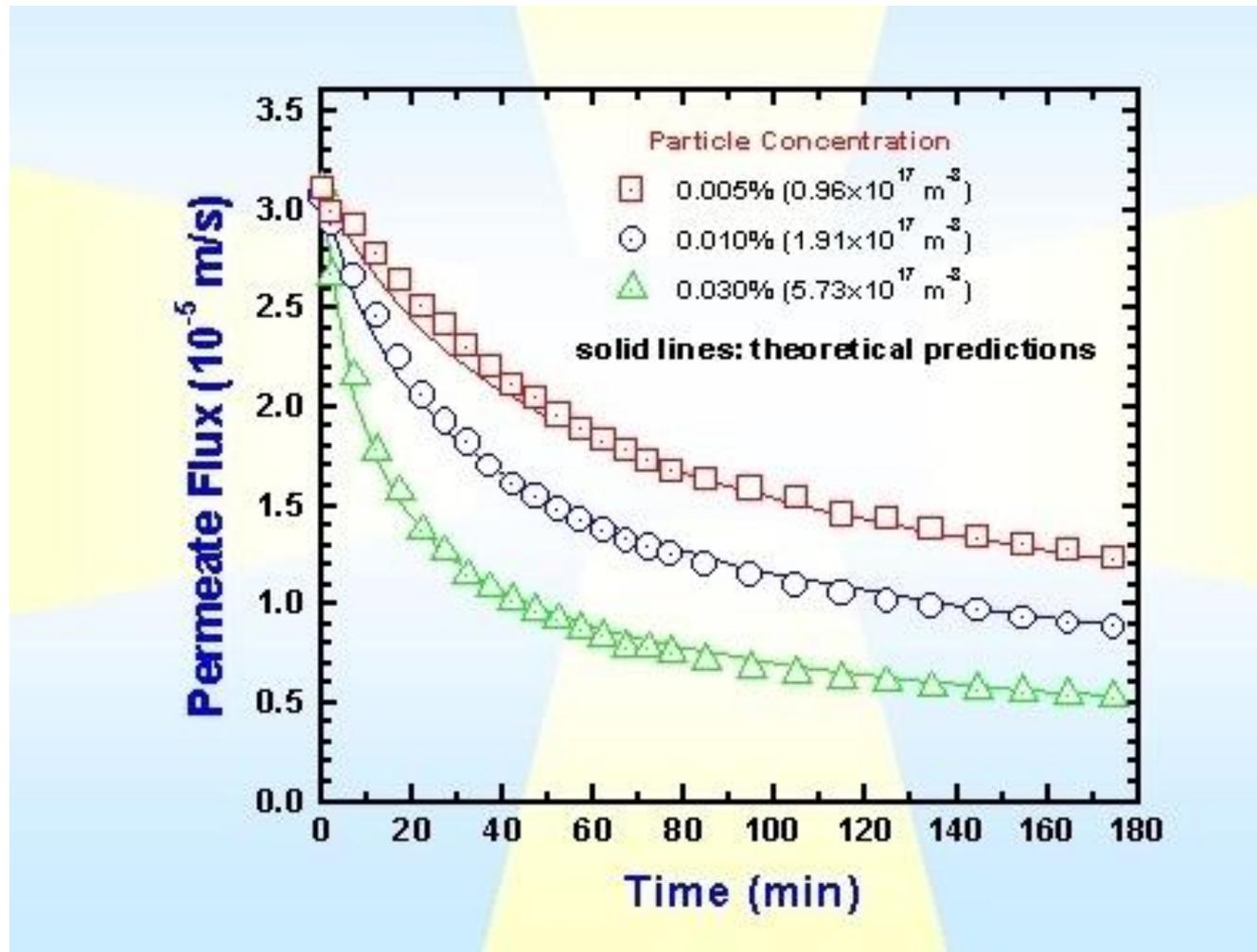
$$\frac{v_w}{v_0} = \left( 1 + \frac{3kTA_s(\theta_{\max})C_0\Delta P}{2\pi a_p^3 DR_m^2} t \right)^{-\frac{1}{2}}$$

\* Hong, S., Faibish, R.S., and Elimelech, M. (1997) *J. Colloid Interface Sci.*, 196: 267-277.

As: parametro correttivo alla legge di Stokes valutato al massimo impaccamento della torta (minima porosità); D: coefficiente diffusivo delle particelle;  
Rm: resistenza della membrana.

