

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**DISEÑO DE UNA ESTRATEGIA DE CONTROL AVANZADA
PARA UNA PLANTA DE TRATAMIENTOS DE AGUAS A
MEMBRANA MEDIANTE EL ANALISIS BOUNDARY FLUX.**

**ANALISI DEL BOUNDARY FLUX SU IMPIANTI DI
DEPURAZIONE REFLUI A MEMBRANE PER LO SVILUPPO DI
UN SISTEMA DI CONTROLLO.**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br Serrao M, Rosmery.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico.

Caracas, 2015.

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**DISEÑO DE UNA ESTRATEGIA DE CONTROL AVANZADA
PARA UNA PLANTA DE TRATAMIENTOS DE AGUAS A
MEMBRANA MEDIANTE EL ANALISIS BOUNDARY FLUX.**

**ANALISI DEL BOUNDARY FLUX SU IMPIANTI DI
DEPURAZIONE REFLUI A MEMBRANE PER LO SVILUPPO DI
UN SISTEMA DI CONTROLLO.**

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Luca Di Palma.
TUTOR ACADEMICO: Prof. Marco Stoller.
TUTOR ACADEMICO: Prof. Jaime Hernández.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br Serrao M, Rosmery.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico.

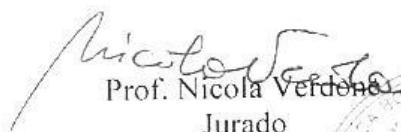
Caracas, 2015.

Roma, 23 de Marzo del 2015.


Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Rosmery Serrao M, titulado:

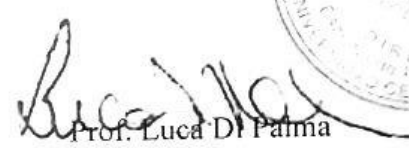
“Diseño de una estrategia de control avanzada para una planta de tratamientos de aguas a membrana mediante el análisis Boundary Flux”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.

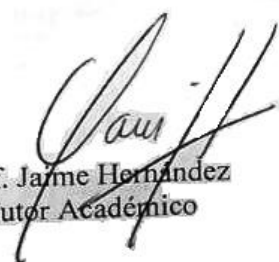

Prof. Nicola Verdonesi
Jurado


Prof. Paolo De Filippis
Jurado




Prof. Luca Di Palma
Tutor Académico


Prof. Marco Stoller
Tutor Académico


Prof. Jaime Hernández
Tutor Académico

Agradecimientos

In primera instancia agradezco a *mis padres*, que lo han sabido dar todo a lo largo de mi vida para que llegase a la materialización de este gran logro, y me han servido de guía y ejemplo para el buen desempeño de todo lo hecho hasta hoy día.

Debo dar gracias a la ilustre *Universidad Central de Venezuela* en especial a la *Escuela de Ingeniería Química* por permitirme todos estos años de aprendizaje y crecimiento personal, simplemente no hay palabra que exprese lo que significa para mí la casa que vence las sombras.

A una persona que deposito un voto de confianza en mí sin conocerme, mi estimado tutor académico, *Marco Stoller*, que bajo su tutela de conocimientos e ingenio me enseñó que bajo un gran trabajo de calidad existe el esfuerzo y que a pesar de las dificultades al final del al cabo terminan siendo una satisfacción y triunfo. Gracias por toda su paciencia y dedicación, sin duda alguna fue una gran elección.

A *Jaime Hernández*, mi tutor académico en la Escuela de Ingeniería Química U.C.V para quien pienso que las palabras no bastan para expresar la gratitud que te tengo por tu colaboración, solidaridad y apoyo en toda mi carrera universitaria, solo nos queda decir “lo logramos”.

A dos personas muy especiales de la Escuela de Ingeniería Química U.C.V, *Iraida Rojas* e *Leudith Figuera* por estar pendiente de todo, regañarme cuando lo necesitaba, brindarme su amistad y apoyo. Por siempre serán mis madres de la EIQ.

A los profesores de la escuela de Ingeniería Química U.C.V que de alguna manera colocaron su granito de arena para mi formación como ingeniero, tales como *María Rodríguez*, *Ali Lara*, *Luis García*, *José Sorrentino*, *Armando Vizcaya* y *Humberto Kum*.

A mi novio ***Gustavo Hernández*** por ser fuente de inspiración, darme lo mejor de sí, apoyarme en buenas y malas y por soportar mi mal humor en esos momentos de presión.

A esa gran familia que se formó en la EIQ, por representar una gran amistad y un gran apoyo: ***Edgardo Sorondo, Gerardo Sorondo, Marianela Hernandez, Eliana Hurtado, Solange Unda*** , gracias por brindarme su amistad.

A esos amigos que a pesar de la distancia que nos separa, su apoyo y amistad no tiene límites: ***Isabel Masini, Karina Romero, Moises Perez e Alan Aristimuño***.

A esa familia “Italiana” que se formó a raíz de una gran aventura que decidimos impartir juntos: ***Elizabeth Castaldi, Thamires Almeida, Brenda Barrios, David Hernandez, Raul Coello, Veronica Reyes y Katherine Andrade***.

Y por último a la ***Università di Roma “La Sapienza”*** por darme la oportunidad de realizar este intercambio académico y hacerme sentir como en casa.

Serrao, Rosmery.

DISEÑO DE UNA ESTRATEGIA DE CONTROL AVANZADA PARA UNA PLANTA DE TRATAMIENTOS DE AGUAS A MEMBRANA MENDIANTE EL ANALISIS BOUNDARY FLUX.

Tutores Académicos: Prof. Luca Di Palma. Prof. Marco Stoller. Universidad de Roma, La Sapienza, Italia. Tutor Académico: Prof. Jaime Hernández. Escuela de Ingeniería Química. Universidad Central de Venezuela. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2015, 152 p.

Palabras clave: Membranas, Ultrafiltración, Nanofiltración, Fouling, Pretratamientos, Aguas residuales, Flujo de Boundary.

Resumen: El siguiente trabajo especial de grado establece las bases teóricas y criterios operacionales para diseñar un sistema de control avanzado para la regulación del flujo de permeado y presión transmembránica de una planta de tratamientos de aguas a membrana. Para ello se diseñó una metodología basada en la investigación documental, que está organizada en el desarrollo de las siguientes fases, describir el proceso de pre-tratamiento adecuado de manera de disminuir la carga de partículas contaminantes que puede dar lugar al fouling en la membrana y el diseño un sistema de control adecuado para las condiciones operativas del proceso. Conocido el pre-tratamiento adecuado mediante pruebas experimentales y las variables de control se realizó un análisis boundary flux para el proceso de ultrafiltración y nanofiltración con el fin de garantizar las condiciones ideales del proceso, permitiendo establecer el sistema de control avanzado mediante la simulación dinámica y lograr visualizar las acciones empleadas en tiempo real para la regulación de las variables control ante la presencia del fouling en la membrana en el proceso de separación.

Serrao, Rosmery¹.

DISEÑO DE UNA ESTRATEGIA DE CONTROL AVANZADA PARA UNA PLANTA DE TRATAMIENTOS DE AGUAS A MEMBRANA MENDIANTE EL ANALISIS BOUNDARY FLUX.

Tutores Académicos: Prof. Luca Di Palma. Prof. Marco Stoller. Universidad de Roma, La Sapienza, Italia. Tutor Académico: Prof. Jaime Hernández. Escuela de Ingeniería Química. Universidad Central de Venezuela. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2015, 152 p.

¹Rosmeryserrao@gmail.com

Las tecnologías de separación con membranas han adquirido gran importancia gracias al amplio rango de aplicaciones que presentan, entre las que destaca su utilización en el tratamiento de aguas. Los procesos con membranas combinan por una parte una alta selectividad y por tanto elevada eficacia para convertir un efluente de depuración en un agua de alta calidad capaz de cumplir con los requisitos más exigentes de reutilización, con un conjunto de propiedades que facilitan su utilización a gran escala, como por ejemplo su estabilidad, la facilidad de operación y la modularidad.

Durante el proceso de separación se produce con el tiempo una disminución del flujo de permeado. Una de las causas de esta disminución es el ensuciamiento de la membrana (conocido en inglés bajo el término "fouling"): dicho fenómeno causa la acumulación y la deposición de las partículas sobre la superficie de la membrana, formando una capa de gel gradualmente menos permeable en la superficie de la misma.

Una manera de evitar este fenómeno es, sin duda, aplicar al agua residual un pre-tratamiento previo a la filtración a membrana de manera de disminuir la carga de partículas contaminantes que puede dar lugar al fouling. El problema es que a menudo el pre-tratamiento por sí solo no puede eliminar por completo este fenómeno, pero puede mejorar las condiciones operativas.

En consecuencia, un sistema de control adecuado para las condiciones operativas del proceso, el cual debe mantener las condiciones de funcionamiento por debajo del valor boundary flux permite el logro de este objetivo; una reducción significativa de los costos operativos, dado de una reducción controlada en el tiempo de la selectividad, sin sacrificar la productividad. La importancia del pretratamiento consiste en el hecho de ser capaz de aumentar el valor boundary flux, y por lo tanto la funcionalidad de la planta en condiciones controladas de sub-boundary.

El estudio de este trabajo especial de grado se ocupa de los efectos de diferentes pretratamientos (por ejemplo, la coagulación, electrocoagulación y / o fotocátalisis) aplicados a una muestra de agua de vegetación de la producción de aceite de oliva en condiciones sub boundary utilizando la planta piloto del laboratorio membranas del DICMA (Departamento de Ingeniería Química, Materiales y Medio Ambiente) en la Universidad de Roma "La Sapienza", con el objetivo final de optimizar el funcionamiento del proceso de tratamiento de estas aguas residuales y llevar esta información a un escalamiento de la planta.

Para lograr este objetivo se ha realizado la experimentación necesaria y la medición del boundary flux para la ultrafiltración y nanofiltración para el agua proveniente de los pretratamientos anteriormente mencionados. Sobre la base de la información experimental recogida se desarrolló un sistema de control avanzado que es capaz de considerar el valor actual del boundary flux y determinar la puesta a punto de la presión y el flujo de permeado, utilizando el modelo matemático desarrollado previamente por Stoller y Pulido (2014).

La validación de la metodología desarrollada se hizo a través de simulaciones computacionales, utilizando el simulador Hysys V8.0, desarrollado por Aspen Tech; para el desarrollo del modelo matemático del proceso y sistema de control se produjo una particular complejidad en la programación de la Unidad de Membrana personalizada, que permitió la integración del concepto de flujo de boundary en la simulación dinámica.

METODOLOGÍA

La metodología de este trabajo de investigación se estructuró en seis fases que involucran diversas actividades con el propósito de alcanzar cada uno de los objetivos específicos, y por consiguiente, el objetivo general. Se consideró las fases planteadas por las investigaciones de Espinasse (2002), Field y Pearce (2011) y Stoller y Pulido (2014).

A continuación se describe cada una de las fases de la investigación:

- ***Fase I: Describir el proceso de pre-tratamiento de agua de vegetación de la producción de aceite de oliva para la obtención de un agua con menos carga orgánica:*** se describieron las condiciones operacionales para los procesos de tamizado, coagulación-floculación, electrocoagulación y fotocátalisis heterogénea, así como la experimentación realizada.
- ***Fase II: Determinar el punto de boundary para el proceso de separación a membranas del agua pre-tratada de vegetación de la producción de aceite de oliva:*** En esta etapa mediante la prueba de ciclación de la presión propuesta por Espinasse (2002), se obtuvieron los valores de Boundary para el proceso de ultrafiltración y nanofiltración.
- ***Fase III: Programación de la unit custom de la membrana:*** se procedió a la programación del modelo matemático desarrollado por Stoller y Pulido (2014), haciendo uso de la hoja de cálculo del simulador AspenTech hysys V.8.
- ***Fase IV: Descripción y Simulación del proceso de separación a membranas:*** Durante esta fase se describieron las condiciones operacionales y mediante el uso del simulador se Hysys AspenTech V8.0. se realizó el estudio en estado estacionario para garantizar las especificaciones y eficiencia del proceso.
- ***Fase V: Diseñar la estrategia de control avanzado que se adapten al proceso:*** Se diseñó el sistema de control avanzado usando el simulador modo dinámico de Hysys AspenTech V8.0. sobre las variables de proceso presión transmembránica y flujo de permeado de la membrana (M-01), nivel de líquido y temperatura en el tanque (T-01).
- ***Fase VI: Evaluar el rendimiento del sistema de control avanzado para el proceso de separación a membrana:*** para evaluar el grado de eficiencia se realizó una prueba a flujo de permeado constante para observar la respuestas del sistema de control diseñado.

RESULTADOS

- **Fase I: Describir el proceso de pre-tratamiento de agua de vegetación de la producción de aceite de oliva para la obtención de un agua con menos carga orgánica:**

El agua de vegetación (OMWW) es el término que define las aguas residuales de la transformación de aceite de oliva. Están formadas por el agua contenida en la drupa, el agua usada en el lavado y las del proceso.

El agua de vegetación, luego de ser sometida al proceso de tamizado para eliminar las sustancias sólidas en suspensión, tiene que ser pre-tratada a través de los procesos de coagulación y fotocátalisis; electrocoagulación; electrocoagulación y fotocátalisis con el fin de separar y eliminar los sólidos en suspensión y por lo tanto reducir el COD (Chemical Oxygen Demand) y la turbidez del agua.

La acción combinada de los pretratamientos de electrocoagulación y fotocátalisis permitió una eliminación total del COD inicial igual a 48 %, y permitió la recuperación de 78,6% del volumen inicial de agua de la vegetación a tratar. Los resultados sobre el comportamiento de cada operación se resumen en la Tabla 1.

Proceso	COD [g/L]	Volumen a tratar [L]	Porcentaje de reducción del COD inicial [%]	Volumen recuperado entre volumen inicial [%]
OMWW _{tamizado}	46,62	41	-	-
OMWW _{Coagulación}	38,81	21	16,8	78,6
OMWW _{coag+fot(total)}	-	-	48	78,6
OMWW _{electrocoagulación}	35,52	20	17,41	100
OMWW _{Electrocoag+fot(total)}	-	10	70,1	100

Tabla 1. Resumen de los resultados experimentales obtenidos para el pre-tratamiento del agua de vegetación retirada en el año 2013 de la fábrica de San Antonio Rocca Massima.

- **Fase II: Determinar el punto de boundary para el proceso de separación a membranas del agua pre-tratada de vegetación de la producción de aceite de oliva:**

El proceso de modelado es importante para el desarrollo de un buen sistema de control, la presencia de los fenómenos de ensuciamiento hace complejo el diseño del proceso a membranas, es por eso que en esta tesis se propuso trabajar con el modelo "boundary flux" con el cual puede ser tratado el problema de las incrustaciones en la membrana. Este modelo se basa en la teoría de "threshold flux" descrito por Field y Pearce (2011), donde el flujo es una función de la presión transmembrana (TMP) y la permeabilidad (m) de la membrana, que se describe en la ecuación 1.

$$J = m TMP \quad (1)$$

Introduciendo el boundary flux en las ecuaciones propuestas por Field y Pearce (2011), se obtiene:

$$J_p(t) \leq J_b: \frac{dm}{dt} = -\alpha \quad (2)$$

$$J_p(t) < J_b: \frac{dm}{dt} = -\alpha - \beta (J_p(t) - J_b) \quad (3)$$

Donde:

J_p = flujo de permeado [l/h.m²]

J_b = boundary flux [l/h.m²]

α = reducción de la permeabilidad en régimen sub-boundary [L/h²m²bar].

β = comportamiento exponencial del sistema en régimen super-boundary [h⁻¹bar⁻¹].

Los valores de boundary flux se ven afectados significativamente por aquellos parámetros que afectan el "threshold flux", los cuales se muestra a continuación:

- ✓ Hidrodinámica
- ✓ Temperatura
- ✓ Propiedades de la membrana
- ✓ Características del agua a tratar

Stoller y Pulido (2014) introdujeron el ajuste de la curva (Ilustración 1) que se basa en la suposición de un parámetro clave (ecuación 4) que se puede considerar directamente proporcional a la presencia de partículas responsables de ensuciamiento de la membrana en el agua a tratar

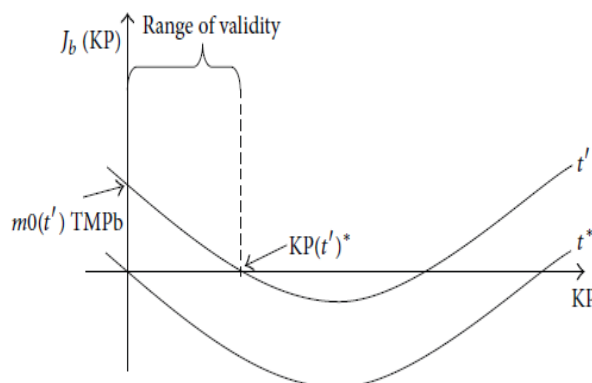


Ilustración 1. Curva de ajuste definida por Stoller y Pulido (2014).

$$J_{th}(KP) = J_{th}(KP^{RIF}) - B \ln\left(\frac{KP}{KP^{RIF}}\right) \quad (4)$$

donde KP es el valor del parámetro clave elegido y KP_{rif} es el valor de referencia determinado experimentalmente, y B es un parámetro de ajuste.

Ellos proponen una nueva curva para la obtención de valor de boundary flux, basada en la ecuación 1.

$$J_p = m(KP, t) TMP(KP) \quad (5)$$

donde m y TMP pueden ser aproximado por una función lineal.

$$m(KP, t) = m_0(t) - m_1(KP) \quad (6)$$

$$TMP(KP) = P - KP * RT = P - \rho_1 KP \quad (7)$$

donde m_1 y ρ_1 son parámetros de ajuste, m_0 es la permeabilidad del agua pura, P la presión de operación, R la constante universal de los gases y T la temperatura.

Sustituyendo las ecuaciones 6 y 7 en la ecuación 2 e integrando la nueva dependencia en la ecuación 6, se obtiene:

$$J_p(KP, t) = [w - \alpha t - m_1 KP] [P_b - \rho_1 KP] \quad (8)$$

donde w es la permeabilidad de agua pura medida al inicio de la operación. Se obtiene que el valor del flujo de permeado depende del valor del parámetro de clave y del tiempo transcurrido de acuerdo con la relación:

$$J_b(KP, t) = w P_b - \alpha t P_b - (w\rho_1 - \alpha \rho_1 t + m_1 P_b) * KP + w \rho_1 KP^2 \quad (9)$$

Como un método para determinar el valor del boundary flux, Stoller y Pulido (2014) sugieren el uso de la prueba de ciclación de la presión basada en la propuesta de Espinasse (2002).