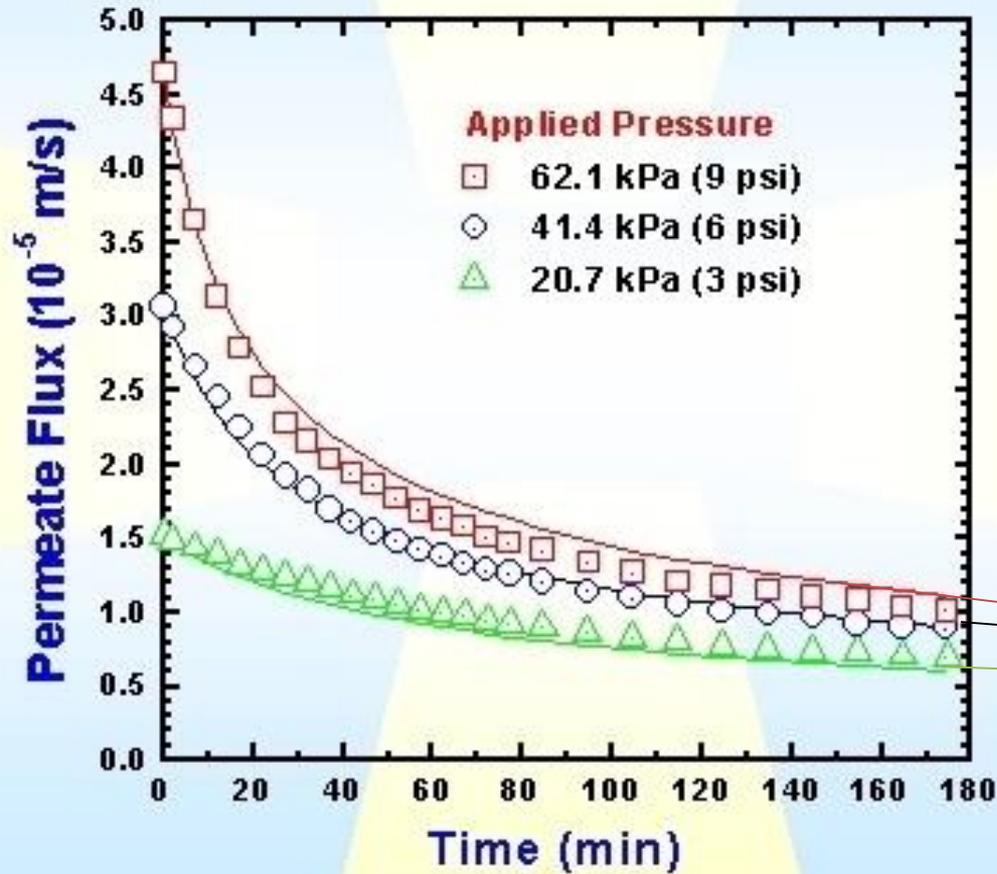
# Separazione di nanoparticelle

Flusso di permeato in funzione della concentrazione di particelle



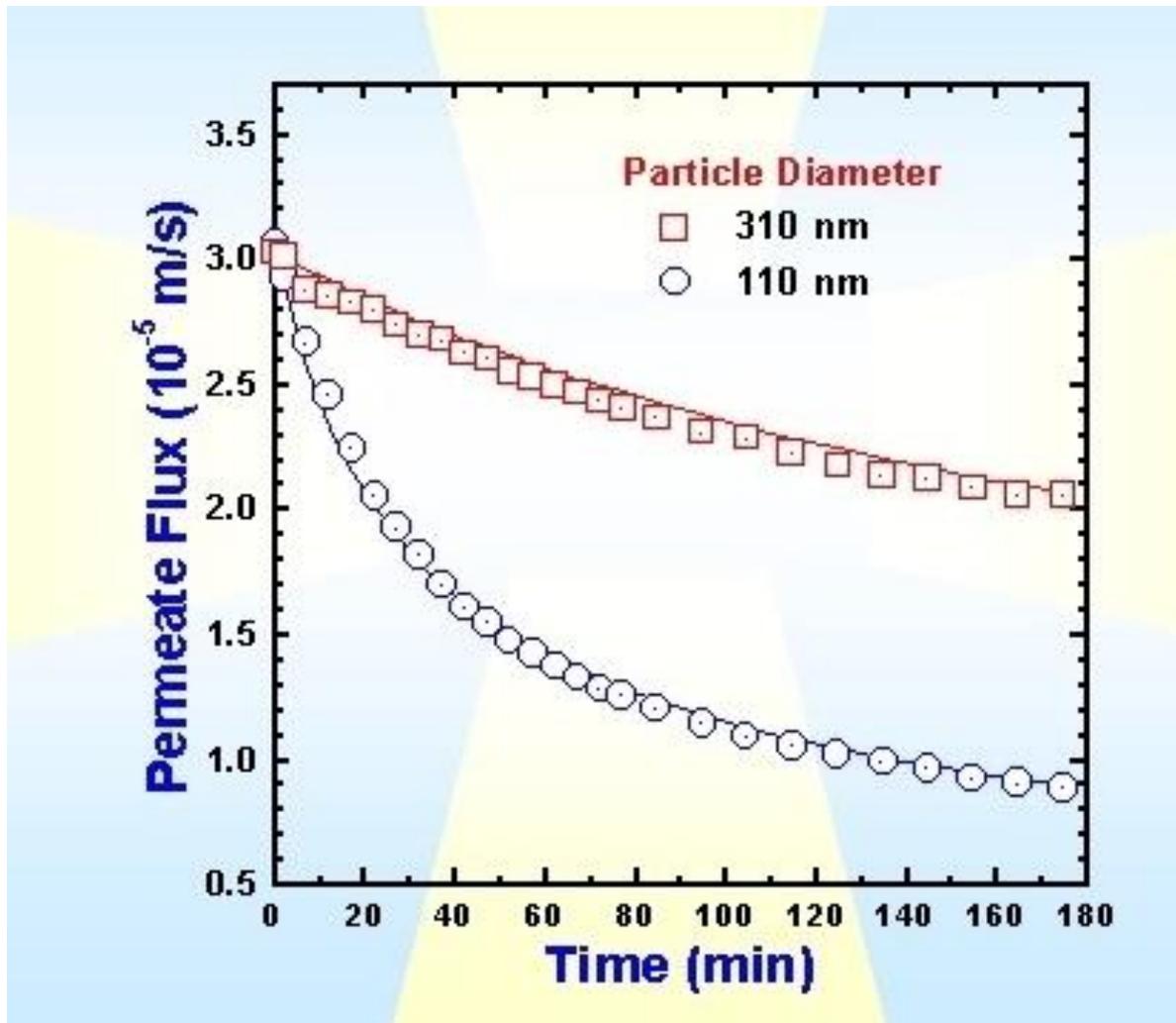
# Separazione di nanoparticelle

Flusso di permeato in funzione della pressione operativa