Las pruebas experimentales se realizaron utilizando la planta piloto instalada en el laboratorio de membranas del DICMA (Departamento de Ingeniería Química, Materiales y Medio Ambiente) de la Universidad de Roma "La Sapienza". Se llevaron a cabo pruebas de ciclación de la presión en el proceso de ultrafiltración para el agua de vegetación proveniente del pre-tratamiento de coagulación y la fotocátalisis; electrocoagulación y electrocoagulación y fotocátalisis. A continuación se muestran los resultados de las tres pruebas en términos de reducción de la permeabilidad en régimen sub-boundary, boundary flux, presión transmembranica de boundary y porcentaje de reducción del COD inicial.

Proceso	α [L h ⁻² .m ⁻² .bar ⁻¹]	J _b [L h ⁻¹ m ⁻²]	TMP [bar]	Porcentaje de reducción del COD inicial [%]
OMWW _{coag+fot(total)}	0,0033	4,8836	7	15,8
OMWW _{electrocoagulacion}	0,0993	3,6406	4	59,6
OMWW _{Electrocoag+fot(total)}	0,7028	2,9521	4	44,0

Tabla 2. Resumen de los resultados experimentales obtenidos en la ultrafiltración del agua de vegetación proveniente de los pretratamientos aplicados.

En la tabla 2, se muestran los valores de la reducción de la permeabilidad en régimen sub-boundary correspondiente a cada nivel de presión examinado, calculado mediante la aplicación de la ecuación 10.

$$-\alpha = \frac{J_{p_{in}} - J_{p_{fin}}}{TMP(t_2 - t_1)} \quad (10)$$

Donde t_2-t_1 es el intervalo de tiempo donde la presión se mantiene constante.

Se observa que la tasa de disminución de la permeabilidad correspondiente a las muestras de agua de vegetación donde el pretratamiento principal era electrocoagulación son mayores que la obtenida para el agua de vegetación de los procesos de coagulación y fotocatalisis. Esto es debido a la cantidad de sólidos en suspensión presentes en el agua de vegetación después del proceso de electrocoagulación. Al tener una mayor cantidad de sólidos en suspensión, el transporte de partículas a la membrana aumenta en la superficie y la capa de polarización se vuelve más compacta, provocando una mayor resistencia hidráulica al flujo y como resultado una mayor velocidad de disminución de la permeabilidad en la membrana.

Se llevó a cabo una prueba de ciclos de presión para el proceso de nanofiltración para el permeado proveniente de la ultrafiltración. Se obtuvo un valor de boundary flux igual a 31,2 L h⁻¹ m⁻² correspondiente a una presión transmembránica de boundary de 9 bar, y reducción de la permeabilidad en régimen sub-boundary igual a 0,0011952 L h⁻².m⁻².bar⁻¹ con porcentaje de reducción del COD inicial igual a 34,3%.

Fase III: Programación de la unit custom de la membrana:

El modelo implementado en la programación de la hoja de cálculo del simulador AspenTech hysys V.8. es el boundary flux, con el que se obtuvieron resultados aceptables, ya que el modelo estima correctamente el valor de la flujo de permeado, a pesar de la complejidad introducida por el ensuciamiento de la membrana en el sistema estudiado. A Partir de este modelo se puede pensar en el desarrollo de un sistema de control fiable para este tipo de operación industrial, optimizando el flujo de permeado, minimizando los costos de energía y garantizando la seguridad de la planta.

El usuario debe inserir los valores obtenidos en las pruebas experimentales, tales como: la permeabilidad inicial de agua pura, ajuste de los parámetros de permeabilidad de la membrana ($J_p(t)$ vs TMP para diferentes valores de COD), ajuste de los parámetros de presión osmótica ($J_p(t)$ vs TMP para diferentes valores de COD), presión transmembránica de boundary, reducción de la permeabilidad en régimen sub-boundary, comportamiento exponencial del sistema en régimen super-boundary, ajuste de los parámetros de la permeabilidad (COD vs. TMP), como input a la hoja de cálculo, que luego calcula las condiciones de funcionamiento sobre la base de las ecuaciones en la fase II.

Fase IV: Descripción y Simulación del proceso de separación a membranas:

En esta fase se tratará de una breve descripción de la planta a membrana simulada en el simulador AspenTech hysys V.8. Se eligió seguir el desarrollo del diseño de una planta de membrana para la purificación de la vegetación de los procesos de pre-tratamiento de la coagulación y la fotocátalisis de acuerdo a los resultados obtenidos en la fase II.

La planta a membrana, opera por lotes, y está destinada a satisfacer la necesidad del control de la formación de incrustaciones en la superficie y la seguridad del proceso a membrana. Se divide en tres secciones: una sección de alimentación y presurización, una de filtración y una de termorregulación, representados en la ilustración 2.

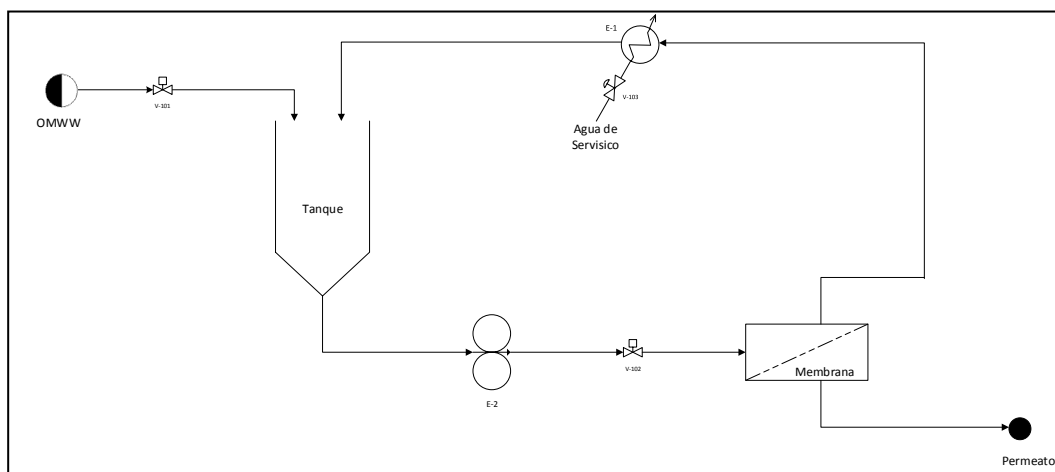


Ilustración 2. Representación de la planta de tratamientos de aguas residuales a membrana a diseñar.

La sección de alimentación está equipada con un tanque de una capacidad de 300 litros, que puede ser servido mediante una bomba centrífuga multietapa. La sección de filtración es el corazón del sistema. Este último está equipado con un housing que contiene el módulo a membrana el cual es intercambiable y puede ser equipado con diferentes tipos de membranas para los distintos procesos a estudiar. La sección de control de termorregulación está equipada con un cooler con el cual es posible mantener la temperatura de la corriente procesada.

Como primer paso se definió el modelo termodinámico y los fluidos presentes en el proceso, ingresando como fluido principal el agua pura y programando como fluido secundario el orgánico, este último con propiedades similares al agua, de esta manera fue posible especificar el valor de COD en la simulación. Teniendo en cuenta los fluidos de trabajo se definió como modelo termodinámico el modelo UNICUAC-ideal.

El siguiente paso fue seguir la simulación en estado estacionario para el diseño de las diferentes secciones del proceso. El software AspenTech hysys V.8 contiene una biblioteca de componentes predefinidos, que está representado por un conjunto de ecuaciones, que se combinan para simular el comportamiento real. El usuario debe introducir una serie de datos como input para el programa, que luego calcula las condiciones de funcionamiento de un elemento dado.

Fase V: Diseñar la estrategia de control avanzado que se adapte al proceso:

La ultrafiltración y nanofiltración son procesos industriales complejos, debido a su dinámica, al ensuciamiento de la membrana y la consiguiente no linealidad del sistema. Esto hace que sea necesaria la aplicación de sistemas de control. Como se ha descrito anteriormente se ha optado por utilizar las técnicas de control clásicas extendidas al modelo de “boundary flux”.

Las variables de control en el sistema son: la presión transmembránica (bar) y el flujo de másico de permeado (Kg / h), mientras que la variable manipulada por el controlador en ambos casos es la energía suministrada a la bomba centrífuga multietapa. Otras variables controladas son la temperatura del tanque, que está controlado por el flujo del fluido de servicio en el intercambiador de calor (cooler); el flujo de masa de la corriente de alimentación de la membrana (kg / h), que es controlado a través de la manipulación de la apertura de la válvula a la salida de una bomba centrífuga multietapa y el nivel de líquido en el tanque, controlada a través de la acción de un controlador encendido apagado. Cabe señalar que el sistema tiene limitaciones físicas y no es posible llegar a cualquier punto de operación. Para controlar este sistema fue elegido el simulador AspenTech hysys V.8 que ofrece una variedad de controladores y operaciones lógicas con las que se pueden diseñar las estrategias de control.

Sobre la base de los valores experimentales obtenidos en las pruebas de ciclación de la presión para la ultrafiltración y nanofiltración, se realizaron las simulaciones pertinentes en condiciones dinámicas en el simulador AspenTech hysys V.8 y se definieron las 6 estrategias de control para el proceso.

Identificación (PI&D)	Variable Controlada	Tipo de control	Acción del control	Valore Mínimo y máximo
LC-101	Nivel del líquido en el tanque.	PI	Inversa	8-80 [%]
LC-102	Nivel del líquido en el tanque.	ON/OFF	Inversa	8-80 [%]
FC-101	flujo de masa de la corriente de alimentación de la membrana	PI	Inversa	0-1000 [kg/h]
TC-101	Temperatura	PID	Directa	14-20 [°C]
PC-101	TMP	PI		0-32 [bar]
FC-102	Flujo másico de permeado	PI	Selector de baja (BS-101)	0-600 [kg/h]

Tabla 3. Tipos de controlador a usar en la en la planta de tratamientos de aguas residuales a membrana.

La gran versatilidad del simulador AspenTech hysys V.8, es la capacidad de entonar los controladores a través de la técnica auto-tuning mediante el criterio de ziegler-nichols. El modo de operación en flujo de permeado constante proporciona un control de la variable a través de la manipulación de la potencia de la bomba centrífuga multietapa: como se observó durante las pruebas experimentales llevadas a cabo, dicho flujo disminuye con el aumento del tiempo de operación, debido a la formación del fouling en la membrana, para contrarrestar este fenómeno físico se debe generar un aumento de la TMP del sistema. Existen valores límite de LA TMP para la ultrafiltración y nanofiltración cuya superación conduce a problemas técnicos en la membrana y la seguridad de planta. Para este fin se propone la aplicación de un bloque de bajo selector donde están conectados al controlador PI de flujo de permeado y presión y la alarma programada con los límites de TMP para los procesos de ultrafiltración y nanofiltración (Ver ilustración 3).

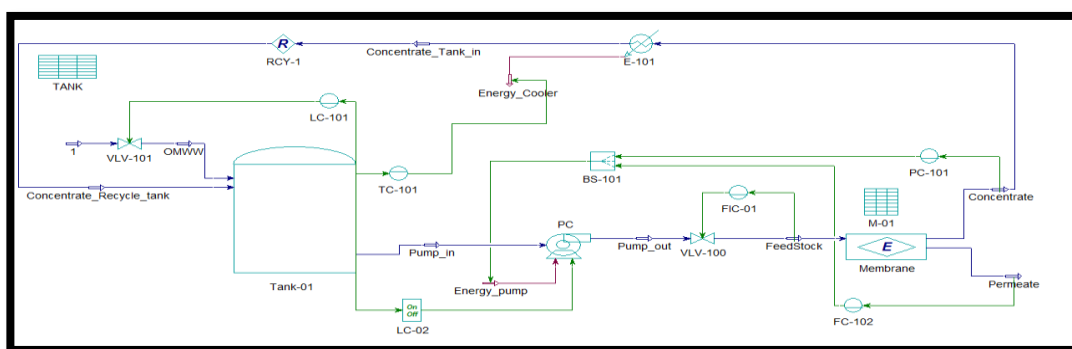


Ilustración 3. Representación de la simulación del proceso en HYSYS®.

Fase VI: Evaluar el rendimiento del sistema de control avanzado para el proceso de separación a membrana:

La evaluación realizada sobre las estrategias de control consta de observar el rendimiento de los siguientes parámetros de control como variable de proceso (VP), setpoint (Sp) y variable manipulada (%Op). En relación al flujo de permeado en el proceso de ultrafiltración, se observa (ver ilustración 4), como el comportamiento de la variable de la manipulada (energy_pump) fluctúa hasta ajustar la variable de proceso, el flujo de permeado se estabilice en el setpoint indicado en poco tiempo, esto es indicador que los parámetros de control ajustado con la técnica de auto-tuning mediante el criterio de ziegler-nichols es acertado y demuestra el grado de confiabilidad de su algoritmo.

Cuando hay un error entre la medición y el valor de referencia, el controlador PI genera un cambio en el OP fin la existencia del error. Este controlador actúa sobre la potencia de la bomba, aumentando o disminuyendo el valor del sistema de TMP.

Dado que este sistema ha funcionado correctamente para la ultrafiltración, las mismas pruebas se llevaron a cabo en el sistema de control para la nanofiltración. Sí han obtenido respuestas muy similares. Como hemos dicho antes, debemos tener en cuenta que la nanofiltración se lleva a cabo a una presión más alta y por lo tanto el poder de la bomba centrífuga multietapa está generando mayor por lo tanto más ruido en el valle de las variables controladas

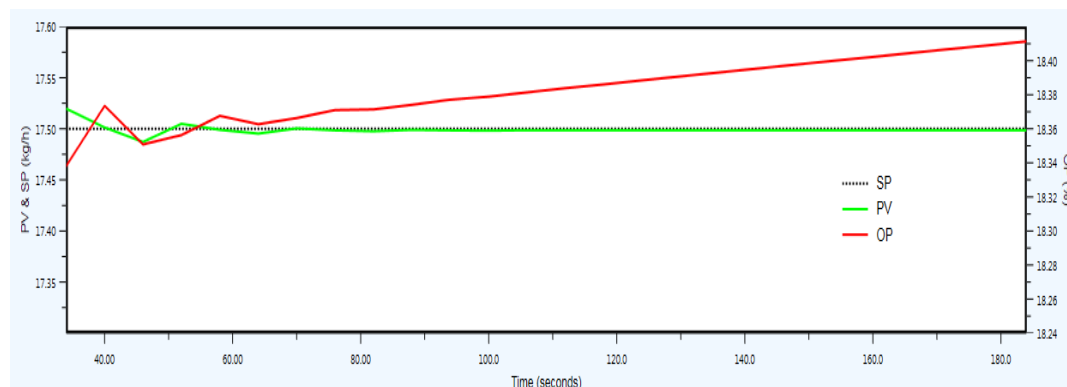


Ilustración 4. Respuesta del sistema de control para la variable de proceso: flujo másico de permeado.

CONCLUSIONES

El trabajo especial de grado presentado ha estudiado el efecto sobre el boundary flux de procesos de pretratamiento de coagulación y fotocátalisis, electrocoagulación y electrocoagulación y fotocátalisis para el desarrollo de un sistema de control avanzado.

La implementación del proceso combinado de coagulación y fotocátalisis ha llevado a una reducción en la formación de fouling en comparación con los procesos de electrocoagulación o en combinación con la fotocátalisis, con un aumento significativo en el valor del boundary flux.

Los procesos de filtración a membrana en general trabajan de manera discontinua, especialmente en el caso de tratamiento de aguas residuales, y esto hace que el control del proceso sea más complejo. Como regla se utilizan controladores PI, que funciona bien para este tipo de sistema, llevando a cabo la acción de control sobre los parámetros principales para ser controladas las variables del proceso: TMP y flujo de permeado. Al fijar uno de los dos variables del proceso la gestión de la planta se mantiene constante, hasta la aparición de fouling. En este caso, estos controladores tenderían a recuperar la pérdida de productividad llevando el proceso a las condiciones operativas más estrictas.

Esta situación se puede controlar de manera más eficiente a través de la utilización de los sistemas de control avanzado que se basa en el modelo del boundary flux, como se propuso en este trabajo especial de grado. Los resultados obtenidos durante la parte experimental fueron utilizados como datos de entrada al modelo de simulación en la plataforma de Hysys. Posteriormente, el enfoque de control ha sido validado y los resultados obtenidos fueron muy satisfactorios, ya que los controladores se estabilizan rápidamente cuando se opera en condiciones sub-boundary y super-boundary. Los datos recogidos describen adecuadamente el proceso de tratamiento para el agua de vegetación mediante los procesos de coagulación, fotocátalisis, ultrafiltración y nanofiltración en su conjunto, permitieron construir un modelo del proceso basado en el concepto del boundary flux y finalmente validar el enfoque del sistema de control avanzado del proceso por el uso de un software de simulación. Toda esta información puede ser el punto de partida de un escalamiento del proceso a nivel industrial.

Serrao, Rosmery.

**ANALISI DEL BOUNDARY FLUX SU IMPIANTI DI DEPURAZIONE REFLUI
A MEMBRANE PER LO SVILUPPO DI UN SISTEMA DI CONTROLLO.**

Relatore: Prof. Luca Di Palma. Corelatore: Prof. Marco Stoller. Università di Roma, La Sapienza, Italia. Relatore: Prof. Jaime Hernández. Dipartimento di Ingegneria Chimica. Universidad Central de Venezuela. Tesi. Caracas, U.C.V. Facoltà di Ingegneria. Dipartimento di Ingegneria Chimica. Año 2015, 152 p.

Parole chiavi: Membrana, Ultrafiltrazione, Nanofiltrazione, Fouling, pretrattamenti, acque reflue, boundary flux.

Riassunto: L'attenzione verso i processi a membrana come tecnologia per l'ambiente e in specifico per la depurazione delle acque reflue è sensibilmente aumentata negli ultimi anni. Il principale limite operativo di questa tecnologia è lo sporcamento della membrana (noto in inglese con il termine di “fouling”); il fenomeno causa l'accumulo e la deposizione delle particelle sulla superficie della membrana stessa, formando uno strato man mano sempre meno permeabile. Un eccessivo sporcamento della membrana provoca una diminuzione della sua produttività netta, un abbassamento della sua vita di esercizio ed un conseguente aumento nei costi di gestione dell'impianto di trattamento, dovuto ai costi legati alla manutenzione o alla sostituzione del modulo. Il tema principale di questo lavoro di tesi è la messa a punto di una adeguata soluzione impiantistica che consente di limitare la formazione del fouling sulla membrana.