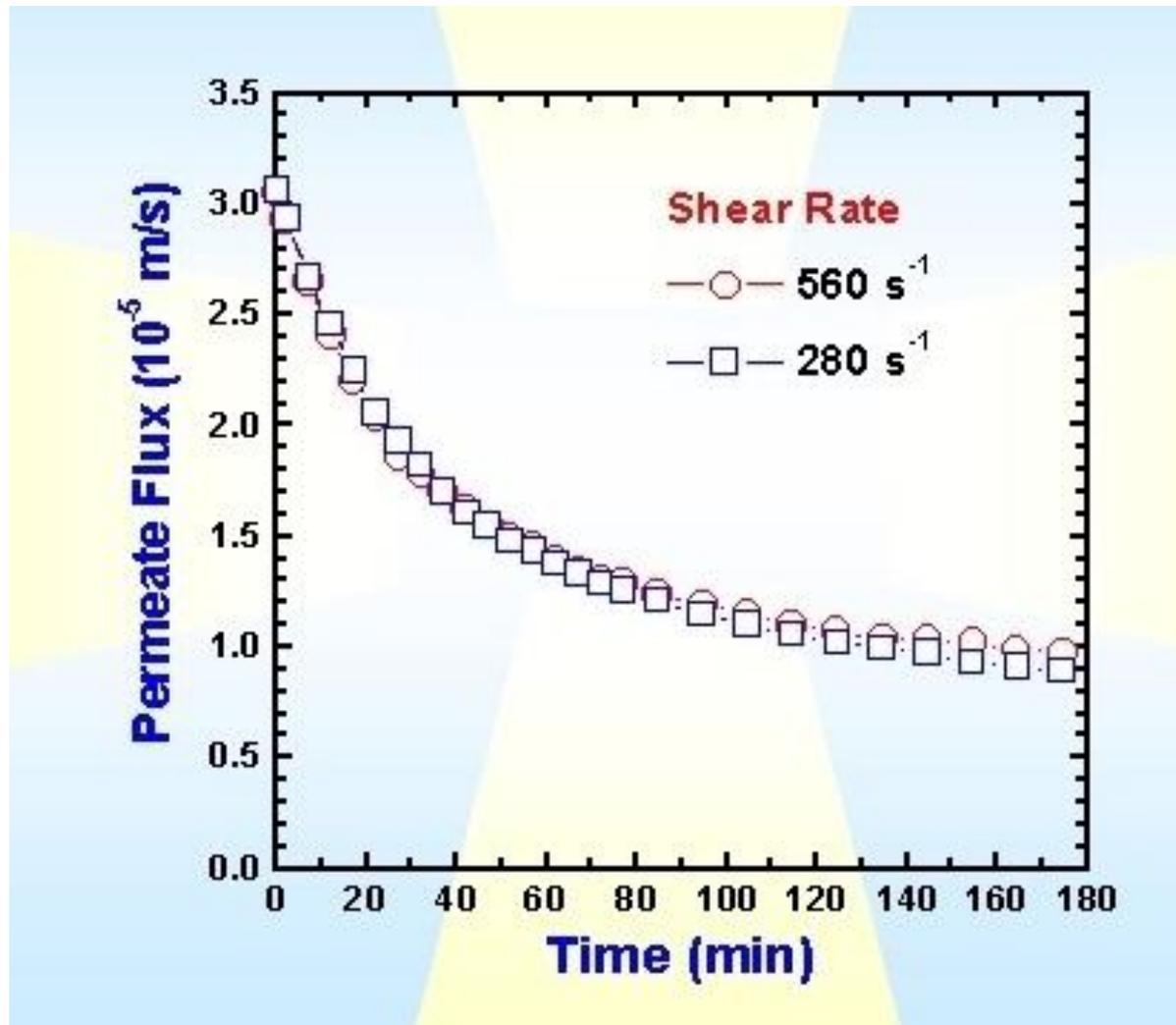
# Separazione di nanoparticelle

Flusso di permeato in funzione della dimensione delle particelle

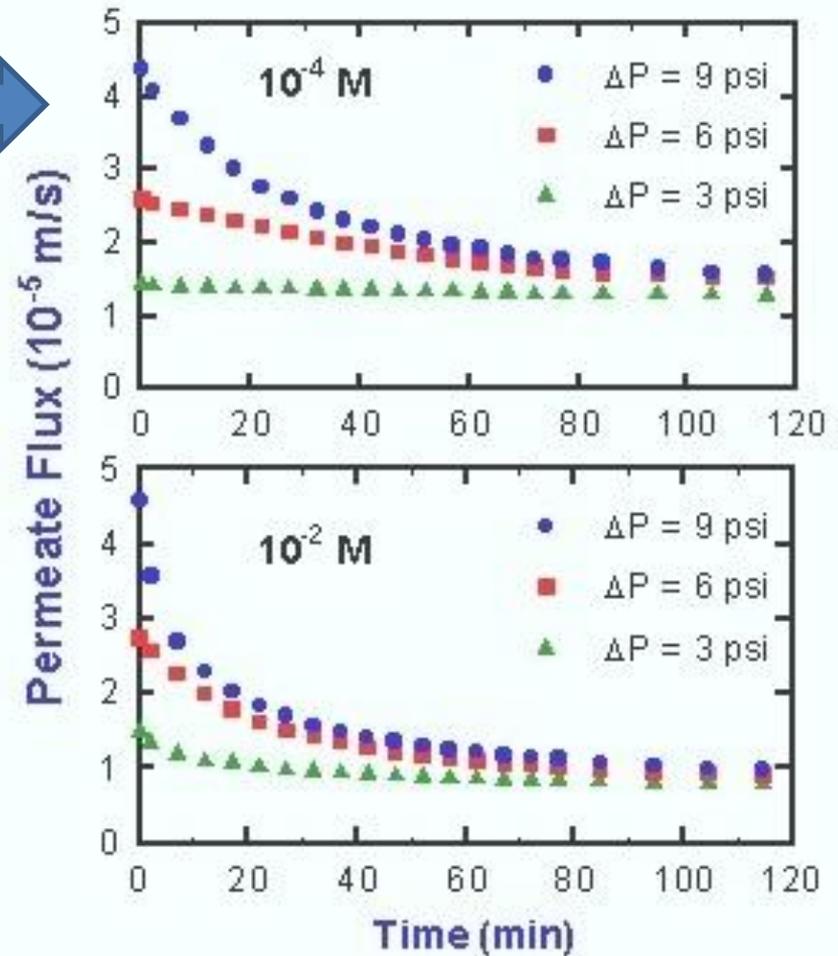
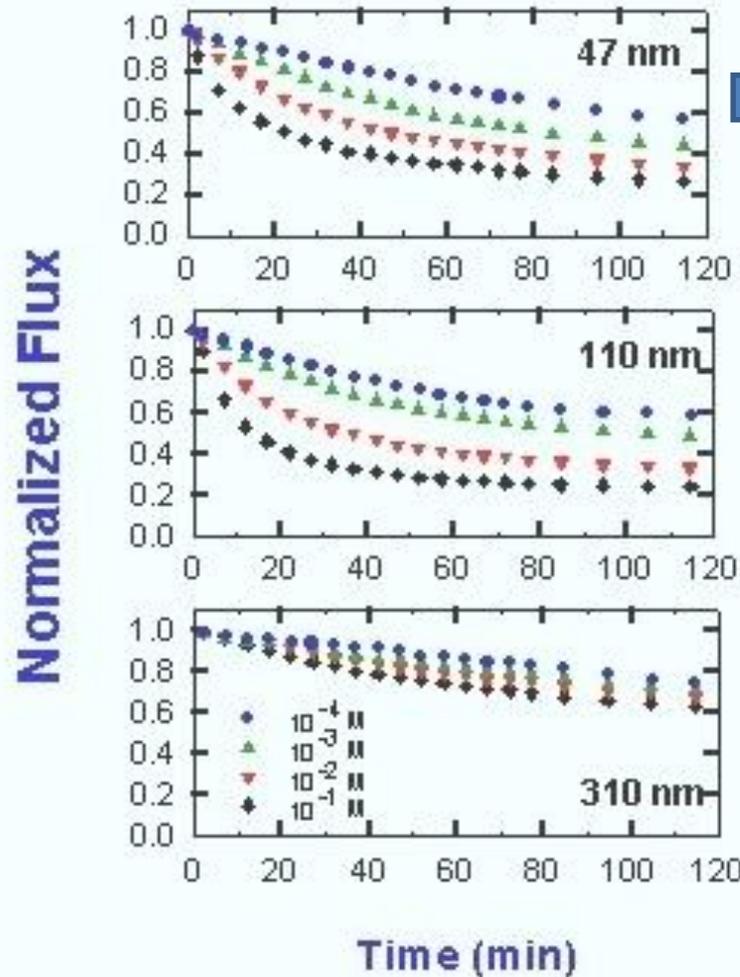