Índice

Agradecimientos	iii
Resumen	v
Riassunto	xvi
Índice	xvii
Índice de figuras	xviii
Índice de tablas	xxi
Introduzione	23
Capítulo 1. L’acqua di vegetazione delle olive.	25
1.1 Caratteristica delle acque di vegetazione	25
1.2 Impatto ambientale delle acque di vegetazione	26
1.2.1 Effetti sulle proprietà fisiche del suolo	27
1.2.2 Effetti sulle proprietà chimiche del suolo	28
1.2.3 Effetti sulle proprietà biologiche del suolo	28
1.2.4 Effetti su l’acqua	29
1.3 Trattamento delle acque di vegetazione	29
Capítulo 2. Pretrattamento proposto per lo smaltimento dell’acqua di vegetazione.	32
2.1. Trattamenti per la rimozione delle materie in sospensione	33
2.1.1 Setacciatura	34
2.1.1.1 Fondamento teorico	34
2.1.1.2 Attrezzature e Procedure	35
2.1.1.3 Risultati	35
2.1.2 Coagulazione	35
2.1.2.1 Fondamento teorico	35
2.1.2.2 Attrezzature e Procedure	37
2.1.2.3 Risultati	39
2.2 <i>Processi elettrochimici</i>	39
2.2.1 Elettrocoagulazione	40
2.2.1.1 Fondamento teorico	40

2.2.1.2 Attrezzature e Procedure.....	42
2.2.1.3 Risultati	44
2.3 Processi di ossidazione avanzata.....	44
2.3.1 Fotocatalisi Eterogenea	45
2.3.1.1 Fondamento teorico	45
2.3.1.1.1 Parametri che influenzano il processo di fotocatalisi con TiO ₂ ...	47
2.3.1.2 Attrezzature e Procedure.....	49
2.3.1.3 Risultati	50
Capitolo 3. I Processi a Membrana.	53
3.1 Fondamenti dei Processi a separazione a membrana.	53
3.1.1 Le Membrane.....	53
3.1.2 Caratteristiche delle membrane	57
3.1.3 Classificazione delle membrane	58
3.1.4 Moduli a Membrana	59
3.1.4.1 Ad avvolgimento a spirale (o spiral wound)	59
3.1.4.2 A moduli piani (o plate and frame)	60
3.1.4.3 A fibre cave (o hollow fine fiber).....	61
3.1.4.4 A moduli tubolari (o tubular)	62
3.1.5 Tipi di Filtrazione.....	64
3.1.5.1 Flusso tangenziale (cross flow)	64
3.1.5.2 Flusso ortogonale (dead end o a fondo cieco a flusso totale)	64
3.1.6 Parametri di processo	65
3.1.6.1 Flusso di permeato	65
3.1.6.2 Conversione.....	65
3.1.6.3 Ritenzione	66
3.1.6.4 Molecular Weight Cut-Off.....	67
3.1.6.5 Pressione osmotica	67
3.1.6.6 Pressione di transmembrana (Transmembrane Pressure)	70
3.1.6.7 Permeabilità.....	71
3.1.7 Vantaggi e svantaggi dei Processi a Membrana	71
3.2 Fenomeni di trasporto nelle membrane	72

3.2.1 Forze motrici.....	72
3.2.2 Trasporto attraverso le membrane.....	73
3.2.2.1 Membrane porose	74
3.2.2.2 Membrane non porose	75
3.2.2.2.1 Modello di soluzione-diffusione.....	76
3.2.3 Il Fouling	77
3.2.3.1 Fasi del fouling	78
3.2.3.2 Cause e meccanismi di fouling.....	79
3.2.3.3 Controllo del fouling.....	80
3.2.3.3.1 Strategie operative.....	81
3.2.3.3.2 Strategie di progettazione	82
3.3 Metodi di pulizia delle membrane	83
3.4 Processi a gradiente di pressione.....	84
3.4.1 Microfiltrazione	84
3.4.2 Ultrafiltrazione.....	85
3.4.3 Nanofiltrazione	86
3.4.4 Osmosi inversa.....	86
Capitolo 4. Stato dell'arte Modello UF e NF.	89
4.1 Modelli.....	89
4.2 Modelli matematici di ultrafiltrazione e nanofiltrazione	89
4.2.1 Modello delle Resistenze in serie	89
4.2.2 Polarizzazione per concentrazione.....	90
4.2.3 Flusso Critico e di threshold	92
Capitolo 5. L'impianto pilota.	98
5.1 Generalità dell'impianto pilota.....	98
5.2 Moduli a Membrana	102
Capitolo 6. Boundary Flux.	103
6.1 Prove di pressure cycling.....	106
6.1.1 Fondamento teorico.....	106
6.2 Prove a pressione costante	108
6.3 Prove a Flusso di Permeato costante	110

6.4 Misura del flusso di boundary	111
6.4.1 Ultrafiltrazione	111
6.4.1.1 Prove di pressure cycling	111
6.4.1.1.1 Attrezzature e Procedure.....	111
6.4.1.1.2 Risultati.....	112
6.4.1.1.2.1 Tasso di riduzione della permeabilità nel regime sub-boundary	112
6.4.1.1.2.2 Flusso di boundary	115
6.4.1.1.2.3 Tasso di riduzione della permeabilità nel regime super-boundary	117
6.4.1.1.2.4 COD	119
6.4.1.2 Prove a pressione costante	120
6.4.1.2.1 Attrezzature e Procedure.....	120
6.4.1.2.2 Risultati.....	120
6.4.1.2.2.1 Flusso di permeato e permeabilità	120
6.4.1.2.2.2 Tasso di riduzione della permeabilità nel regime sub-boundary	122
6.4.1.2.2.3 Flusso di boundary	123
6.4.1.2.2.4 Tasso di riduzione della permeabilità nel regime super-boundary	123
6.4.1.2.2.5 COD	124
6.4.1.3 Prove a flusso di permeato costante.....	124
6.4.1.3.1 Attrezzature e Procedure.....	125
6.4.1.3.2 Risultati.....	126
6.4.1.3.2.1 Pressione Trasmembranica e Permeabilità.....	126
6.4.1.3.2.2 Volume di Permeato	127
6.4.1.3.2.3 COD	127
6.4.2 Nanofiltrazione	127
6.4.2.1 Prove di pressure cycling	127
6.4.2.1.1 Attrezzature e Procedure.....	128
6.4.2.1.2 Risultati.....	128
6.4.2.1.2.1 Tasso di riduzione della permeabilità nel regime sub-boundary	129
6.4.2.1.2.2 Flusso di boundary	130
6.4.2.1.2.3 Tasso di riduzione della permeabilità nel regime super-boundary	131

6.4.2.1.2.4 COD	131
6.4.2.2 Prove a pressione costante	131
6.4.2.2.1 Attrezzature e Procedure.....	132
6.4.2.2.2 Risultati.....	132
6.4.2.2.2.1 Flusso di permeato e permeabilità	132
6.4.2.2.2.2 Tasso di riduzione della permeabilità nel regime sub-boundary	133
6.4.2.2.2.3 COD	134
6.4.2.3 Prove a flusso di permeato costante.....	134
6.4.2.3.1 Attrezzature e Procedure.....	135
6.4.2.3.2 Risultati.....	135
6.4.2.3.2.1 Pressione Trasmembranica e Permeabilità.....	136
6.4.2.3.2.2 Volume di Permeato	137
6.4.1.3.2.3 COD	137
Capitolo 7. Progettazione dell'impianto a Membrana.....	138
7.1 Schema dell'impianto a membrana	138
7.2 Aspen Hysys.....	139
7.2.1 Sezione di alimentazione e pressurizzazione.....	140
7.2.1.1 Serbatoio	140
7.2.1.2 Pompa centrifuga multistadio.....	141
7.2.2 Sezione di filtrazione.....	142
7.2.3 Sezione di termoregolazione.....	144
Capitolo 8. Controllo dell'UF e NF.	147
8.1 Controllo	147
8.2 Controllori PID.....	148
8.2.1 Azione proporzionale	150
8.2.2 Azione integrale	152
8.2.3 Azione derivativa	154
Capitolo 9. Controllo dell'impianto a Membrana.	156
9.1 Impianto a membrana a pressione transmembranica costante	157
9.1.1 Serbatoio.....	159
9.1.1.1 Low Level	159
9.1.1.2 High Level.....	160

9.1.1.3 Temperatura	160
9.1.2 Portata di alimentazione alla membrana	161
9.1.3 Pressione Transmembranica	163
9.2 Impianto a membrana a flusso di permeato costante.....	165
Suggerimenti per futuri studi.	168
Conclusioni	170
Bibliografia	172

Índice de figuras

Figura 2.1. Recipiente agitado utilizado per il trattamento di Coagulazione.	38
Figura 2.2. Separazione spontanea dell'acqua di vegetazione in due fasi al termine del trattamento di coagulazione.	39
Figura 2.3. Processi elettrochimici.	40
Figura 2.4. Schema dei processi che si verificano in una cella di elettrocoagulazione.	41
Figura 2.5. Classificazione dei Processi di Ossidazione Avanzata.	45
Figura 2.6. Illustrazione del processo della fotocatalisi eterogenea in una particella di TiO ₂	46
Figura 2.7. Installazione sperimentale del sistema fotocatalitico.	49
Figura 2.8. Percentuali di degradazione ottenuti nel trattamento fotocatalitico per l'acqua proveniente dal processo di coagulazione.	51
Figura 2.9. Percentuali di degradazione ottenuti nel trattamento fotocatalitico per l'acqua proveniente dal processo di elettrocoagulazione.	51
Figura 3.1. Principio di funzionamento dei processi di separazione a membrana. ...	55
Figura 3.2. Livelli di separazione negli processi a membrana per gradiente di pressione.	55
Figura 3.3. Confronto del campo d'impiego dei fenomeni di separazione attraverso le membrane con quelli convenzionali.	57
Figura 3.4. Struttura di un modulo con avvolgimento a spirale.	60
Figura 3.5. Struttura di un modulo piane.	61
Figura 3.6. Struttura di un modulo a fibra cave.	61
Figura 3.7. Struttura di un modulo tubolari.	62
Figura 3.8. Schema a cross flow.	64
Figura 3.9. Schema dead-end.	65
Figura 3.10. Effetti della pressione osmotica sul livello di due setti contenenti soluzioni a	68
Figura 3.11. Andamento dle flusso di permeato in funzione dell'aumento pressione	70
Figura 3.12. Morfologie dei pori in una membrana porosa.	74
Figura 4.1. Contributo dei fenomeni di sporramento e della polarizzazione per concentrazione alla riduzione del flusso nel tempo.	90
Figura 4.2. Profilo di concentrazione adiacente alla superficie di una membrana.	91
Figura 4.3. Le forme di flusso critico originariamente definiti da Field et al(1995). 94	
Figura 5.1. Impianto pilota utilizzato per le prove sperimentali.	98
Figura 5.2. Schema strumentato dell'impianto pilota utilizzato per le prove sperimentali.	101
Figura 5.3. Sezione di filtrazione equipaggiata con una membrana polimerica a spirale avvolta.	102
Figura 6.1. Curva di fitting definiti da Stoller e Pulido et al. (2014).	104

Figura 6.2. Prova di “pressure cycling” per la determinazione del flusso critico definiti da Espinasse et al. (2002)..... 106

Figura 6.3. Valori della velocità di calo della permeabilità corrispondenti a ciascun livello di pressione esaminato e relativi ai dati della prova di pressure cycling per l’acqua di vegetazione proveniente dei processi di coagulazione e fotocatalisi. 115

Figura 6.4. Valori della velocità di calo della permeabilità corrispondenti a ciascun livello di pressione esaminato e relativi ai dati della prova di pressure cycling per l’acqua di vegetazione proveniente dal processo di elettrocoagulazione. 116

Figura 6.5. Valori della velocità di calo della permeabilità corrispondenti a ciascun livello di pressione esaminato e relativi ai dati della prova di pressure cycling per l’acqua di vegetazione proveniente dei processi di elettrocoagulazione e fotocatalisi. 116

Figura 6.6. Valori del tasso di riduzione della permeabilità nel regime sub-boundary corrispondenti a ciascun livello di pressione esaminato e relativi ai dati della prova di pressure cycling per l’acqua di vegetazione proveniente dei processi di coagulazione e fotocatalisi..... 117

Figura 6.7. Valori del tasso di riduzione della permeabilità nel regime sub-boundary corrispondenti a ciascun livello di pressione esaminato e relativi ai dati della prova di pressure cycling per l’acqua di vegetazione proveniente dei processi di elettrocoagulazione. 118

Figura 6.8. Valori del tasso di riduzione della permeabilità nel regime sub-boundary corrispondenti a ciascun livello di pressione esaminato e relativi ai dati della prova di pressure cycling per l’acqua di vegetazione proveniente dei processi di elettrocoagulazione e fotocatalisi. 118

Figura 6.9. Andamento del flusso di permeato a ciascun livello di pressione. 121

Figura 6.10. Andamento della permeabilità a ciascun livello di pressione..... 121

Figura 6.11. Valori della velocità di calo della permeabilità corrispondenti a ciascun livello di pressione esaminato e relativi ai dati della prova a pressure costante in ultrafiltrazione. 123

Figura 6.12. Valori del tasso di riduzione della permeabilità nel regime sub-boundary corrispondenti alla prova di pressione costante per l’acqua di vegetazione proveniente dei processi di coagulazione e fotocatalisi. 123

Figura 6.13. Andamenti della pressione transmembranica nel tempo nell’Ultrafiltrazione..... 126

Figura 6.14. Andamenti della permeabilità nel tempo nell’ultrafiltrazione. 126

Figura 6.15. Valori della velocità di calo della permeabilità corrispondenti a ciascun livello di pressione esaminato e relativi ai dati della prova di pressure cycling in nanofiltrazione. 130

Figura 6.16. Valori del tasso di riduzione della permeabilità nel regime super-boundary corrispondenti alla prova di pressure cycling per il permeato dell’ultrafiltrazione. 131

Figura 6.17. Andamento nel tempo del flusso di permeato misurato durante la prova di nanofiltrazione a 8,1 bar.....	133
Figura 6.18. Andamento nel tempo della permeabilità misurata durante la prova di nanofiltrazione a 8,1 bar.....	133
Figura 6.19. Andamento nel tempo della velocità di calo della permeabilità per la prova di nanofiltrazione a 8,1 bar.	134
Figura 6.20. Andamenti della pressione transmembranica nel tempo nella Nanofiltrazione.	136
Figura 6.21. Andamenti della permeabilità nel tempo nella nanofiltrazione.	136
Figura 7.1. Rappresentazione dell'impianto a progettare.....	138
Figura 7.2. Curve caratteristiche della pompa implementata nella simulazione HYSYS® del processo: Efficienza.....	142
Figura 7.3. Curve caratteristiche della pompa implementata nella simulazione HYSYS® del processo: Head.....	142
Figura 7.4. Rappresentazione della simulazione del processo in HYSYS®.....	144
Figura 8.1. Schema di rappresentazione di un regolatore PID.....	149
Figura 8.2. Schema di rappresentazione di un regolatore P.....	151
Figura 8.3. Schema di rappresentazione di un regolatore I.....	153
Figura 8.4. Schema di rappresentazione di un regolatore D.	155
Figura 9.1. Rappresentazione delle strategie di controllo implementate dell'impianto in modalità TMP costante.	159
Figura 9.2. Schema di controllo ON-OFF per il livello di liquido nel serbatoio. ...	160
Figura 9.3. Andamento del flusso di alimentazione alla membrana in confronto con il valore del setpoint impostato.....	162
Figura 9.4. Andamento del flusso di alimentazione alla membrana al aumentare il valore della TMP in confronto con il valore del setpoint impostato.	163
Figura 9.5. Andamento della TMP in confronto con il valore del setpoint impostato in condizioni sub boundary.	164
Figura 9.6. Andamento della TMP al aumentare il valore della portata di alimentazione della membrana in confronto con il valore del setpoint impostato. ...	165
Figura 9.7. Rappresentazione della simulazione del processo in HYSYS®: modalità TMP costante.....	165
Figura 9.8. Rappresentazione delle strategie di controllo implementate dell'impianto in modalità Flusso costante.	165
Figura 9.9. Andamento del flusso di permeato in confronto con il valore del setpoint impostato in condizioni sub boundary.	167
Figura 9.10. Rappresentazione della simulazione del processo in HYSYS®: modalità Flusso di permeato costante.	141

Índice de tablas

Tabella 1.1. Composizione chimica dell'acqua di vegetazione.	26
Tabella 2.1. Metodi di smaltimento dei composti organici nelle acque reflue.....	32
Tabella 2.2. Trattamenti per la rimozione della materia in sospensione.....	34
Tabella 2.3. Potere coagulante relativo di vari reagenti.	36
Tabella 3.1. Classificazione dei processi a membrana per forza motrice.	54
Tabella 3.2. Caratteristiche delle diversi tipi di moduli.	63
Tabella 3.3. Caratteristiche delle diversi tipi di moduli.(Continuazione)	64
Tabella 3.4. Costituenti presenti nelle acque reflue che possono dal luogo a fouling ^[27]]	80
Tabella 3.5. Parametri tipici del processo di Microfiltrazione ^[32]	85
Tabella 3.6. Parametri tipici del processo di Ultrafiltrazione ^[33]	86
Tabella 3.7. Parametri tipici del processo di Nanofiltrazione ^[33]	86
Tabella 3.8. Parametri tipici del processo di Osmosi Inversa ^[33]	87
Tabella 6.1. Risultati della prova di pressure cycling in ultrafiltrazione in termini di flusso di permeato per l'acqua di vegetazione proveniente dei processi di coagulazione e fotocatalisi.	113
Tabella 6.2. Risultati della prova di pressure cycling in ultrafiltrazione in termini di flusso di permeato per l'acqua di vegetazione proveniente del processo di elettrocoagulazione.	113
Tabella 6.3. Risultati della prova di pressure cycling in ultrafiltrazione in termini di flusso di permeato per l'acqua di vegetazione proveniente dei processi di elettrocoagulazione e fotocatalisi.	113
Tabella 6.4. Risultati della velocità di calo della permeabilità corrispondenti alla prova di pressure cycling in ultrafiltrazione in termini di flusso di permeato per l'acqua di vegetazione proveniente dei processi di coagulazione e fotocatalisi.	114
Tabella 6.5. Risultati della velocità di calo della permeabilità corrispondenti alla prova di pressure cycling in ultrafiltrazione in termini di flusso di permeato per l'acqua di vegetazione proveniente del processo di elettrocoagulazione.	114
Tabella 6.6. Risultati della velocità di calo della permeabilità corrispondenti alla prova di pressure cycling in ultrafiltrazione in termini di flusso di permeato per l'acqua di vegetazione proveniente dei processi di elettrocoagulazione e fotocatalisi.	115
Tabella 6.7. Valori della pressione di boundary del flusso di boundarye dell'indice di velocità di fouling sub-boundary ricavati delle prove di pressure cycling realizzati.	117
Tabella 6.8. Valori di fitting per l'equazione (6.18), per le tre acque analizzate. ...	119
Tabella 6.9. Valori del COD delle prove di pressure cycling realizzati.	120
Tabella 6.10. Risultati della velocità di calo della permeabilità corrispondenti alla prova di pressure costante in ultrafiltrazione in termini di flusso di permeato.	122

Tabella 6.11. Valori di fitting per l'equazione (6.18), per l'acqua analizzata.....	124
Tabella 6.12. Valori del COD delle prove di pressione costante realizzati.....	124
Tabella 6.13. Parametri iniziali inseriti nel software “Mephys” per l'ultrafiltrazione.	125
Tabella 6.14. Risultati della prova di pressure cycling in nanofiltrazione in termini di flusso di permeato.....	129
Tabella 6.15. Risultati della velocità di calo della permeabilità corrispondenti alla prova di pressure cycling in nanofiltrazione in termini di flusso di permeato	130
Tabella 6.16. Parametri iniziali inseriti nel software “Mephys” per la nanofiltrazione.	135
Tabella 7.1. Parametri operativi del serbatoio implementato nella simulazione HYSYS® del processo.....	141
Tabella 7.2. Risultato della simulazione HYSYS® del processo: condizioni operative.....	145
Tabella 7.3. Risultato della simulazione HYSYS® del processo: condizioni operative. (Continuazione)	145
Tabella 7.4. Risultato della simulazione HYSYS® del processo: Unit Operation (membrana).	146
Tabella 9.1. Valori delle variabile a controllare nel' impianto a membrane in modalità TMP costante.....	157
Tabella 9.2. Tipi di controllore a usare nel' impianto a membrane in modalità TMP costante.....	158
Tabella 9.3. Tipi di trasmettitori a usare nel' impianto a membrane in modalità TMP costante.....	158
Tabella 9.4. Parametri di tuning para il controllore PI : livello di liquido nel serbatoio.	160
Tabella 9.5. Parametri di tuning para il controllore PID : temperatura nel serbatoio.	161
Tabella 9.6 Parametri di tuning para il controllore PI: portata di alimentazione alla membrana.....	162
Tabella 9.7. Parametri di tuning para il controllore PI: TMP.....	164
Tabella 9.8. Valori delle variabile a controllare nel' impianto a membrane in modalità Flusso di permeato costante.	164
Tabella 9.9. Tipi di controllore a usare nel' impianto a membrane in modalità Flusso di permeato costante.	165
Tabella 9.10. Tipi di trasmettitori a usare nel' impianto a membrane in modalità flusso costante.....	165
Tabella 9.11. Parametri di tuning para il controllore PI: Flusso di permeato.	166

Introduzione

La filtrazione a membrana è una tecnica di depurazione delle acque inquinate. La depurazione avviene mediante l'applicazione di un gradiente di pressione che permette all'acqua reflua di attraversare la barriera selettiva, ovvero la membrana, che mostra una differente permeabilità e quindi selettività alle diverse sostanze.