# Separazione di nanoparticelle

Flusso di permeato in funzione dell'idrodinamica

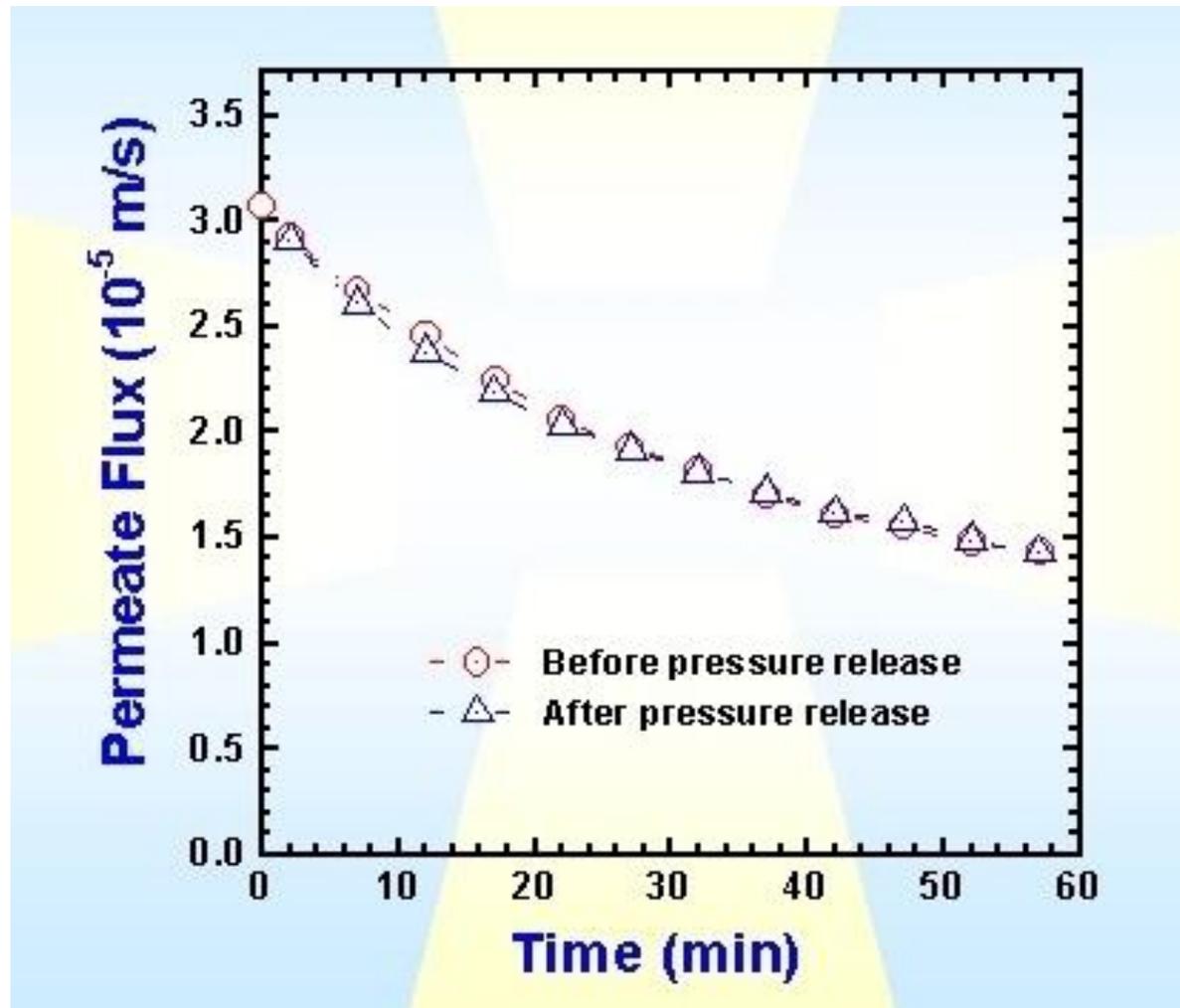


# Separazione di nanoparticelle



# Separazione di nanoparticelle

Assenza di fouling irreversibile operando a 3psi:



# Case study II

---

- ❖ **CASE STUDY:** Purificazione di una corrente reflua da frantoio oleario (OVWW). Il frantoio produce 10m<sup>3</sup> di OVWW al giorno.
- ❖ **TARGET:** Ottimizzazione tecnica del processo a membrane per ottenere un valore di COD < 500 mg/l.
- ❖ **PROBLEMA:** FOULING. Deve essere inibito.