Durante il processo avviene una diminuzione del flusso del permeato con il tempo. Una delle cause di questa diminuzione è lo sporcamento della membrana (noto in inglese con il termine di "fouling"): detto fenomeno causa l'accumulo e la deposizione delle particelle sulla superficie della membrana stessa, formando uno strato man mano sempre meno permeabile e di difficile rimozione.

Un modo per contenere questo fenomeno è certamente applicare alla corrente in ingresso dei pretrattamenti atti a diminuire il carico di particelle inquinanti in grado di portare al fouling. Il problema è che spesso i pretrattamenti da soli non possono completamente eliminare il problema, ma solo migliorare l'operatività. Il fouling comunque va tenuto in considerazione, e la sua formazione inibita.

Di conseguenza, un appropriato sistema di controllo delle condizioni operative del processo che devono mantenere le condizioni operative al di sotto del valore di flusso di boundary, permette il raggiungimento di questo obiettivo: una sensibile riduzione dei costi d'esercizio, dato da una riduzione controllata nel tempo della selettività, senza sacrificare produttività e selettività. L'importanza del pretrattamento consiste nel fatto di poter aumentare il valore di flusso di boundary, e quindi l'operatività nelle condizioni controllate di sub boundary.

Lo studio di questa tesi si rivolge agli effetti dei diversi pretrattamenti (ad esempio: coagulazione, elettrocoagulazione e/o fotocatalisi) applicati ad un campione d'acqua di vegetazione delle olive sull'operatività in sub boundary utilizzando l'impianto pilota presso il laboratorio di Membrane del DICMA (Dipartimento di Ingegneria Chimica, Materiali e Ambiente) dell'Università di Roma "La Sapienza",

con lo scopo finale di ottimizzare l'operazione del processo di depurazione di questo refluo e portare queste informazioni ad uno scale-up dell'impianto.

Per raggiungere questo obiettivo è stata realizzata la sperimentazione necessaria e la misura del flusso di boundary per l'ultrafiltrazione e la nanofiltrazione per alcuni pretrattamenti come la coagulazione, l'elettrocoagulazione e la fotocatalisi su un campione d'acqua di vegetazione delle olive. Sulla base delle informazioni acquisite è stato poi sviluppato un sistema di controllo avanzato in grado di considerare l'attuale valore del flusso di boundary per la determinazione dei set-point sulla pressione, sulla temperatura e sulla portata di permeato, sfruttando il modello matematico sviluppato precedentemente da Stoller e Pulido (2013).

La validazione della metodologia sviluppata è stata eseguita attraverso simulazioni computazionali, utilizzando il simulatore Hysys V8.0, sviluppato per Aspen Tech; per lo sviluppo del modello di processo e di controllo si segnala una particolare complessità nella programmazione della unit custom della membrana, che ha permesso così l'integrazione del concetto di flusso di boundary nella simulazione dinamica.

Capitolo 1. L'acqua di vegetazione delle olive.

L'acqua di vegetazione è il termine con cui vengono definite le acque reflue derivanti dalla lavorazione dell'olio di oliva. Sono costituite dall'acqua contenuta nella drupa, dalle acque di lavaggio e da quelli del processo. Negli impianti tradizionali sono quantificabili tra i 40 e i 120 litri per quintale di olive trattate.

Le acque di vegetazione hanno l'aspetto di un residuo liquido acquoso marrone, che può arrivare a nero. Il liquido ha un odore tipico molto intenso, e un sapore amaro. Questo effluente, ha relativamente un alto contenuto di materia organica, e costituisce una fonte di inquinamento che crea un serio problema per l'industria della oliva.

1.1 Caratteristica delle acque di vegetazione

L'olio di oliva è un prodotto prezioso e di alto valore nutritivo, ma le tecniche utilizzate per la sua produzione genera numerosi effetti negativi sull'ambiente, principalmente a causa della produzione di rifiuti, uso eccessivo di energia e acqua.

Le acque di vegetazione sono costituite:

- Dall'acqua di vegetazione delle olive stesse;
- Dalle acque di diluizione delle paste usate negli impianti continui;
- Dalle sostanze solubili disciolte nelle drupe.

Tale acque hanno una elevata concentrazione di sostanze organiche quali zuccheri, pectine, grassi, sostanze azotate, polialcoli, poliacidi ed elementi minerali quali fosforo, potassio, magnesio e calcio.

Composizione Chimica	1	2	3
Acqua	83.5%	83%	88%
Sostanza Organica	14.7%	15%	10.5%
Frassino	1.8%	2%	1.5%
Proteina Grezza	2-8%	2,40%	1.25%
Estratto Etereo	0.03-0.8%	1%	0.1%
Polifenoli	-	1.5%	1%

Tabella 1.1. *Composizione chimica dell'acqua di vegetazione.*

Fonte:
1 Codounis, 1973;
2 Cucurachi, 1973;
3 Fiestas Ros de Ursions, 1981.

Le acque di vegetazione hanno caratteristiche diverse che variano in funzione della varietà della oliva, il grado di maturazione, il clima, le caratteristiche del suolo e il metodo di estrazione dell'olio. È caratterizzata da un carico organico molto elevato, nonché da un elevato rapporto COD/BOD (2,05-2,35). La domanda chimica di ossigeno (COD) è compresa tra 40 e 190 g/IO₂, e la richiesta biochimica di ossigeno (BOD₅) tra 50 e 140 g/IO₂. Il pH è basso (4.5-6.0), la conducibilità elettrica è elevata (35.000-100.000 dS/m) ed ha un'alta concentrazione di polifenoli liberi (3.000-24.000 mg/l) a causa dell'idrolisi degli esteri e glicosidi contenuti all'interno della polpa delle olive prodotte durante l'estrazione dell'olio^[1].

1.2 Impatto ambientale delle acque di vegetazione

Uno dei principali problemi dei produttori d'olio di oliva è lo smaltimento delle acque reflue, a causa di che sono un importante fattore di contaminazione nelle regioni in cui viene prodotto, ma anche per il settore agricolo in generale. Le ragioni principali sono:

- La notevole quantità di rifiuti prodotti in un tempo relativamente breve, rifiuti che dovrebbero, in teoria, essere trattati o smaltiti in modo corretto nell'ambiente prima dell'inizio del successivo periodo di

produzione. Anche se i volumi di rifiuti prodotti dipendono da molti fattori, come ad esempio la varietà della oliva, maturazione, condizioni di conservazione prima della pressatura, il periodo tra la raccolta e l'elaborazione, l'acqua disponibile per la trasformazione e il suo costo, ecc. Si può dire in termini generali che, per ogni 100 kg di olive si producono 100-120 kg di rifiuti umidi, mentre la produzione media giornaliera di un mulino varia tra 15 e 30 tonnellate di rifiuti.

- Le proprietà fisico-chimiche: alcune di queste possono causare problemi significativi per l'ambiente colpiti dall'acque reflue.
- Il carico organico notevole associato con l'acqua di vegetazione che è costituita da composti/sostanze che possono essere facilmente decomposte e da sostanze che si decompongono con difficoltà.

Lo smaltimento incontrollato delle acque di vegetazione sulla terra dà luogo a problemi di tossicità sulle piante e microrganismi del suolo. In Italia è vietato distribuire sul terreno una quantità di prodotto superiore a 200 m³/ha. L'applicazione di una quantità controllata di tali rifiuti può migliorare le proprietà fisiche, chimiche e biologiche del suolo comportandosi come ammendanti.

1.2.1 Effetti sulle proprietà fisiche del suolo

- Riduzione della porosità del suolo attribuito all'effetto combinato di materia organica in sospensione e di sali solubili presenti. Dosi superiori a 200 m³/ha può causare danni strutturali accompagnato da una diminuzione della porosità.
- *Aggregazione*: la distribuzione delle acque di vegetazione contribuisce alla stabilizzazione dei aggregati del suolo favorendo l'unione dei polisaccaridi.

1.2.2 Effetti sulle proprietà chimiche del suolo

- *Acidità*: L'applicazione di rifiuti solidi o liquidi in quantità moderate non pregiudica l'acidità del suolo.
- *Salinità*: Le acque di vegetazione contengono molti acidi, minerali e organici, che possono distruggere la capacità di scambio cationico del terreno. L'applicazione moderata di tali rifiuti, tuttavia, non altera la salinità del suolo.
- *Composti inorganici*: L'applicazione delle acque di vegetazione diminuisce la concentrazione di $N-NO_3$ e $N-NH_4^+$. L'acqua vegetale derivata dal sistema di estrazione a 3 fasi provoca squilibri nutrizionali notevoli. Da momento modificano il ciclo dell'azoto e, di conseguenza, il rapporto C/N nel suolo.
- *Mobilizzazione degli elementi*: Lo scarico dell'acqua di vegetazione nel terreno provoca il rilascio di metalli pesanti conservati al suo interno.
- *Assorbimento, degradazione e la mobilizzazione dei pesticidi*: La presenza delle acque di vegetazione all'interno del suolo può provocare un aumento del periodo di permanenza degli erbicidi nella fase acquosa non mobili, aumentando i processi di diffusione, assorbimento e di degradazione, in questo modo rallentando la sua mobilità.

1.2.3 Effetti sulle proprietà biologiche del suolo

- *Microrganismi*: è stato osservato un maggiore sviluppo di batteri azotofissatori in suoli trattati con le acque di vegetazione. In generale lo smaltimento controllato di questi effluenti può avere un effetto benefico sulla popolazione microbica del suolo.
- *Pianta/coltivazione*: L'applicazione al suolo delle acque di vegetazione inibisce la germinazione dei semi e la crescita delle piante. La

fitotossicità di tali acque è attribuito al suo contenuto di polifenoli e alcuni acidi organici come l'acido acetico e acido formico.

1.2.4 Effetti su l'acqua

Gli effetti principali delle acque di vegetazione scaricate in corpi idrici sono legati alla concentrazione, composizione e produzione stagionale dei rifiuti stessi.

1.3 Trattamento delle acque di vegetazione

Le molecole presenti nelle acque di vegetazione hanno un elevato valore commerciale. Le molecole polifenoliche ad esempio, per le loro spiccate proprietà biologiche (proprietà antiossidanti, anticancro, anti microbiche) risultano utili nell'industria farmaceutica e cosmetica. Pertanto oltre allo spandimento controllato sul terreno, sono stati studiati altri trattamenti delle acque di vegetazione al fine di recuperare anche le molecole disciolte. I sistemi di depurazione veri e propri hanno lo scopo di eliminare dal refluo ogni componente disciolta o sospesa.

La componente acquosa depurata viene sversata in fogna o in altri recapiti finali, mentre la parte solida viene conferita in discarica. I trattamenti innovativi di riciclo e valorizzazione, alcuni ancora a livello sperimentale, invece hanno lo scopo di recuperare le molecole disciolte a scopo industriale/alimentare. I trattamenti possono essere di tipo convenzionale o non convenzionale.

Del primo gruppo fanno parte:

- *La chiariflocculazione*: utilizzano la combinazione di opportuni flocculanti (i più comuni sono i sali di alluminio, e ferro) e coagulanti (es. polielettroliti) che fanno precipitare i composti organici ed inorganici. Tali sostanze vengono eliminate tramite filtrazione.

- *Trattamenti combinati di ossidazione e precipitazione con calce:* consiste in una serie di trattamenti combinati di ossidazione (insufflazione di aria, che, rimuovendo la massa, favorisce la flocculazione e contribuisce ad ossidare la sostanza organica) e precipitazione con calce idrata (ha lo scopo di allontanare i solidi sospesi ed alcune sostanze organiche disciolte). La parte solida viene eliminata per filtrazione.
- *Fermentazione anaerobia o digestione anaerobica:* riproduce quello che naturalmente accade da sempre in natura. Riduce gli inquinamenti organici in elementi semplici che ritornano nel suolo come nutrienti e nell'aria come gas. Avviene senza consumo di energia ed è influenzata fondamentalmente:
 - a.** Dalla natura della flora batterica presente, i ceppi batterici da utilizzare dovranno avere una forte resistenza alle sostanze tossiche (polifenoli).
 - b.** Dalla qualità dell'acqua di vegetazione; è importante la presenza di adeguate concentrazioni di nutrienti quali di azoto e fosforo
 - c.** Dalla temperatura: Mentre più elevata, maggiore è il rendimento.
 - d.** Da quanto sarà equilibrata con le dovute aggiunte.

Per ridurre i cattivi odori occorre prevedere un trattamento ossidativo preliminare con acqua ossigenata al fine di demolire composti responsabili di cattivi odori.

- *Incenerimento:* con questo procedimento si ha la completa evaporazione della frazione liquida e la completa ossidazione dei composti organici. Questo trattamento ha il problema della produzione di ceneri e gas esausti.

Del secondo gruppo fanno parte invece:

- L'ultrafiltrazione o altro trattamento di filtrazione su membrana.
- Il trattamento fotosolare basato sull'azione dell'energia solare su un sottile strato di acqua di vegetazione in presenza di un fotocatalizzatore. In queste condizioni evapora buona parte della frazione liquida, vengono ossidati i componenti organici quali i fenoli, e la formazione di composti solidi per reazione dei componenti organico.

Capitolo 2. Pretrattamento proposto per lo smaltimento dell'acqua di vegetazione.

In questo capitolo verranno discussi i pretrattamenti ai quali è stata sottoposta l'acqua di vegetazione prelevata nell'anno 2013 presso il frantoio S. Antonio di Rocca Massima e sottoposta a trattamento durante l'anno successivo al prelievo.

I trattamenti ai quali dovrebbe essere sottoposta l'acqua di vegetazione devono garantire la rimozione o il recupero del composto organico nella misura richiesta dalla legislazione. Il livello massimo di contaminante consentito può essere ottenuto utilizzando diverse tecniche sia distruttive come non distruttive.

Metodi non distruttivi.	Assorbimento (carbone attivo e altri adsorbenti).	
	Desorbimento (stripping).	
	Estrazione in fase liquida con solvente.	
	Tecnologia a membrana.	
Metodi distruttivi.	Trattamento biologico (aerobico e anaerobico).	
	Ossidazione chimica.	Incenerimento.
		Ossidazione ad umido catalitica e non catalitica.
		Ossidazione ad umido supercritica.
	Processi di ossidazione avanzata.	

Tabella 2.1. Metodi di smaltimento dei composti organici nelle acque reflue.

Nel contesto del trattamento dei contaminanti degli effluenti acquosi, l'applicazione di una tecnica non-distruttiva è vista come una fase di pre-concentrazione prima della distruzione chimica. L'ossidazione della materia organica porta alla trasformazione in composti non tossici, anche se non necessariamente nella mineralizzazione o conversione in anidride carbonica e acqua. In molti casi, l'obiettivo del processo di ossidazione non è la mineralizzazione completa (con trasformazione del carbonio organico in anidride carbonica), ma la trasformazione degli inquinanti in sostanze biodegradabili che non causano problemi nella inibizione

della biomassa nei trattamenti biologici convenzionali o semplicemente in consentire lo scarico senza causare problemi di ecotossicità.

L'applicazione di un metodo rispetto all'altro dipende principalmente dalla concentrazione del contaminante e il volume degli effluenti da trattare. Alcune tecniche come l'incenerimento e alcuni trattamenti di ossidazione vengono utilizzati solo quando la concentrazione dei composti organici è alto, mentre altri, come i processi ad adsorbimento e ad ossidazione avanzata, sono utili nei effluenti con basse concentrazioni di contaminanti. ^[2]

2.1. Trattamenti per la rimozione delle materie in sospensione

La materia in sospensione può essere di diversa natura, cioè, da particelle di diversi centimetri e molto dense (solitamente inorganico), fino a sospensioni colloidali molto stabili con particelle di dimensioni fini a pochi nanometri (di solito di natura organica). Anche la loro concentrazione nell'acqua da trattare e nell'acqua una volta depurata anche parzialmente svolge un ruolo chiave nella scelta del trattamento più adatto.

Le operazioni per rimuovere questo tipo di inquinamento dalle acque sono spesso i primi ad essere eseguiti, dato che la presenza di particelle in sospensione sono indesiderabili nei altri procedimenti di trattamento a valle.

La rimozione di questa materia in sospensione è di solito fatta da operazioni di tipo meccanico. Tuttavia, in molti casi, per favorire tale separazione, sono utilizzati additivi chimici. Per questa ragione, questi trattamenti vengono chiamati “trattamenti chimico-fisici”.