**Proprietà chimico fisiche del OVWW:**

EC	COD	TPh	pH
6,37 mS/cm	55000 mg/l	350 mg/l	4,2

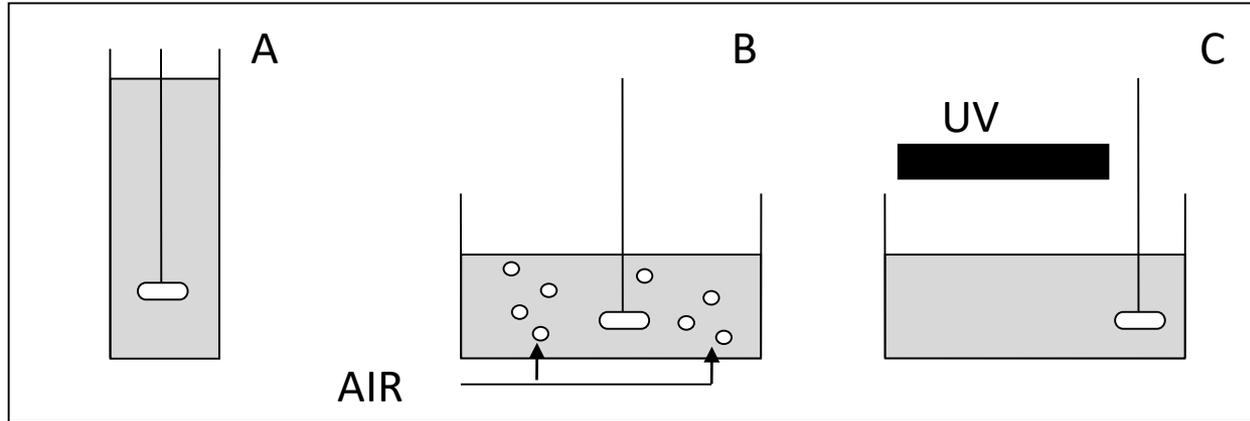
# Studi preliminari

---

**Usando la sola setacciatura a 300 micron, le membrane raggiungono condizioni di zero-flusso in ore, anche usando valori bassi di pressione operativa!**

**→ E' necessario pretrattare il refluo!**

# Pretrattamenti suggeriti



## COAGULAZIONE

Solfato di alluminio (AS)  
Idrossido di alluminio (AH)

## BIODIGESTIONE

Funghi (BIO)  
(BIO + AS)

## FOTOCATALISI

nano-TiO<sub>2</sub>  
dimensione 70nm (PC)

Pretrattamento	COD iniziale [mg/l]	Tempo operativo [h]	Recovery [%]	$\Delta$ COD [%]	$\Delta$ EC [%]
AS	55000	72	80.0	-52.7	+57.9
AH	55000	72	80.0	-56.5	+1.5
BIO	27000	168	90.0	-45.8	-
BIO+AS	27000	240	75.0	-67.0	-
PC	64000	24	95.0	-87.0	-

# Coagulazione

---

**Coagulante:**

**Solfato di alluminio  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$**

**Variabili:**

**Dosaggio [g/L] da 0 a 128 g/L**

**Mixing veloce [min] 1.5 e 3.0 min**

**Mixing lento [min] 20 min**

**Tempo di sedimentazione [days] 1, 3, 7 e 14 gg**

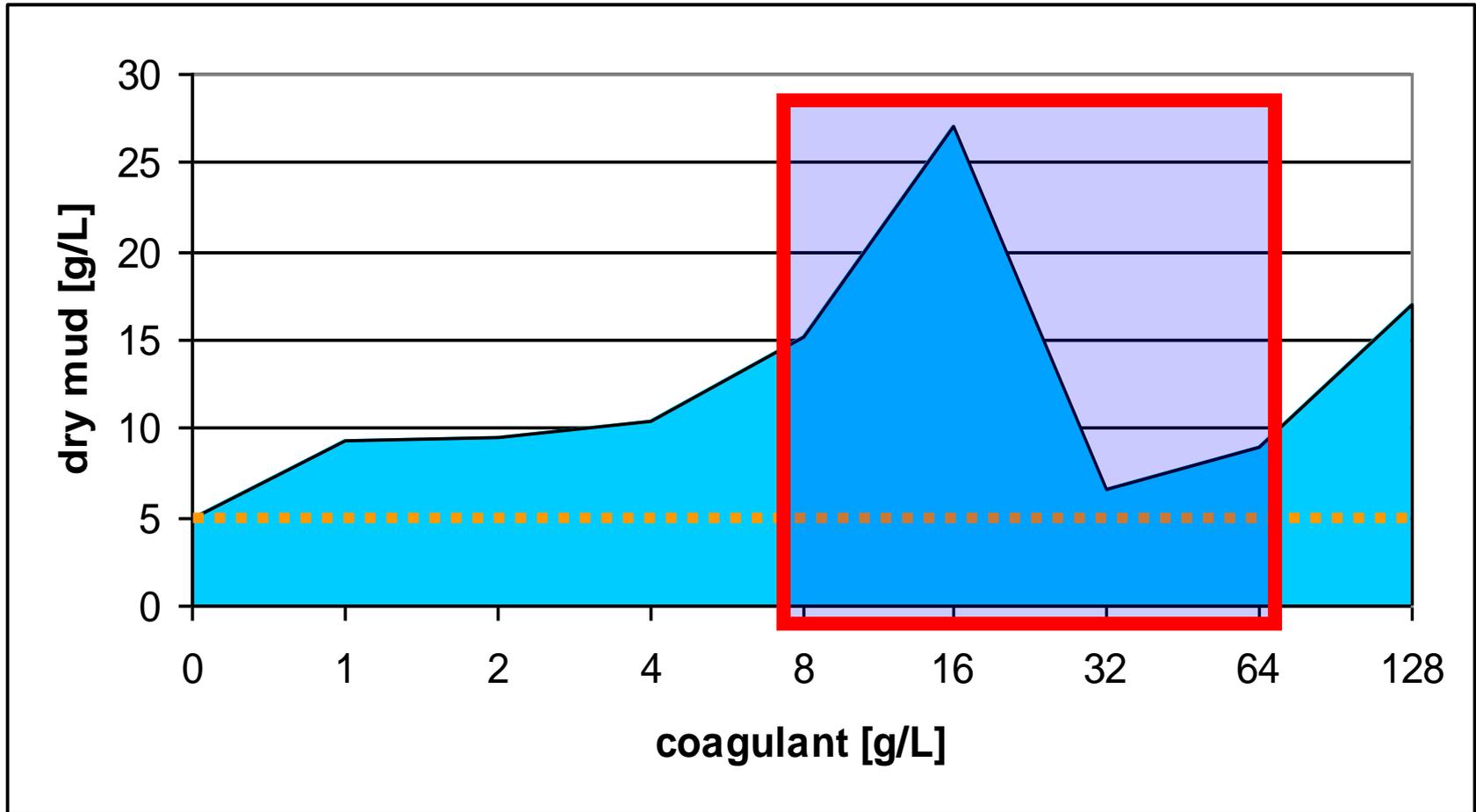


**Promuove formazione di fiocchi senza distruggere quelli**

**Dispersione omogenea e veloce del coagulante**

**Separazione dei fiocchi formati**

# Dosaggio del coagulante



MF

ID	Pre trattamento	R <sub>COD</sub> [%]	J <sub>th</sub> [l/hm <sup>2</sup> ]	TMP <sub>th</sub> [bar]	d <sub>P</sub> [nm]	v <sub>P</sub> [%]
OVWW Tal quale	AS	-	-	-	970.8	83.75
	AH	-	-	-	970.8	83.75
	BIO	-	-	-	879.4	84.14
	BIO+AS	-	-	-	1043.4	81.81
	PC	-	-	-	1043.4	81.81