Descritte nella seguente tabella sono riportati in lista i trattamenti utilizzati durante questo lavoro di tesi. L'uso di uno o l'altro processo è funzione delle

caratteristiche delle particelle (dimensione, densità, forma, ecc) e della concentrazione stessa.

Trattamento	Tipo
Setacciatura.	
Sedimentazione.	Rettangolare.
	Circolare.
	Lamellare.
Filtrazione.	A gravità.
	A pressione.
Flottazione	Ad aria disciolta (DAF).
	Ad aria indotta.
Coagulazione-Flocculazione	

Tabella 2.2. Trattamenti per la rimozione della materia in sospensione.

2.1.1 Setacciatura

2.1.1.1 Fondamento teorico

È un'operazione che mira alla rimozione dei solidi più grandi nell'acqua. L'obiettivo è quello di eliminare e prevenire danni alle apparecchiature nei successivi trattamenti. In genere è il trattamento che viene applicato prima di qualsiasi altro.

L'apparecchiatura tipicamente utilizzata sono delle griglie attraverso le quali passa l'acqua, costruite da barre metalliche di più di 6 mm, disposti parallelamente e distanziate tra di loro da 10 e 100 mm. Vengono pulite normalmente con rastrelli ad azionamento meccanico.

In altri casi, vengono utilizzati dei frantumatori se il tipo di solido lo permette, riducendo la dimensione dei solidi per successivamente separarlo attraverso la sedimentazione o altre operazioni.

La setacciatura può essere utilizzata sia come metodo di analisi, che come metodo di separazione. In questo lavoro la setacciatura viene utilizzata come metodo di separazione dei solidi in sospensione contenuti nel campione d'acqua di vegetazione da trattare.

2.1.1.2 Attrezzature e Procedure

Nel processo di separazione dei solidi la setacciatura è stata eseguita con un setaccio con una maglia larga 250 μm , dove sono stati versati 41 litri del campione d'acqua di vegetazione, nei quale si è trattenuto la frazione di solidi i cui granuli hanno dimensioni maggiori dei fori del setaccio. Il trattamento è stato realizzato a temperatura ambiente.

2.1.1.3 Risultati

Il risultato della separazione per setacciatura è la separazione del fango che è stato trattenuto dalla maglia metallica, ottenendo così un'acqua di vegetazione con meno solidi in sospensione. E' stata quindi effettuata una misura del COD, trovando un valore di COD iniziale per il campione d'acqua di vegetazione pari a 43,01 g/L.

2.1.2 Coagulazione

2.1.2.1 Fondamento teorico

In molti casi, parte della materia in sospensione può essere costituita da particelle estremamente piccole (10^{-6} - 10^{-9} m), che formano una sospensione colloidale. Queste sospensioni colloidali sono di solito molto stabili, spesso a causa delle interazioni elettriche tra particelle. Pertanto hanno una velocità di sedimentazione estremamente lenta, che rende impossibile l'utilizzo del solo trattamento meccanico classico. Un modo per migliorare l'efficienza di tutti i sistemi per la rimozione della materia in sospensione è l'aggiunta di alcuni reagenti chimici

che, in primo luogo, destabilizzano la sospensione colloidale (coagulazione) e poi promuovono la flocculazione di questa, per ottenere così particelle più grandi e quindi facilmente sedimentabili. Si tratta di un'operazione che viene spesso utilizzata nel trattamento delle acque reflue urbane, potabile ed industriali.

I coagulanti di solito sono sostanze chimiche capaci di fornire una carica elettrica opposta a quella del colloide in soluzione. Comunemente sono utilizzati sali con cationi di alto rapporto carica/massa (Fe^{+3} , Al^{+3}) insieme con i polielettroliti organici, il cui scopo dovrebbe essere quello di incoraggiare la flocculazione:

- *Sali di Fe^{+3}* : Cl_3Fe o $Fe_2(SO_4)_3$, o composti con efficacia simile. Sono utilizzati sia allo stato solido come in soluzione. L'uso di uno o altro è in funzione dell'anione, se la presenza di cloruri o solfati è indesiderabile.
- *Sali di Al^{+3}* : In genere viene utilizzato $Al_2(SO_4)_3$ o policloruro di alluminio. Il primo è più maneggevole in soluzione, mentre il secondo ha il vantaggio di una maggiore percentuale in peso di alluminio per kg dosati.
- *Polielettroliti*: Essi possono essere polimeri naturali o sintetici, non ionici (poliacrilammidi), anionici (acido poliacrilico) o cationici (polyvinylamines). Le quantità di dosaggio sono molto più piccoli per i sali, ma sia l'efficacia che i costi sono molto più alti.

Coagulante	Colloidi positive	Colloidi negativi
NaCl	1	1
Na ₂ SO ₄	30	1
Na ₃ PO ₄	1000	1
MgSO ₄	30	30
AlCl ₃	1	1000
Al ₂ (SO ₄) ₃	30	>1000
FeCl ₃	1	1000
Fe ₂ (SO ₄) ₃	30	>1000

Tabella 2.3. Potere coagulante relativo di vari reagenti.

La coagulazione è un processo chimico-fisico complesso ancora non completamente chiaro. I fattori da tenere in considerazione per un'adeguata separazione sono: le caratteristiche dell'acqua, il pH, il gradiente di velocità, il tempo e le modalità di miscelazione, il tipo e la quantità di coagulante da utilizzare. In questo lavoro di tesi è stato adottato il processo di coagulazione per rimuovere il materiale organico e la torbidità dal campione d'acqua di vegetazione mediante l'aggiunta di un acido come agente coagulante.

2.1.2.2 Attrezzature e Procedure

Il processo di coagulazione avviene all'interno di un recipiente agitato che prende il nome di "flocculatore" (Figura 2.1). Come detto precedentemente, questo processo consiste nell'aggiunta di un'agente coagulante. L'iniezione del coagulante si effettua mentre si agita l'acqua fortemente con lo scopo di disperderlo rapidamente ed in maniera uniforme.



Figura 2.1. Recipiente agitato utilizzato per il trattamento di Coagulazione.

La scelta ed il dosaggio dei coagulanti a usare è stato determinato attraverso prove sperimentali precedenti su un campione nell'acqua da trattare. Il dosaggio è funzione del pH e dei solidi sospesi e sul grado d'abbattimento richiesto dei parametri come il COD. Il reagente coagulante utilizzato in questo lavoro è stato l'acido nitrico (HNO_3) al 70%, evitando in tal modo l'aggiunta di sali metallici all'acqua di vegetazione, che aumenterebbero il livello di inquinamento nell'acqua, soprattutto considerando che il refluo di partenza dimostra quantità molto modeste di metalli disciolti. Inoltre, in precedenti lavori di tesi, è stato osservato un dosaggio necessario di flocculante elevato, con conseguenti costi di esercizio associato alti: L'acido ha costi molto più contenuti e permette di ridurre questi costi sensibilmente.

Sono state versati 21 litri del campione dell'acqua di vegetazione da trattare nel flocculatore. L'aggiunta dell'agente coagulante viene effettuata mentre si agita l'acqua ad una velocità di rotazione pari a 1000 rpm, con un dosaggio di HNO_3 pari a 3.8 ml per L, fino avere un calo del valore di pH da 4.6 fino a 2.9. L'agitazione viene mantenuta per 2 minuti alla velocità di rotazione pari a 1500 rpm e dopo abbassata a 320 rpm per 20 minuti. La prova è stata condotta a temperatura ambiente e con un tempo di sedimentazione pari a 25 ore, ottenendo la formazione di due fasi distinte, come si può osservare nella Figura 2-2: una prima fase liquida e una seconda fase composta da depositi di fiocchi, formati durante il processo. La raccolta della fase liquida chiarificata è stata realizzata utilizzando una pompa peristaltica.



Figura 2.2. Separazione spontanea dell'acqua di vegetazione in due fasi al termine del trattamento di coagulazione.

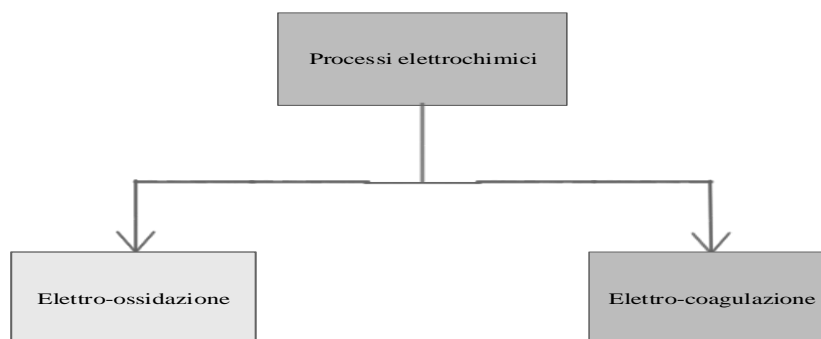
2.1.2.3 Risultati

Sono state raccolti 16,5 litri di fase liquida chiarificata, pari al 78,5% del volume di partenza. È stata quindi effettuata una misura del COD per un campione dell'acqua di vegetazione dopo la coagulazione, trovando un valore di COD pari a 38,81 g/L. Dal confronto di questo valore col valore di COD ottenuto nell'analisi dopo la setacciatura, si evince che la coagulazione ha portato ad un abbattimento percentuale del COD pari al 9,8%.

2.2 Processi elettrochimici

I processi di flocculazione elettrochimica sono una tecnologia che hanno molto da offrire a causa della sua efficacia. Mediante i processi elettrochimici se possono effettuare reazioni che richiedono grandi quantità di energia (fino a 50 kcal/mol) a temperatura e pressione ambiente, semplicemente regolando opportunamente il potenziale della cella. È inoltre possibile utilizzare la corrente elettrica come agente ossidante (anodo) e riduttore (catodo). L'agente che innesca la reazione è sempre disponibile sulla rete elettrica, non è necessario un magazzino ed è regolabile nella misura necessaria.

Inoltre, in qualsiasi processo elettrochimico, viene generato un campo elettrico tra anodo e catodo, che agisce come forza motrice nella migrazione di ioni tra i due sistemi. Questo fenomeno può essere utilizzato in combinazione con la tecnologia a membrana per la



separazione di ioni in mezzi liquidi. ^[3]

Figura 2.3. Processi elettrochimici.

2.2.1 Elettrocoagulazione

2.2.1.1 Fondamento teorico

La coagulazione elettrochimicamente assistita o elettrocoagulazione, è un processo elettrochimico in cui i composti provenienti dalla dissoluzione di un anodo ^[4], raggruppano il materiale colloidale esistente in un'acqua di scarico, consentendo la sua conversione in solidi sospesi, e la sua separazione dall'acqua con tecniche convenzionali di separazione solido / liquido come sedimentazione, flottazione e filtrazione ^[5]. Come conseguenza della sua dissoluzione, gli anodi scompaiono progressivamente e dopo una certa quantità di tempo è necessaria la sua sostituzione (anodo sacrificale).

In genere, il materiale anodico utilizzato è una lamiera di alluminio o ferro. La generazione degli ioni in soluzione viene prodotta applicando una tensione alla cella. Di conseguenza, si ottengono:

- Gli idrossidi insolubili sui quali sono trattenute le sostanze inquinanti, che sono facilmente separabili dall'acqua, o
- I complessi idrosso cationici o anionici, che destabilizzano le forze di repulsione elettrostatica esistenti nella materia colloidale, favorendo il successivo processo fisico di flocculazione.

La presenza di queste ed altre specie dipendono della concentrazione totale del metallo e del pH delle acque reflue.

Un fattore importante legato al processo di coagulazione chimica ed elettrochimica è la possibilità di rimuovere altri contaminanti, diversi dal materiale colloidale esistente nell'acqua nel trattamento rigenerativo [6]. Così, le particelle generate in questi processi (precipitati, flocculi) hanno la capacità di adsorbire altri contaminanti presenti nell'acqua, come cationi o anioni organici e metallici, permettendo l'uso di questa tecnologia per la rimozione di questi inquinanti. Inoltre, i precipitati ed i flocculi si possono aderire alle specie che precipitano come conseguenza dall'aggiunta dei reagenti, consentendo in tal modo l'eliminazione di alcune macromolecole organiche. Questo può risultare particolarmente importante, giacché permette a questo meccanismo contribuire, almeno in parte, nella rimozione delle specie contaminanti che sfuggono dei bioreattori degli impianti di depurazione.

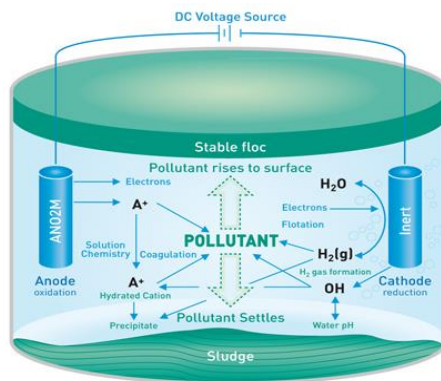


Figura 2.4. Schema dei processi che si verificano in una cella di elettrocoagulazione.

Peraltro, all'interno di una cella elettrochimica il campo elettrico generato dagli elettrodi, e l'evoluzione elettrodica dei gas (ossigeno nell'anodo ed idrogeno nel catodo) genera una miscela soffice. Di conseguenza, viene agevolata la collisione tra colloidali e quindi la flocculazione all'interno della cella elettrochimica, senza bisogno di agitazione

meccanica. In assenza di elementi mobili, i costi di manutenzione del processo sono notevolmente ridotti. Questo processo è chiamato elettroflocculazione, e permette la realizzazione, in uno spazio ridotto, degli stessi processi che si verificano in un volume più elevato nei processi convenzionali. Altronde, il gas generato negli elettrodi può aderirsi alla superficie dei flocculi diminuendo la densità del set e consentendo la separazione per flottazione. Questo processo è noto come elettroflottazione. L'elettroflottazione, come l'elettroflocculazione, è un processo secondario in qualsiasi processo di elettrocoagulazione. Tuttavia, in alcuni casi può essere utilizzato indipendentemente dall'elettrocoagulazione, per la separazione per flottazione delle particelle solide in acqua^[7]. Nonostante i grandi vantaggi di questo trattamento, ci sono stati pochi studi in cui l'elettroflottazione può essere considerata come un processo di separazione completamente indipendente all'elettrocoagulazione, anche se ci sono numerosi brevetti che dimostrano che un adeguata progettazione dei reattori dell'elettrocoagulazione permette combinare tutti i processi spiegati precedentemente, e generare un trattamento altamente efficace. La Figura 2-4 riassume quanto sopra, usando uno schema che illustra i principali processi che possono verificarsi durante il trattamento di elettrocoagulazione delle acque reflue.

2.2.1.2 Attrezzature e Procedure

Il principio di un sistema elettrochimico è l'applicazione di un potenziale tra due elettrodi a contatto con la soluzione acquosa, capace di favorire e/o accelerare i processi di ossido-riduzione delle sostanze in essa contenute. In questo lavoro di tesi è stata realizzata l'elettrocoagulazione per ridurre il dosaggio delle sostanze organiche presenti nell'acqua di vegetazione.

Per quanto riguarda il disegno del reattore elettrochimico, occorre notare che i fenomeni elettrochimici sono fenomeni superficiali. Di conseguenza, le limitazioni diffusive nel trasferimento dei composti organici a questa superficie possono diventare molto importante. Senza entrare nel dettaglio, per garantire la corretta progettazione, si deve considerare quanto segue: Il trasferimento di massa (deve

essere abbastanza veloce per raggiungere valori elevati di efficienza e ridurre al minimo il consumo di energia), la distribuzione uniforme di elettricità (previene la corrosione indesiderata degli elettrodi), la conduttività del elettrolito (valori elevati riducono al minimo il consumo di energia e prevengono il rilascio di grandi quantità di calore per effetto Joule) la facilità e i costi.

D'altra parte, ci sono molti tipi di celle elettrochimiche utilizzate nel processo di elettrocoagulazione, e possono essere classificate secondo diversi criteri:

- Direzione del flusso delle acque reflue.
- Modalità di circolazione.
- Tipo di connessione elettrodica.
- Scopo della cella.

In questo modo, a seconda della direzione del flusso nella cella, i reattori possono essere classificati in flusso orizzontale e verticale. Questa disposizione può essere importante quando si cerca di approfittare il movimento causato dal ossigeno e idrogeno generato dai processi anodici e catodici di ossidazione e riduzione dell'acqua, rispettivamente.

Come evidenziato dai concetti noti finora, la complessità di questi processi è superiore. Quindi, nei processi elettrolitici oltre alle variabili che influenzano tipicamente ai processi chimici quali il pH, temperatura, ecc, esistono altri con uguali o maggiore importanza, come la natura del anodo o catodo, la densità della corrente sulla superficie dell'elettrodo, la geometria della cella, ecc.

Queste variabili rendono più difficile lo studio di un processo elettrochimico, ma offrono il vantaggio di una maggiore versatilità operativa, che spesso ha permesso l'utilizzazione delle tecniche elettrochimiche nei problemi difficili da risolvere con le tecniche convenzionale^[8].

La scelta giusta degli elettrodi è essenziale per determinare la fattibilità del fattore del processo, già che influenzano sia la selettività che il consumo specifico di energia. Il tipo di materiale elettrodico scelto è una piastra di alluminio con una

superficie di 19,2 cm², ed è stata selezionata in base ai tipi di inquinante presenti nell'acqua di vegetazione, stabilità chimica, stabilità fisica e conduttività.

Per lo sviluppo di questa ricerca, è stato utilizzato un reattore di tipo batch con agitazione magnetica continua, con ricircolo. Sono state realizzati 10 batch in modalità potenziostatica, ovvero, con potenziale fissato a 9,5 V. In ogni batch sono stati versati nel reattore di elettrocoagulazione 1.8 litri dell'acqua di vegetazione e il flusso di effluente dal reattore è stato mantenuto in 150 L/h con l'aiuto di una pompa peristaltica. L'acqua di vegetazione è stata recircolata successivamente al reattore. L'agitazione magnetica è stata mantenuta per 30 minuti dopo il trattamento alla velocità di rotazione pari a 500 rpm. In tutto il processo di elettrocoagulazione il pH è stato mantenuto in un valore pari a 5,3.

2.2.1.3 Risultati

Al fine di valutare la possibilità di utilizzare l'elettrocoagulazione nella rigenerazione dell'acqua di vegetazione, è stata effettuata una misura del COD per un campione dell'acqua di vegetazione dopo la realizzazione dei 10 batch, trovando un valore di COD pari a 35,52 g/L. Dal confronto di questo valore col valore del COD ottenuto nell'analisi dopo la setacciatura, si evince che l'elettrocoagulazione ha permesso un abbattimento percentuale del COD pari al 17,41%.

2.3 Processi di ossidazione avanzata

I processi di ossidazione avanzata (POA's) sono stati definiti da Glaze et al. (1987) come quelli processi e trattamenti delle acque a pressione e temperatura vicine alle condizioni ambientali, che coinvolgono la generazione di radicali idrossile in quantità sufficiente ad interagire con i composti organici del mezzo. Questa è una famiglia di metodi in cui sono incluse tutti i processi catalitici e non catalitici che utilizzano la elevata capacità ossidante del radicale ossidrilico e che si differenziano per il modo in cui hanno generato detto radicale.

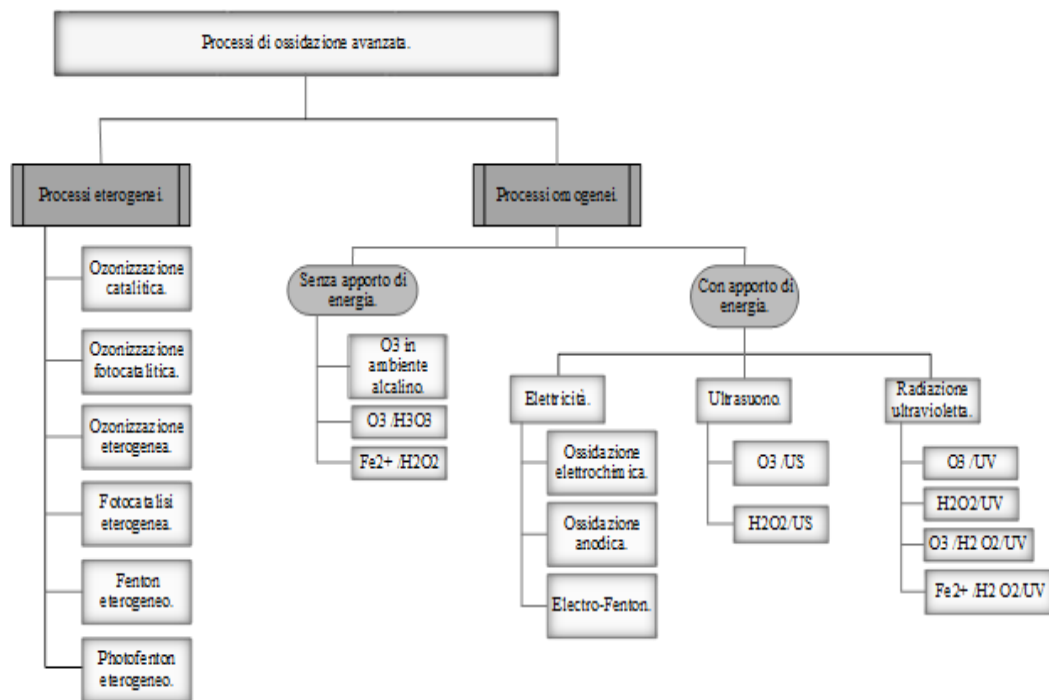


Figura 2.5. Classificazione dei Processi di Ossidazione Avanzata.

2.3.1 Fotocatalisi Eterogenea

2.3.1.1 Fondamento teorico

La fotocatalisi eterogenea così come altri processi di ossidazione avanzata, sono buoni esempi del uso dei catalizzatori per il trattamento e degradazione degli inquinanti^[9]. La IUPAC definisce il termine fotocatalisi come la reazione catalitica che coinvolge l'assorbimento della luce per mezzo di un catalizzatore o substrato. Questa definizione implica due tipi di reazioni:

- Una a causa dell'eccitazione diretta del semiconduttore, affinché questo assorba i fotoni utilizzati nel processo, e/o
- Una seconda reazione dovuta all'eccitazione di molecole contaminanti adsorbiti sulla superficie del catalizzatore, che a sua volta possono cedere elettroni al catalizzatore^[10].

Il primo caso è il più comune e di solito indicato quando viene usato il termine fotocatalisi eterogenea.

Tra i vari catalizzatori utilizzati nei processi fotocatalitici sono in evidenza i materiali semiconduttori di banda larga, come possono essere: TiO_2 , ZnO , CdS , Ossido di Ferro, WO_3 , ZnS , ecc. Questi ossidi metallici sono economicamente abbordabile, contengono elementi relativamente abbondanti in natura e possono essere eccitati con luce di bassa energia, assorbendo parte della radiazione. Tuttavia, il materiale che ha mostrato una maggiore attività fotocatalitica nella maggior parte degli studi condotti sulla fotocatalisi è il TiO_2 . Oltre alla sua relativamente alta attività, il TiO_2 ha altre proprietà desiderabili in un fotocatalizzatore: stabilità alla corrosione, bassa tossicità e basso costo^[11].

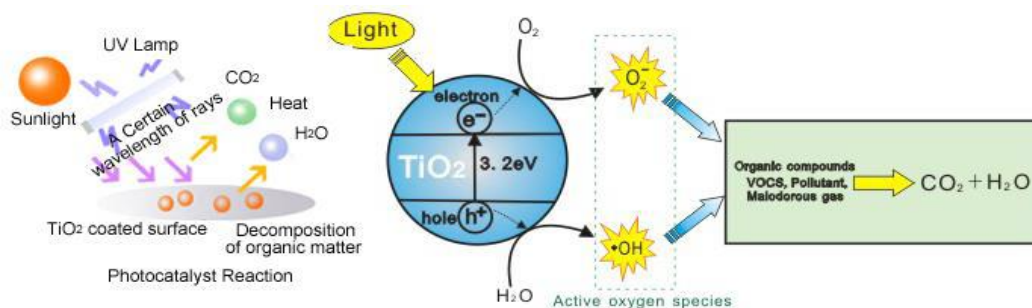


Figura 2.6. *Illustrazione del processo della fotocatalisi eterogenea in una particella di TiO_2 .*

In generale si può riassumere che il processo fotocatalitico è basato sulla eccitazione di un semiconduttore, attraverso l'assorbimento della luce di diverse lunghezze d'onda. Quando sul fotocatalizzatore incide una luce sufficientemente energetica da soddisfare o superare l'energia del bandgap del semiconduttore, si verifica l'eccitazione di un elettrone dalla banda di valenza alla banda di conduzione. In questo modo, si ottengono coppie elettrone-lacuna che sono capaci di migrare verso la superficie del catalizzatore e quindi reagire con le specie adsorbite. Le lacune formate nella banda di valenza del solido reagiscono con le specie datori di elettroni; per esempio, in presenza di ossidrili a livello superficiale (formalmente OH),

generano radicali idrossilici (OH^{\bullet}) che sono responsabile della degradazione della sostanza organica. Nel caso degli elettroni che raggiungono la banda di conduzione, il principale accettore di elettroni è generalmente l'ossigeno, poiché i processi fotocatalitici sono solitamente realizzate in ambienti aerobici. Tuttavia, in concorrenza con i processi di trasferimento di carica si trovano i processi di ricombinazione, in cui le coppie elettrone-lacuna generate si ricombinano prima che reagiscono con le specie sulla superficie, dissipando in tal modo l'energia. Va notato che la ricombinazione dei due e^{-}/h^{+} è nocivo per l'efficienza del processo fotocatalitico, in quanto riduce il numero di elettroni e lacune che possono essere trasferite alla specie adsorbita sulla superficie del semiconduttore, che sono responsabili della produzione delle specie attive nel processo fotocatalitico.

D'altra parte, i processi d'assorbimento della luce, la generazione delle coppie e^{-}/h^{+} e la ricombinazione di cariche sulla superficie o il volume del catalizzatore saranno determinati in gran parte dalle caratteristiche fisico-chimiche dei catalizzatori sintetizzati.

2.3.1.1.1 Parametri che influenzano il processo di fotocatalisi con TiO_2

Ci sono diversi parametri che influenzano la qualità e la quantità nel processo di ossido-riduzione fotocatalitico, tra quelli le più importanti sono:

- *Temperatura:* La variazione della temperatura non influenza significativamente la velocità delle reazioni fotocatalitiche. L'interfaccia ossido/elettrolita è una superficie caricata elettricamente che dipende fortemente dal pH del mezzo ed il carico spostato sulla superficie determina la stabilità colloidale delle particelle di ossido in sospensione^[12].
- *pH:* Il pH della soluzione acquosa influenza significativamente il carico della particella del catalizzatore e dunque la dimensione dei suoi aggregati

e la posizione del massimo e minimo delle bande del TiO_2 a causa del suo carattere anfotero. Si deve lavorare a un pH diverso al punto di carica zero dove la superficie di ossido non è caricata. Il punto di carica zero (isoelettrico) del TiO_2 è di circa al pH 7. Al di sopra o al di sotto di questo valore, il catalizzatore è positivamente o negativamente caricato. Valori vicino alla neutralità non hanno alcun effetto significativo sul funzionamento. Un'analisi dettagliata del pH ottimale comprende non solo la loro incidenza sul substrato iniziale, ma anche l'impatto che ha sul resto dei composti intermedi generati durante la degradazione^[13].

- *Influenza dell'ossigeno:* L'ossigeno è necessario per la completa mineralizzazione della sostanza inquinante e non deve competere con altre specie durante l'adsorbimento sul catalizzatore. L'ossigeno diminuisce la ricombinazione del elettrone-lacuna e inoltre genera radicali altamente reattivi del tipo $O_2\cdot$. La concentrazione di ossigeno influenza direttamente la velocità di reazione, la quale aumenta con la pressione parziale del ossigeno in acqua^[14].
- *Intensità della luce:* La velocità di reazione è proporzionale all'intensità della luce fino a una certa intensità per ogni processo specifico. Da questa intensità caratteristica, la velocità di reazione è proporzionale alla radice quadrata della intensità della luce a causa dell'aumento della ricombinazione elettrone-lacuna^[15]. Nel processo di degradazione catalitica degli agenti inquinanti influisce un certo numero di parametri, che vanno dalla natura del catalizzatore, la configurazione del fotoreattore, la sorgente della luce utilizzata, fino ai processi di adsorbimento dell'inquinante sul catalizzatore, che sono colpiti per le proprietà dello stesso. Le reazioni possono essere di ordine 1, $\frac{1}{2}$, o 0, a seconda dell'intensità di irraggiamento^[16].

2.3.1.2 Attrezzature e Procedure

Questo processo di ossidazione avanzata viene definita precedentemente come l'accelerazione di una fotoreazione in presenza di un catalizzatore; il quale, al essere attivato per l'assorbimento della luce, accelera il processo ed interagisce con l'inquinante attraverso un stato eccitato o dall'apparizione di coppie elettrone-lacuna. In questa ricerca, sono state studiate le condizioni fotocatalitiche per il trattamento del acqua di vegetazione dopo il processo di coagulazione ed elettrocoagulazione.

Per lo sviluppo di questa ricerca, è stato utilizzato un reattore tipo batch con agitazione meccanica continua senza ricircolo. Questo sistema è composto da un Baker (elaborato in Pyrex) con un volume pari a 2 litri, il quale è stato sottoposto l'irraggiamento di una lampada UV di 45 W e una lunghezza d'onda pari a 365 nm. In tutti i test effettuati, il reattore si trovava sotto una cappa coperta, consentendo una maggiore concentrazione della radiazione UV emessa della lampada all'interno del reattore, favorendo così il processo di ossidazione della sostanza inquinante. Questo montaggio può essere visto nella Figura 2-7.

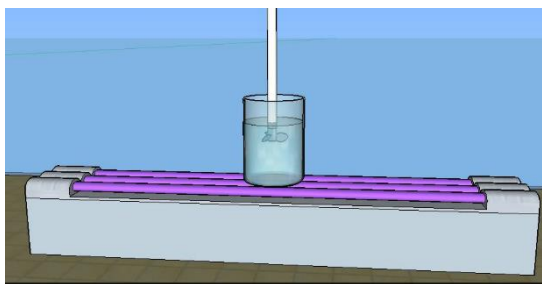


Figura 2.7. Installazione sperimentale del sistema fotocatalitico.

Il trattamento fotocatalitico è stato eseguito in due passi: il primo che consiste nell'attivazione del catalizzatore, ed il secondo che comprende l'aggiunta del catalizzatore attivato nel reattore.

Per l'attivazione del catalizzatore, è stato utilizzato un piccolo reattore tipo batch con agitazione magnetica, nel quale sono stati versati 100 ml di una soluzione acida di concentrazione pari a 0.1 M d'acido nitrico HNO_3 al 70% e un dosaggio di

catalizzatore pari a 1.5 g/L. È importante sottolineare che, le soluzioni acide aiutano all'adsorbimento sulla superficie del TiO_2 , e promuovono così la degradazione della sostanza organica nel processo fotocatalitico, giacché questo genera una piccola variazione nel pH e come conseguenza la formazione di radicali $\bullet\text{OH}^{[17]}$. Il fotocatalizzatore usato è il biossido di titanio Degussa P-25 ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{TiO}_2$) con un diametro medio di 79 nm. L'agitazione è stata mantenuta a una velocità di rotazione elicica pari a 2 rpm per 8 ore. Nel secondo passo, se aggiunge il catalizzatore attivato, secondo il disegno sperimentale spiegato precedentemente. L'agitazione è stata mantenuta a una velocità di rotazione elicica pari a 500 rpm per 4 ore. Al termine del trattamento, il catalizzatore è stato recuperato tramite un magnete e rigenerato per essere usato nel prossimo batch. Inoltre, sono state realizzati 10 batches per l'acqua proveniente del processo di coagulazione, ognuno con un volume pari a 1.65 litri, e 6 batches per l'acqua proveniente dal processo di elettrocoagulazione, ognuno con un volume pari a 1.8 litri.

2.3.1.3 Risultati

Nel trattamento fotocatalitico, sono state effettuati misure del COD per ogni batch, ottenendo così le curve di efficienza mostrate nelle Figure 2-8 e 2-9, si può osservare un'efficienza massima rispettivamente del 57.6% e 78.10% per l'acqua proveniente del processo di coagulazione ed elettrocoagulazione.

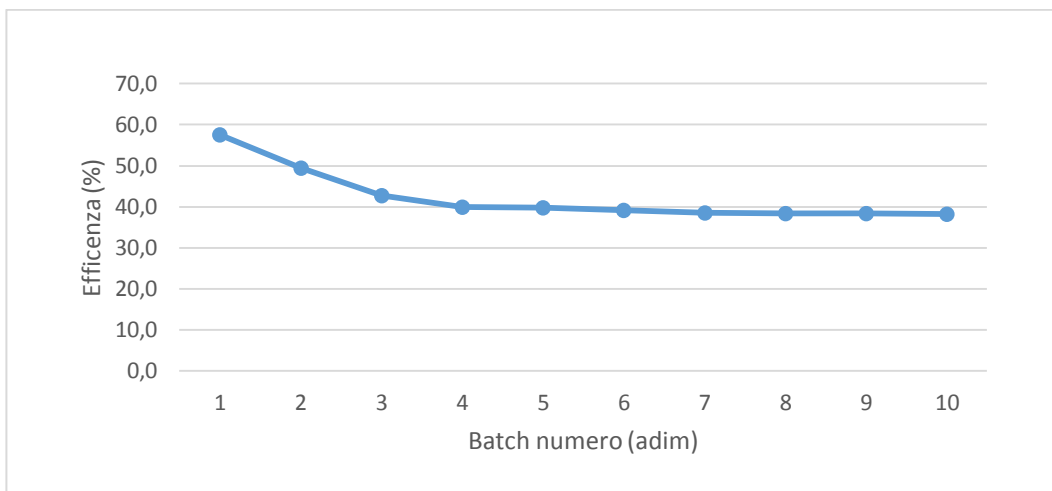


Figura 2.8. Percentuali di degradazione ottenuti nel trattamento fotocatalitico per l'acqua proveniente dal processo di coagulazione.

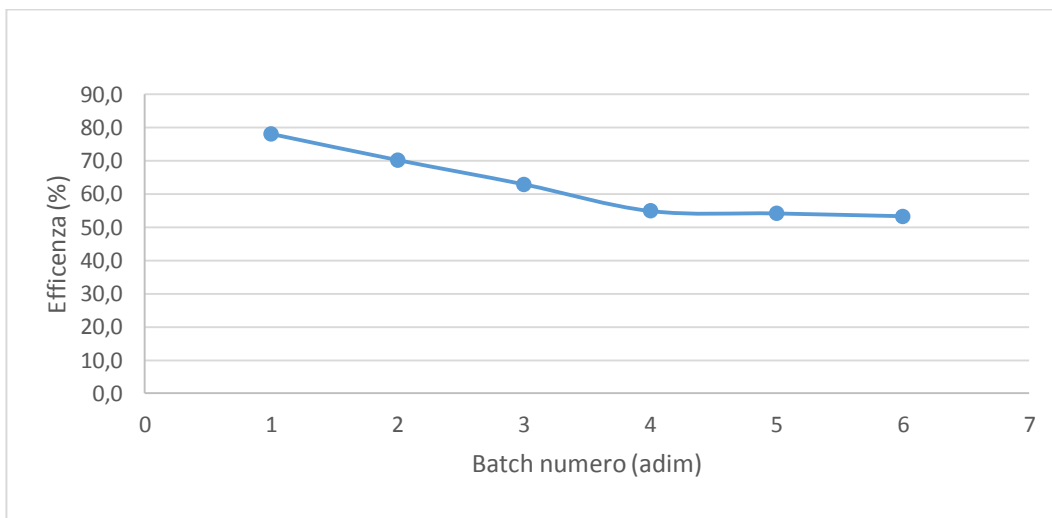


Figura 2.9. Percentuali di degradazione ottenuti nel trattamento fotocatalitico per l'acqua proveniente dal processo di elettrocoagulazione.

L'irraggiamento delle particelle di TiO_2 con la luce ultravioletta provoca la degradazione della materia organica presente nell'acqua proveniente dal processo di coagulazione ed elettrocoagulazione. Questo perché, il biossido di titanio TiO_2 ha un gap di banda di 3,2 eV, quindi il catalizzatore ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{TiO}_2$) è foto-eccitato dal

contatto con la luce UV ($\lambda \leq 380$ nm). La reazione della banda nella formazione delle coppie elettrone-lacuna viene mostrata nell'equazione 2.1:



Queste coppie elettrone-lacuna possono ricombinarsi, generando rilascio di calore, oppure possono migrare verso la superficie del semiconduttore, dove subiscono reazioni redox con gli ioni e le molecole che sono vicino a se stesso^[18].

Nelle Figure 2-8 e 2-9, si può osservare come l'efficienza in ogni batch diminuisce in confronto al batch precedente, questo è dovuto al riutilizzo del fotocatalizzatore, al diminuire la concentrazione del catalizzatore fresco, le percentuali di degradazione diminuisce significativamente, cioè, a bassa concentrazione del catalizzatore fresco in soluzione, l'ingresso della luce UV è inibita, e sono generate basse tasse di degradazione.