**RELAZIONE TRA J<sub>th</sub>  
E PSD RELATIVO ALLA DIMENSIONE DEI PORI  
DELLA MEMBRANA v<sub>P</sub>**

MF Y = 50%	AS	23.7	4.25	2.5	3980.9	69.03
	BIO+AS	22.0	4.16	3.0	>6000.0	70.56
	PC	18.9	5.23	1.5	150.7	66.66
MF Y = 90%	AS	-	-	-	-	-
	BIO+AS	18.7	2.74	3.0	>6000.0	73.54
	PC	22.8	5.12	2.0	224.1	67.65

# UF

ID	Pre trattamento	$R_{COD}$	$J_{th}$	$TMP_{th}$	$d_p$	$v_p$
		[%]	[ $l/hm^2$ ]	[bar]	[ $\mu m$ ]	[%]
UF Y = 0%	AS	21.8	5.52	4.0	54.2	58.98
	BIO+AS	43.1	6.36	5.0	145.8	51.29
	PC	59.2	14.92	7.0	123.3	45.87
UF Y = 50%	AS	17.8	5.99	4.0	66.5	61.75
	BIO+AS	29.9	3.02	4.0	396.2	67.45
	PC	63.1	7.65	4.0	340.1	51.08
UF Y = 90%	AS	-	-	-	-	-
	BIO+AS	32.9	2.43	5.0	514.2	74.10
	PC	61.1	4.54	4.0	350.9	66.87

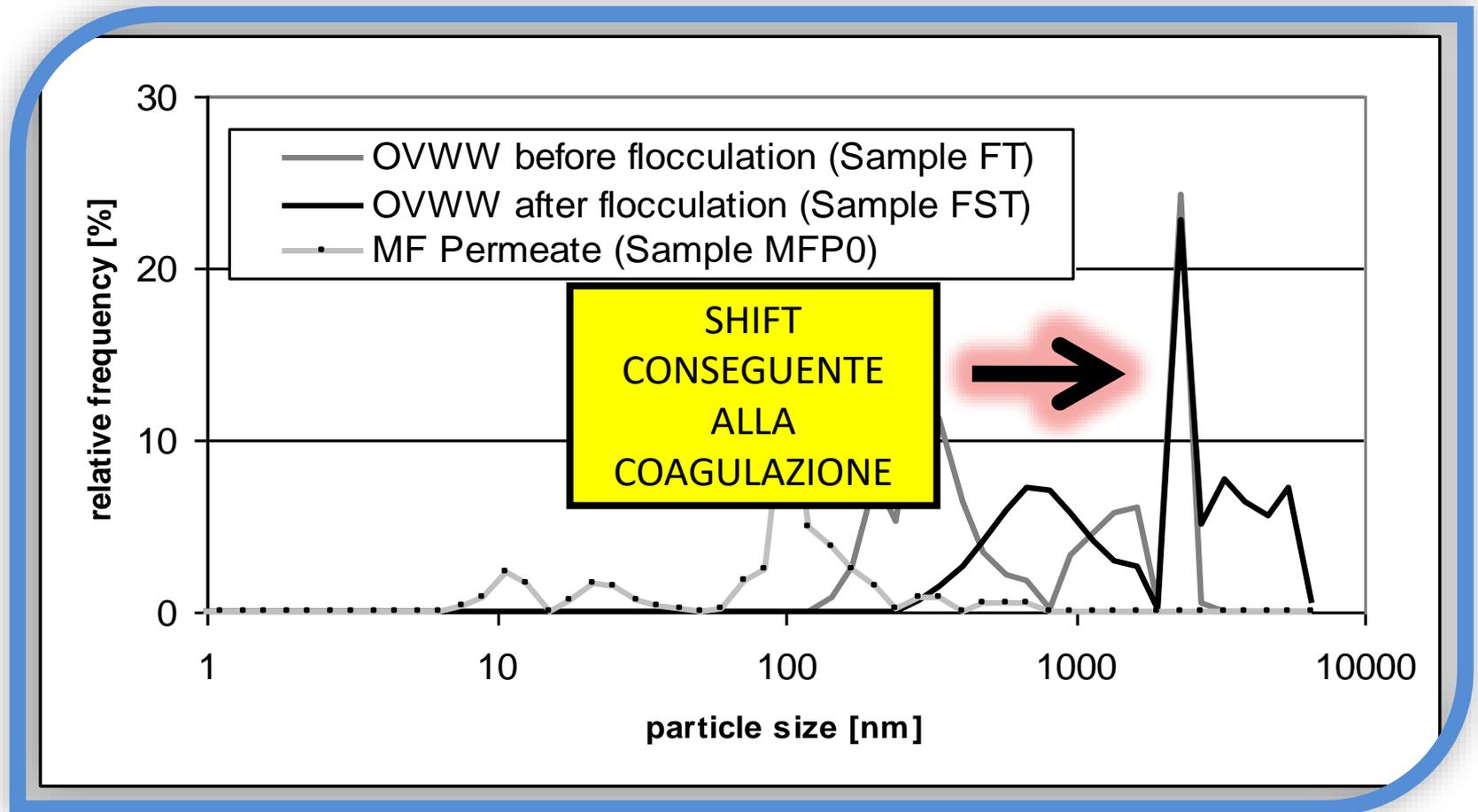
# NF

ID	Pre trattamento	$R_{COD}$	$J_{th}$	$P_{th}$	$d_P$	$v_P$
		[%]	[l/hm <sup>2</sup> ]	[bar]	[nm]	[%]
NF Y = 0%	AS	58.4	23.04	7.0	2.1	40.32
	BIO+AS	78.9	3.98	3.0	30.8	75.24
	PC	77.1	14.92	3.0	1.1	47.23
NF Y = 50%	AS	78.0	16.47	7.0	3.6	56.87
	BIO+AS	84.2	2.17	3.0	45.1	79.41
	PC	80.6	7.65	3.0	1.9	55.98
NF Y = 90%	AS	-	-	-	-	-
	BIO+AS	89.6	1.43	3.0	50.0	73.87
	PC	82.5	5.99	3.0	2.1	57.12