Al termine del trattamento fotocatalitico sono state effettuati misure del COD dopo la realizzazione dei batchs, trovando un valore di COD pari a 24,23 g/L e 10,64 g/L per l'acqua di vegetazione proveniente del processo della coagulazione ed elettrocoagulazione, si evince che la fotocatalisi ha permesso una riduzione rispettivamente del COD pari al 37,6% e 70,1%.

Capitolo 3. I Processi a Membrana.

Questo capitolo ha il solo scopo di richiamare i concetti di base legati ai processi a membrana ritenuti utili al fine di comprenderne i principi di funzionamento.

3.1 Fondamenti dei Processi a separazione a membrana.

I primi riferimenti sulla ricerca nel campo delle membrane risalgono a metà del secolo XVIII. In tali studi, sono stati osservati e studiati i fenomeni osmotici. Tuttavia, le prime membrane sono stati commercializzati fino al secolo XX. Ma senza dubbio, è diventata una delle tecnologie di separazione più importante solo tre decenni fa, in concomitanza con lo sviluppo delle membrane asimmetriche.

Negli ultimi anni lo studio dei processi a membrana, ha attirato molti sforzi. I lavori di ricerca più recente se concentra sullo sviluppo di nuovi materiali per la fabbricazione delle membrane, nella modellizzazione di vari processi a membrana e nel determinare l'influenza dei diversi variabili e fenomeni in questi processi.

3.1.1 Le Membrane

Una membrana viene concepito come una fase semipermeabile che limita il passaggio di alcune specie o sostanze. Questo è, in sostanza, una barriera selettiva interposta tra la corrente di alimentazione e la corrente di prodotto di questa interposizione. In tal maniera, è possibile arricchire o impoverire una corrente in uno o più composti. La densità di flusso di queste sostanze attraverso la membrana è dovuta alle diverse forze motrice, essendo le più importante i gradienti di pressione, concentrazione o potenziale elettrico su entrambi lati della membrana.

L'America Water Works Association (AWWA) Research Foundation, definisce un processo a membrane come un'operazione unitaria di separazione in cui l'elemento separatore è una membrana semipermeabile, e dove il processo di separazione avviene a causa dell'esistenza di una forza motrice. I processi a membrana possono essere classificati, sulla base della forza motrice, come è mostrato nella Tabella 3.1.

In generale, i flussi partecipanti nel processo di separazione, siano di entrata come di uscita possono essere liquidi, gas o una combinazione di entrambi, essendo la membrana in grado di trasportare in maniera preferenziale, attraverso di essa, uno o più componenti della corrente di alimentazione, generando così il permeato del processo. Questa selettività mostrata è conseguenza delle differenze, o somiglianze nelle proprietà fisiche o chimiche tra la membrana e la specie a separare.

Processo	Forza Motrice
Osmosi Inversa	Differenza di pressione.
Nanofiltrazione	Differenza di pressione.
Ultrafiltrazione	Differenza di pressione.
Microfiltrazione	Differenza di pressione.
Dialisi	Differenza di concentrazione.
Elettrodialisi	Differenza di potenziale elettrico.
Pervaporazione	Differenza di pressione parziale.
Separazione di gas	Differenza di pressione.

Tabella 3.1. Classificazione dei processi a membrana per forza motrice.

Quelli componenti che non attraversano questa barriera generano la corrente chiamata concentrato o retentato. Perciò, la corrente di permeato come questa, saranno arricchite in uno o più specie; permettendo, così, definire la membrana come “una regione di discontinuità interposta tra due fasi”. Tenuto in conto questo ragionamento, una membrana può essere gassosa, liquida, solida o una combinazioni di questi. La figura 3-1^[19] mostra lo schema basico di un processo a membrana.

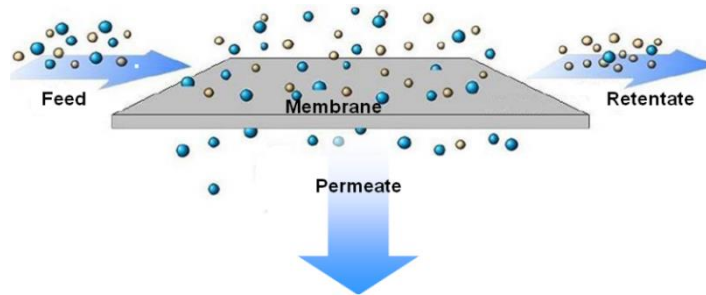


Figura 3.1. Principio di funzionamento dei processi di separazione a membrana.

La rapida espansione, dal 1960, dell'impiego delle membrane nei processi di separazione su scala industriale è stata guidata da due fatti: la fabbricazione di membrane in grado di fornire un elevato flusso di permeato e la fabbricazione di dispositivi compatti, economici e facilmente intercambiabile dove disporre una elevata superficie per il utilizzo della stessa.

Fino ad oggi, i gruppi di processi a membrana più studiati sono quelli in cui la forza motrice è il gradiente di pressione, i quali comprendono la Microfiltrazione, Ultrafiltrazione, Nanofiltrazione e l'Osmosi Inversa. Essi possono essere classificati in base al tipo di sostanze che sono rifiutati dalla membrana. Questa classificazione può essere vista nella Figura 3-2^[20].

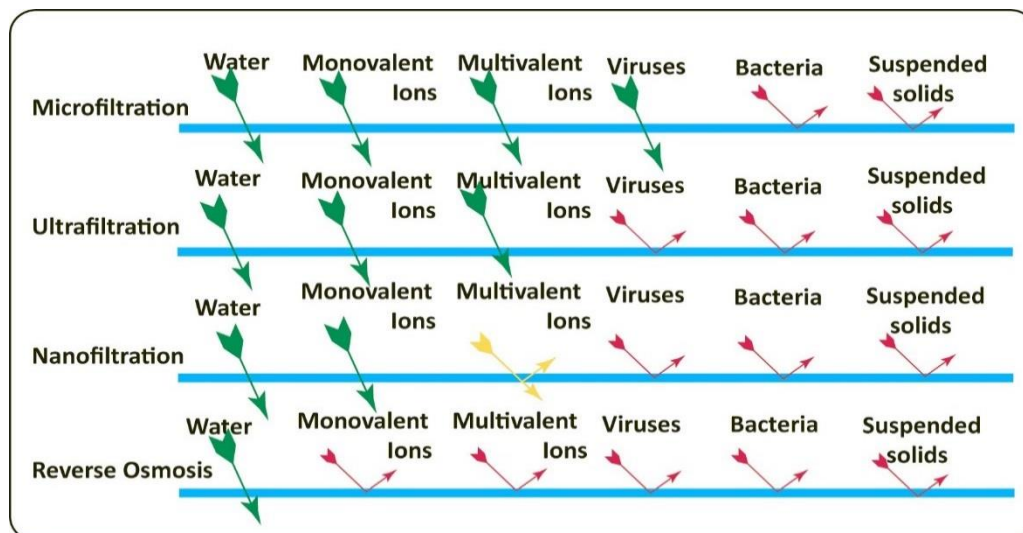


Figura 3.2. Livelli di separazione negli processi a membrana per gradiente di pressione.

La Microfiltrazione si riferisce a tutti i processi di filtrazione con membrane porose, generalmente simmetriche, per rimuovere la torbità, particelle sospese, batteri e alcuni microorganismi patogeni, con dei pori compresi tra 0,1 e 10 micron, mediante un meccanismo di setacciatura. La differenza di pressione idrostatica applicata è bassa, tipicamente fino a 2 bar. L'Ultrafiltrazione utilizza membrane porose con una dimensione media dei pori nell'intervallo tra 0.001 e 0.1 micro per la separazione dell'acqua e microsoluti di virus, colloidi e macromolecole. La caduta di pressione imposta è maggiore nella MF ed è normalmente nell'intervallo 1-5 bar. La maggior parte delle membrane usati nell'UF sono asimmetrici e la resistenza idrodinamica si genera in uno strato molto sottile di uno spessore di circa 1 micron a contatto con l'acqua di alimentazione.

Le tecnologie di Nanofiltrazione e Osmosi Inversa sono utilizzati principalmente nella depurazione delle acque. Le membrane NF e RO sono molto simili, tranne che quest'ultimo abbia una struttura più densa. Questo significa che la NF si utilizza in operazioni di smaltimento di composti organici e metalli. Negli Operazioni di NF/OR il flusso dell'acqua attraverso la membrana è inversamente proporzionale (circa) allo spessore della membrana. Pertanto, le membrane hanno una struttura asimmetrica, con uno strato denso di spessore <1 micron su uno strati poroso di spessore 50-150 micron, che forniscono proprietà di resistenza meccanica. Da un punto di vista economico, le tecnologie di RO, UF e MF coprono oltre il 60% del mercato mondiale della tecnologia a membrane.

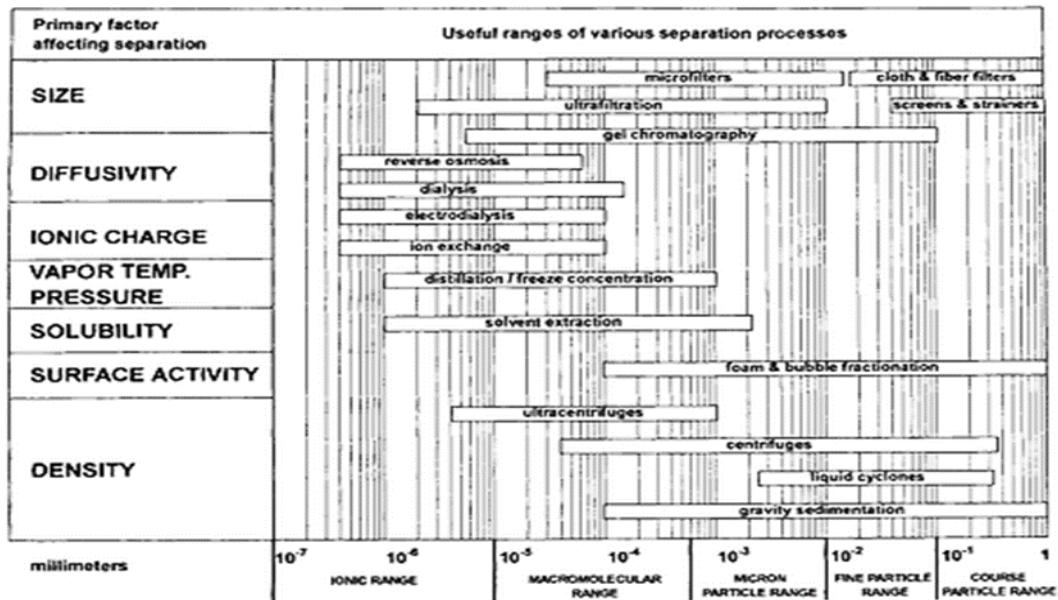


Figura 3.3. Confronto del campo d'impiego dei fenomeni di separazione attraverso le membrane con quelli convenzionali.

La Figura 3-3^[21] mostra in maniera di confronto alcuni processi di separazione, sia tradizionali come di membrane; considerando la dimensione delle particelle (e peso molecolare di essi) che è in grado di trattenere, e l'agente fondamentale che causa il processo.

3.1.2 Caratteristiche delle membrane

Le membrane devono soddisfare i seguenti requisiti:

- **Essere efficaci nella separazione:** avere una soglia di separazione ben definita e relative con le dimensioni dei pori e la struttura chimica della membrana,
- **Flusso:** Una permeabilità intrinseca alta che ha relazione con la struttura densa o porosa così come lo spessore dello strato attivo,
- **Resistenza meccaniche, chimica e termica:** che dipende dalla natura chimica del materiale utilizzato e che deve essere adattato al processo di filtrazione scelto.

3.1.3 Classificazione delle membrane

Le membrane possono essere classificate secondo parametri caratteristici delle stessi:

- Un primo tipo di classificazione delle membrane fa riferimento ai materiali di cui queste sono costituite: organiche o inorganiche, naturali o sintetiche e solide o liquide.
- In base alla loro struttura le membrane si suddividono in: isotrope o simmetriche, costituite da una struttura simmetrica a canali, presentano problemi di ostruzione dei pori; anisotrope o asimmetriche, composte da uno strato più denso dello spessore di 0.1-5 μm poggiato su una struttura di sostegno spessa 150-200 μm ; e composite, sono ottenute stendendo su una membrana asimmetrica un film sottile avente pori di dimensioni estremamente ridotte.
- A seconda della loro struttura fisica possono essere classificati in: microporose, sono strutture porose che hanno una distribuzione stretta delle dimensioni dei pori. Le membrane che rientrano in questo gruppo hanno una distribuzione dei diametri dei pori di 0,001 mm - 10 mm; dense, sono strutture senza pori dove il passaggio delle sostanze attraverso la membrana segue un modello di soluzione-diffusione, in cui i componenti della soluzione vengono sciolti nella membrana e poi si diffondono attraverso la stessa. La diversa solubilità e diffusività dei componenti della soluzione nella membrana consente la separazione delle sostanze di dimensione di molecole ed ioni. A causa delle forti pressioni a cui avvengono questi processi le membrane sono di tipo anisotropico; anisotrope, costituiti da una pellicola sottile (spessore o pori molto fini) supportata su un'altra pellicola più spessa e porosa, in modo che la prima pellicola sia responsabile del processo di separazione e la seconda fornisca al sistema la resistenza meccanica sufficiente per resistere alle condizioni di lavoro.

3.1.4 Moduli a Membrana

Le membrane vengono montate su opportuni supporti, in cui sono collegate le tubazioni di alimentazione e di scarico in modo da formare dei moduli. Con il termine modulo si indica la più piccola unità contenente di una o più membrane e le relative strutture di supporto, che può operare indipendentemente dal resto dell'impianto. La geometria del generico modulo è tale da aumentare la superficie specifica e minimizzare lo sporcamento della membrana.

Attualmente le configurazioni o moduli in cui sono presentate le membrane sono denominati:

3.1.4.1 Ad avvolgimento a spirale (o spiral wound): Moduli costituiti da una coppia di membrane piane incollate tra loro su tre lati e con il quarto collegato ad un canale centrale di raccolta del permeato. Le membrane sono poi avvolte attorno al detto canale. I due fogli di membrana sono separati da una rete spaziatrice per il drenaggio del permeato. Questi moduli possono essere alloggiati in serie in un solo elemento tubolare. Hanno il pregio della compattezza ma hanno una bassa resistenza allo sporcamento a causa delle dimensioni ridotte dei passaggi ed alle basse velocità di flusso. Sono adottate per l'osmosi inversa e la nanofiltrazione a volte anche per l'ultrafiltrazione;

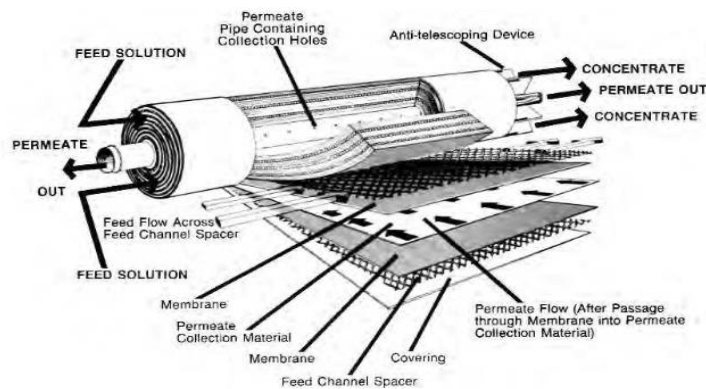


Figura 3.4. Struttura di un modulo con avvolgimento a spirale.

3.1.4.2 A moduli piani (o plate and frame): Ciascuna membrana è appoggiata su un supporto piano con una griglia di drenaggio per evitare lo schiacciamento del compartimento del permeato. Varie unità di questo tipo sono assemblate insieme (sia in verticale che in orizzontale) su due lati di un supporto rigido canalizzato detto cartuccia. Le cartucce sono inserite parallelamente all'interno di appositi moduli di contenimento con canali comuni per l'alimentazione e per la raccolta del permeato.

Le membrane piane sono realizzate in materiale polimerico e possono operare sia nel campo della micro che ultrafiltrazione. La portata specifica può variare notevolmente, anche e soprattutto in funzione del tipo di refluo da trattare (flusso critico, ovvero il valore di portata specifica, al di sotto del quale non si verificano intasamenti). Il sistema di aspirazione del permeato si basa su pompe autoadescanti autoregolate da inverter/pressostato, normalmente funzionanti in aspirazione continua con microcicli di rilassamento opportunamente calibrati. Per il mantenimento nel lungo periodo della permeabilità, sono previsti periodici lavaggi in controcorrente, con una frequenza variabile da un mese ad un anno. Con questa tipologia di membrane è possibile operare la filtrazione anche in presenza di concentrazioni di fango fino a 25-30 gr/l.

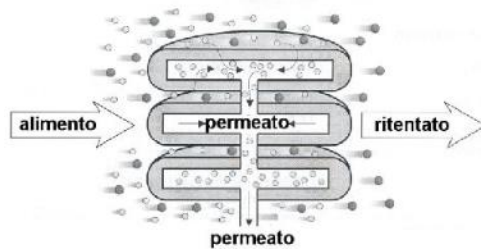


Figura 3.5. Struttura di un modulo piane.

3.1.4.3 A fibre cave (o hollow fine fiber): questi moduli sono costituiti da tubicini di materiale sintetico del diametro inferiore a 0,1 μm . Tali tubicini sono a struttura asimmetrica e vengono inseriti, con percorso a U, all'interno di un tubo in pressione. Le due estremità di ciascun tubicino in setti in resina epossidica;

Le membrane a fibra cava immersa prevedono una separazione a livello di ultrafiltrazione, e oltre che per la forma, si differenziano da quelle a pannelli piani per:

- Composizione della membrane (PE e/o PVDF, con proprietà non ionica e idrofila).
- Funzionamento detto OUT-IN, ovvero con l'aspirazione del permeato interrotta per brevi intervalli da un funzionamento in controlavaggio.

Questi moduli si prestano ottimamente al trattamento di reflui diluiti (COD di 200-1000 mg/l) e con concentrazioni di fango contenute entro i 10-12 kgSS/mc.

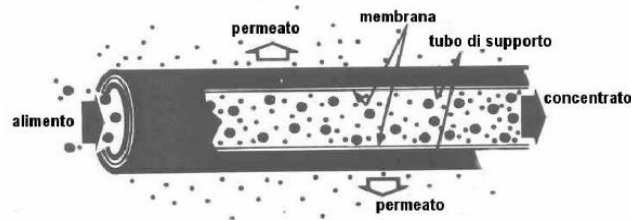


Figura 3.6. Struttura di un modulo a fibra cave.