# RO

<b>ID</b>	<b>Pre trattamento</b>	<b>R<sub>COD</sub></b>	<b>J<sub>th</sub></b>	<b>P<sub>th</sub></b>	<b>d<sub>p</sub></b>	<b>v<sub>p</sub></b>
		<b>[%]</b>	<b>[l/hm<sup>2</sup>]</b>	<b>[bar]</b>	<b>[nm]</b>	<b>[%]</b>
RO Y = 0%	AS	95.0	13.49	13.0	-	-
	BIO+AS	77.3	1.64	3.0	-	-
	PC	89.1	9.20		-	-
RO Y = 50%	AS	96.1	10.29	13.0	-	-
	BIO+AS	81.0	2.49	4.0	-	-
	PC	88.4	8.99	3.5	-	-
RO Y = 90%	AS	-	-	-	-	-
	BIO+AS	81.2	1.92	3.0	-	-
	PC	85.1	7.56	2.5	-	-

# Shift del PSD dovuto alla coagulazione



# Design (1)

---

## **NON SI CONSIDERANO ASPETTI ECONOMICI!**

- 1. MF non è necessaria. I valori Jth della UF sono più elevati. Lo shift della PSD spinge la dimensione dei fiocchi verso la dimensione dei pori della MF!**
- 2. La coagulazione sembra essere il miglior pretrattamento per tutti i processi a membrana considerati, fino alla RO.**
- 3. Da un'analisi sulle reiezioni, la coagulazione seguita da UF, NF e RO possono raggiungere il target sulla COD. La necessità della RO qualifica la coagulazione come pretrattamento ottimale.**

PROCESSO	COD [g/l]
START	55,0
Coagulation	27,5
UF	22,0
NF	8,3
RO	0,4

# Design (2)

---

## **AREA DI MEMBRANA**

### **EQUAZIONI:**

$$\mathbf{OD1\% = 100 (1 - (Jb + a TMPb Tw) / Jb)}$$

$$\mathbf{ODN\% = (Nw - 1) Tw mw\%}$$

$$\mathbf{ODT\% = OD1\% + ODN\%}$$

**Tw: Tempo operativo del singolo ciclo**

**Nw: Numero di cicli prima della sostituzione del modulo a membrane**

# Design (3)

---

- 1. I valori di  $J_p$  sono stimati attraverso un software di simulazione del processo.**
- 2. Le aree di membrane sono stimate a partire dal valore di  $J_{th}$ , per il trattamento di 2 mc di refluo al 90% di recovery in 8 ore operative al giorno.**

PROCESSO	$J_p$ [lhbar/sqm]	Area membrana [m <sup>2</sup> ]
UF	2,32	775
NF	13,18	122
RO	8,73	166

# Considerazioni finali

---

**Per purificare 1458 litri di refluo in 8 ore sono necessarie 1063 metri quadri di membrana.**

**Se usate per 24 ore, la richiesta di area scende a 354 metri quadri.**

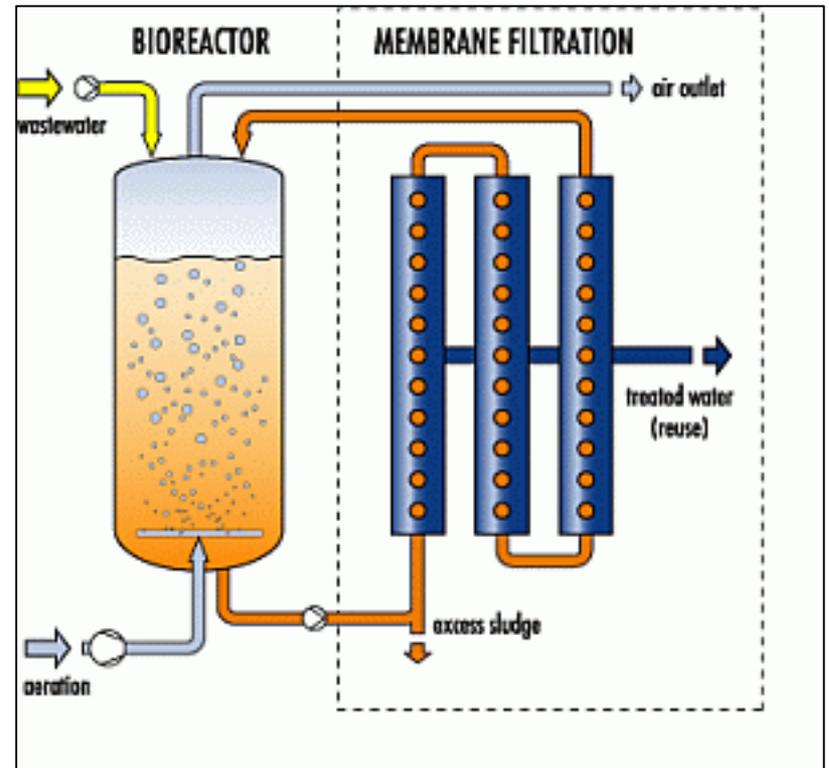
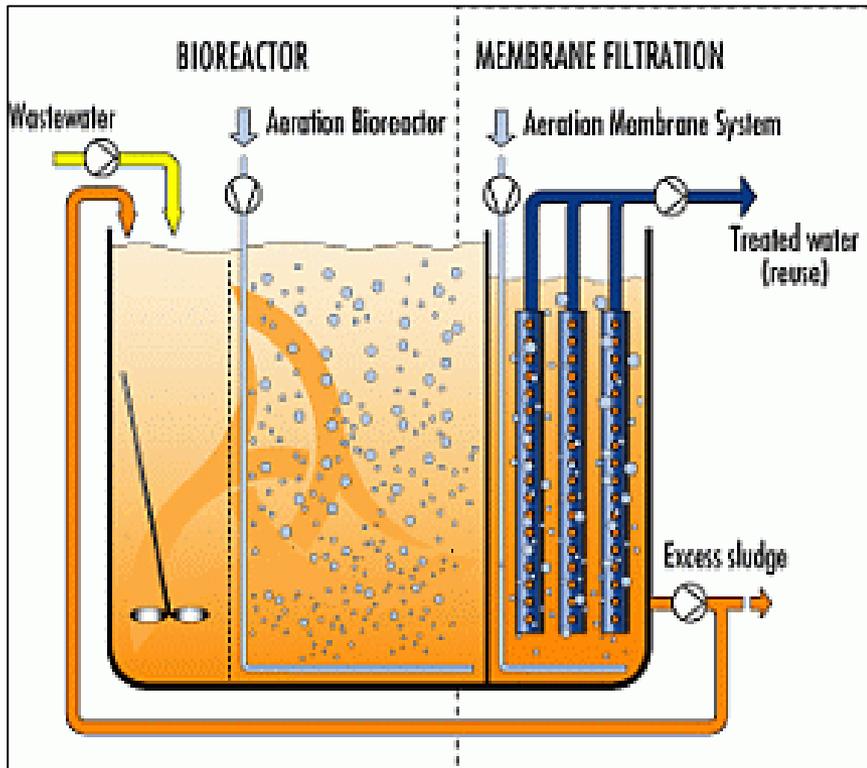
**Un modulo standard di tipo SW ha 32 metri quadri di superficie → sono richiesti 12 moduli (8 UF, 2NF, 2RO)**

**La vita utile del modulo è stimata pari a 5 anni. →  
L'ammortamento delle membrane costa ca. 1,1 €/h**

**Senza controllo sul fouling, I costi di investimento sulle membrane pari a 12000 €viene perso in giornata!  
(ca. 3500 €/h)**

# Case study III

## MEMBRANE BIOREACTOR (MBR)



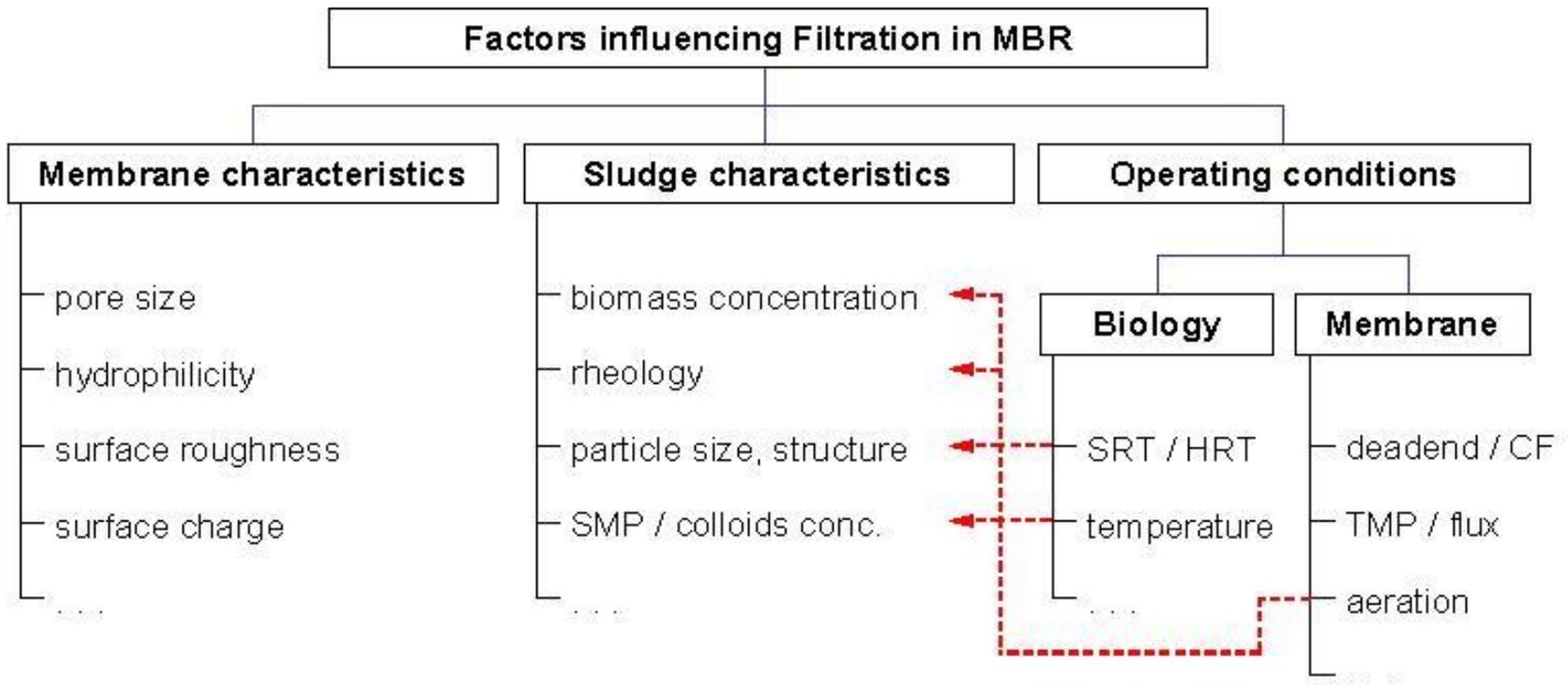
# Case study III

## MEMBRANE BIOREACTOR (MBR)

<b>Submerged MBR</b>	<b>Side-Stream MBR</b>
Aeration costs high (~90%) Very low liquid pumping costs (higher if suction pump is used ~28%) Lower flux (larger footprint) Less frequent cleaning required Lower operating costs Higher capital costs	Aeration costs low (~20%) High pumping costs (60-80%) Higher flux (smaller footprint) More frequent cleaning required Higher operating costs Lower capital costs

# Case study III

## MEMBRANE BIOREACTOR (MBR)



### STRATEGIE "ANTI-FOULING":

**Permeazione intermittente, Controlavaggio con permeato, Controlavaggio con aria, Reagenti chimici**

**Boundary flux**

# Case study III



Process parameter	Typical value	Comment
Sludge concentration	10 - 20 g MLSS <sub>2</sub> /l	Sometimes up to 30 g/l
Sludge load	0.05 - 0.25 g CZV/gMLSS.d	Comparable with conventional active sludge systems
Sludge age	30 - 90 days	Sludge load
Temperature	5 - 25 °C	Thermophilic applications also known
flux internal MBR	10 - 20 l/m <sup>2</sup> .h	
flux external MBR	30 - 40 l/m <sup>2</sup> .h	