3.1.4.4 A moduli tubolari (o tubular): In questo caso la membrana è appoggiata alla parete interna di un tubo poroso di norma in materiale plastico. Più elementi così raggruppati, costituiscono un singolo modulo. I vari elementi costituenti un singolo modulo possono essere (o meno) tutti contenuti all'interno di un supporto tubolare esterno (involucro). I singoli moduli possono essere collegati sia in serie che in parallelo. In questi moduli l'alimento fluisce all'interno di ciascun tubo poroso, facendo fuoriuscire lateralmente il permeato, che è raccolto dall'eventuale involucro esterno. Questi moduli sono adottati principalmente per la microfiltrazione e l'ultrafiltrazione.

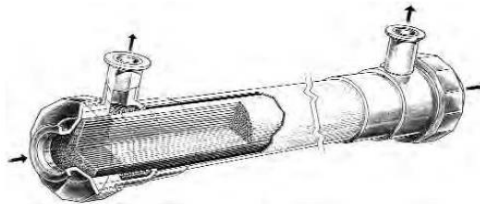


Figura 3.7. Struttura di un modulo tubolari.

Nella Tabella 3.2 ci presentano alcune delle caratteristiche più importanti di questi tipi di configurazione.

Configurazio ne	Superficie Specifica ($m^2 \cdot m^{-3}$)	Costi	Condizioni di turbolenza	Vantaggi	Svantaggi	Applicazioni
--------------------	---	-------	--------------------------------	----------	-----------	--------------

Piane con supporto	400-600	Alti	Discrete	Possono essere pulite.	Progettazione complessa. Non Possono essere contro lavate.	ED UF RO
Con avvolgimento a Spirale	800-1000	Bassi	Scarse	Bassi costi energetici. Schemi robusti e compatti meccanica.	Pulizia complessa. Non possono essere contro lavate.	RO UF

Tabella 3.2. Caratteristiche delle diversi tipi di moduli.

Configurazione	Superficie Specifica (m²-m³)	Costi	Condizioni di turbolenza	Vantaggi	Svantaggi	Applicazioni
Tubolari	20-30	Molto alti	Molto buone	Si prestano facilmente a pulizia meccanica. Operano ad alte concentrazioni di solidi.	Alta sensibilità agli shock di pressione.	MF UF RO
Fibre Cave	5.000-40.000	Molto bassi	Molto scarse	Possono essere controllavate Consentono	Alta sensibilità agli shock di pressione.	MF UF RO

				Schemi compatti Resistono ad Alte concentrazioni colloidali		
--	--	--	--	---	--	--

Tabella 3.3. Caratteristiche delle diversi tipi di moduli. (Continuazione)

3.1.5 Tipi di Filtrazione

I vari moduli descritti possono esser connessi a seconda delle esigenze del processo. Di solito viene utilizzato uno schema con alimentazione tangente o cross flow.

3.1.5.1 Flusso tangenziale (cross flow): il refluo scorre tangenzialmente e viene forzato ad attraversare la membrana dalla pressione che agisce sulle due facce della stessa; è utilizzato per il trattamento di fluidi con elevato contenuto di solidi sospesi.

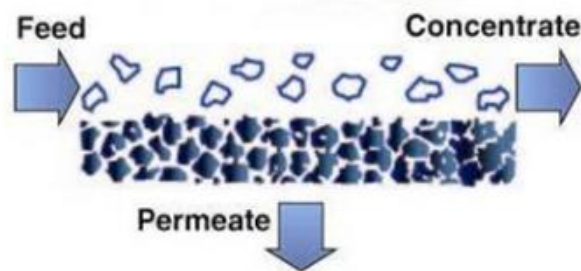


Figura 3.8. Schema a cross flow.

3.1.5.2 Flusso ortogonale (dead end o a fondo cieco a flusso totale): Il refluo entra ortogonalmente nella membrana; il ritentato rappresenta il prodotto trattenuto che si deposita sulla membrana stessa fungendo anch'esso da strato filtrante e determinando una riduzione del flusso permeato a causa

dell'aumento della resistenza alla filtrazione; è utilizzato per il trattamento di fluidi con basso contenuto di solidi sospesi ed è meno costoso di quello tangenziale.

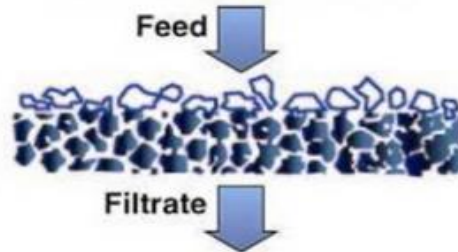


Figura 3.9. *Schema dead-end.*

3.1.6 Parametri di processo

Il corretto funzionamento di una membrana si ottiene quando se mantiene il flusso del permeato e il coefficiente di reiezione entro le condizioni di progettazione, cioè, senza grandi cambiamenti nella differenza di proprietà (pressione, potenziale elettrico) che genera il flusso di permeato. A seguito sono presentati alcune definizioni di base necessarie per caratterizzare le prestazioni delle operazioni di separazione a membrana:

3.1.6.1 Flusso di permeato: Il flusso attraverso una membrana, indicato talvolta come velocità di permeazione, è la quantità di materia che permea attraverso la membrana, espresso in

$$\frac{\text{Volume di Permeato}}{\text{Unità di Area della membrana} \cdot \text{Tempo}}$$

Il flusso J_p è fortemente dipendente dalle condizioni di processo ed influenza le performance di un'unità di separazione.

3.1.6.2 Conversione: La conversione, indicata anche come *recupero* o *resa*, è definita come il rapporto tra la quantità permeata e quella alimentata:

$$S = \frac{q_p}{q_a} \quad (3.1)$$

Il campo di esistenza di S è compreso tra 0 ed 1, dove il limite superiore corrisponde al caso della filtrazione dead-end. Nelle operazioni di filtrazione in cross-flow i valori tipici di conversione cadono nel range 0,15 - 0,5 e sono dettati dalla tipologia di membrana adottata (dati forniti dal costruttore).

3.1.6.3 Ritenzione: La ritenzione o *coefficiente di ritenzione* esprime una misura della quantità di soluto trattenuto dalla membrana:

$$R = \left(\frac{C_f - C_p}{C_f} \right) \cdot 100\% = \left(1 - \frac{C_p}{C_f} \right) \cdot 100\% \quad (3.2)$$

La ritenzione viene espressa in percentuale e pertanto il suo campo di esistenza è compreso tra 0 e 100%. Nel caso di applicazioni come GS o PV dove la separazione avviene tra due liquidi o due gas è preferibile l'utilizzo della *selettività*, definita sulla base dei fattori separazione:

$$\alpha_{i,j} = \frac{\frac{y_i}{y_j}}{\frac{x_i}{x_j}} = \frac{y_i}{y_j} \frac{x_j}{x_i} \quad (3.3)$$

La selettività definita in questo modo è del tutto analoga alla definizione di *volatilità relativa* impiegata nella distillazione.

È necessario sottolineare che sebbene la conversione sia unicamente funzione delle portate e la ritenzione dipenda solo dalle concentrazioni questi due parametri non sono indipendenti. In un processo reale conversione e

ritenzione si influenzano reciprocamente e non possono quindi essere prese singolarmente a rappresentazione di un processo a membrane ma devono essere sempre considerate in coppia.

3.1.6.4 Molecular Weight Cut-Off: La porosità di una membrana si esprime generalmente in base alla dimensione delle particelle che è in grado di trattenere. Un parametro importante per la caratterizzazione della selettività di una membrana è il MWCO, che rappresenta il peso molecolare delle più piccole particelle che sono trattenute dalla membrana.

3.1.6.5 Pressione osmotica: è una proprietà colligativa associata alle soluzioni. Quando due soluzioni con lo stesso solvente, ma a concentrazioni diverse di soluto, sono separate da una membrana semipermeabile (cioè che lascia passare le molecole di solvente ma non quelle di soluto), le molecole di solvente si spostano dalla soluzione con minore concentrazione di soluto (quindi maggiore concentrazione di solvente) alla soluzione con maggiore concentrazione di soluto (quindi minore concentrazione di solvente), in modo da uguagliare (o meglio, rendere vicine) le concentrazioni delle due soluzioni. La pressione che occorre applicare alla soluzione affinché il passaggio del solvente non avvenga è detta appunto "pressione osmotica".

Il meccanismo con il quale si manifesta la pressione osmotica può essere interpretato considerando anzitutto che le particelle di un soluto tendono a disperdersi uniformemente nel solvente, anche contro la gravità, così come quelle di un gas tendono a occupare tutto lo spazio a loro disposizione: le particelle di soluto esercitano perciò una pressione analoga alla pressione gassosa.

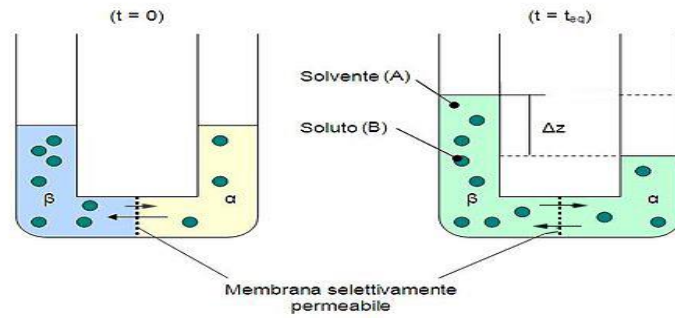


Figura 3.10. Effetti della pressione osmotica sul livello di due setti contenenti soluzioni a diversa concentrazione.

Per ottenere una equazione relativa alla pressione osmotica, si deve considerare un sistema costituito da due soluzioni (α e β) all'equilibrio, con concentrazioni diverse dei componenti A (solvente) e B (soluti). Supponiamo più precisamente che la soluzione α sia costituita da solvente puro (A). Le due soluzioni sono separate da una membrana permeabile al solo componente A.

Essendo le due soluzioni a contatto tramite la membrana, all'equilibrio avremo l'uguaglianza dei potenziali chimici del componente A nelle due soluzioni, ovvero:

$$\mu_A^\alpha = \mu_B^\beta \quad (3.4)$$

da cui:

$$\mu_A^{*\alpha} = \mu_B^{*\beta} + RT \cdot \ln(x_\alpha) \quad (3.5)$$

$\mu_A^{*\alpha}$ e $\mu_B^{*\beta}$ si riferiscono a due pressioni differenti, quindi hanno valori diversi. In particolare, chiamiamo rispettivamente p la pressione che insiste sulla membrana dal lato della soluzione α e p' la pressione che insiste sulla membrana dal lato della soluzione β .

Essendo la variazione del potenziale chimico di un componente i in condizioni isoterme pari al volume parziale molare, cioè

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_t = \vartheta \quad (3.6)$$

Sostituendo si ottiene:

$$RT \cdot \ln(x_a) = \int_{p'}^p \vartheta_A dP = \vartheta_A(p - p') \quad (3.7)$$

la differenza tra le pressioni p e p' è la pressione osmotica π , quindi:

$$RT \cdot \ln(x_a) = \int_{p'}^p \vartheta_A dP = \vartheta_A \cdot \pi \quad (3.8)$$

per soluzioni diluite, le seguenti approssimazioni sono valide:

$$-\ln(x_a) \cong 1 - x_A = x_B \cong \frac{n_B}{n_A} \quad (3.9)$$

In cui n_B e n_A indicano le moli di A e B nella soluzione β , e x_B è la frazione molare di B nella soluzione β .

Effettuando le opportune sostituzioni, si ottiene:

$$\frac{n_B}{n_A} = \frac{\vartheta_A \cdot \pi}{RT} \quad (3.10)$$

ma essendo,

$$V = n_A \cdot \vartheta_A + n_B \cdot \vartheta_B \quad (3.11)$$

con V pari al volume di β , ricaviamo infine:

$$\pi = \frac{n_B}{V} \cdot RT = C_B \cdot RT \quad (3.12)$$

con C_B pari alla concentrazione molare di B in β .

3.1.6.6 Pressione di transmembrana (Transmembrane Pressure): L'energia necessaria per il funzionamento della membrana viene fornita da un sistema di pompaggio. La pressione del concentrato è generalmente controllata mediante una valvola; il permeato, invece, viene estratto a pressione atmosferica. A causa della resistenza della membrana, si crea una differenza di pressione fra i due estremi della membrana, questa differenza è definita pressione di transmembrana^[22]. La TMP è calcolata come:

$$TMP = (p - \pi)_{atim} - (p - \pi)_{perm} = \Delta p - \Delta \pi \quad (3.13)$$

C'è una stretta dipendenza fra il flusso e le TMP che determina i differenti funzionamenti di processo.

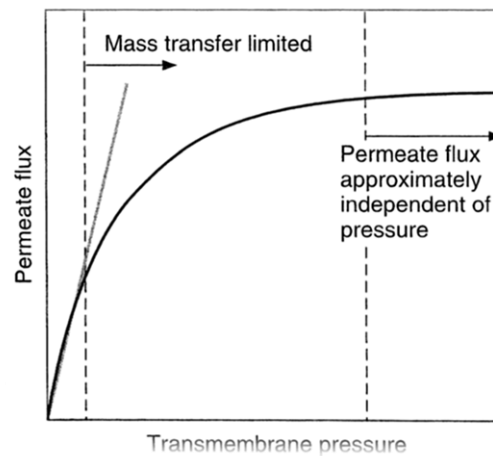


Figura 3.11. Andamento del flusso di permeato in funzione dell'aumento della pressione di transmembrana.

Durante il processo di filtrazione, come mostrato in Figura 3-11, l'aumento del flusso di permeato risulta essere in un primo momento lineare con l'incremento di pressione di transmembrana (regione controllata dalla pressione).

Oltre un certo valore della pressione, gli incrementi di flusso diminuiscono sempre di più ad ogni aumento di pressione finché non si arriva

ad un valore pressoché costante del flusso (steady state), indipendente dalla pressione (regione controllata dal trasferimento di massa).

3.1.6.7 Permeabilità: La permeabilità, indica la superficie della membrana applicando un gradiente di pressione unitario ed è calcolata come il rapporto tra il flusso e la pressione di transmembrana:

$$m = \frac{J}{TMP} \quad (3.14)$$

Rappresenta il coefficiente angolare della retta che interpola i valori di J rispetto a TMP. La diminuzione della permeabilità nel tempo rappresenta la velocità di sporco della membrana, ovvero il cosiddetto fouling rate.

3.1.7 Vantaggi e svantaggi dei Processi a Membrana

I vantaggi dei processi di separazione a membrana rispetto ad altri processi di separazione sono le seguenti:

- Consentono la separazione di sostanze inquinanti che vengono disciolte o disperse in forma colloidale.
- Rimuovono i contaminanti presenti in bassa concentrazione.
- Capacità di operare in condizioni lievi. Ad esempio, mediante i processi a membrana è possibile separare composti senza lavorare ad alte temperature.
- Possono essere combinati con altri trattamenti.
- Processi semplici e disegni compatti, che occupano poco spazio.
- Non c'è bisogno di aggiungere alcun prodotto chimico alieno alla soluzione o sospensione da trattare.
- Basso consumo energetico. Normalmente il principale consumo di energia è il pompaggio delle sostanze.
- Facilità di installazione, disinstallazione e funzionamento.

Nonostante i numerosi vantaggi di processi a membrana, si possono trovare inconvenienti come le seguenti:

- Non eliminano realmente il contaminante, solo lo possono concentrare in un'altra fase.
- Può darsi il caso di incompatibilità tra il contaminante e la membrana.
- Problemi di sporcamento della membrana: necessità di altre sostanze per eseguire la pulizia, regolazione del pH, cicli di stop per la pulizia dell'impianto.
- Scarso dimensionamento: doppio flusso-doppia apparecchiatura (unità modulari).
- Il rumore generato dalle apparecchiature necessarie per raggiungere alte pressioni.

3.2 Fenomeni di trasporto nelle membrane

Il trasporto di massa attraverso una membrana è soggetto alla forze motrici applicata nella separazione, alla natura e struttura della membrana stessa così come alle proprietà fisiche e chimiche delle sostanze che la attraversano. Da questo punto di vista, si può analizzare il trasporto attraverso le forze motrici e due diversi tipi di membrane: porose e non porose.

3.2.1 Forze motrici

Il trasporto di una particella o di una molecola da un lato all'altro della membrana avviene per effetto del fatto che esiste una forza motrice, dovuta all'esistenza di un gradiente di potenziale tra le due fasi, che agisce sulla molecola stessa. L'entità di questa forza è rappresentato dalla differenza di potenziale ai lati della membrana diviso per lo spessore della membrana stessa.

$$F = \frac{\Delta X}{\Delta z} \quad (3.15)$$

Se nessuna forza esterna fosse applicata ad un sistema soggetto ad una differenza di potenziale si osserverebbe lo sviluppo di un flusso opposto al gradiente stesso. Tale flusso rimarrebbe in essere, sebbene calando di intensità, fin tanto che la differenza di potenziale si annulla, condizione che corrisponde all'equilibrio termodinamico. Applicando al sistema una forza esterna è invece possibile mantenere costante il flusso attraverso la membrana dando origine ad una sorta di stato stazionario in cui è possibile identificare una relazione tra flusso e forza motrice del tipo:

$$J = A \Delta X \quad (3.16)$$

In maniera del tutto generale è possibile identificare due differenze di potenziale in grado di generare una forza motrice: la differenza di potenziale chimico e la differenza di potenziale elettrico. I processi a membrana che coinvolgono differenze di potenziale elettrico sono l'elettrodialisi ed altri processi ad esso collegati, che non sono oggetto di questa tesi. La maggior parte dei processi a membrane hanno origine a causa di un differenza di potenziale chimico che, in condizioni isoterme, può essere suddiviso in due contributi dati dalla pressione e dalla concentrazione:

$$\Delta\mu_i = RT\Delta\ln a_i + \vartheta_i\Delta P \quad (3.17)$$

L'identificazione delle forze motrici, almeno da un punto di vista macroscopico, risulta piuttosto semplice così come la loro determinazione sperimentale. Lo stesso non si può dire del fattore di proporzionalità. Esso dipende in effetti da svariate proprietà dei componenti e della membrana

3.2.2 Trasporto attraverso le membrane

Nelle membrane porose è immediato pensare come il trasporto delle molecole avvenga principalmente per effetto dei pori stessi e che quindi i fenomeni in gioco siano di tipo dimensionale. Nelle membrane no porose la permeazione sarà dovuta principalmente a fenomeni di tipo diffusivo, ed entreranno in gioco la solubilità e la diffusione delle singole specie all'interno della membrana stessa.

3.2.2.1 Membrane porose: Le membrane porose, che siano organiche o inorganiche, sono caratterizzate dalla presenza di canali che possono esistere in svariate morfologie come è rappresentato schematicamente in Figura 3.12. L'eterogeneità di morfologie suggerisce che vi siano altrettanti modelli matematici, alla base di questi modelli vi è infatti l'idea di trasformare la membrana, lo strato limite (cake) ed i fenomeni di sporco in resistenze aggiuntive al flusso in modo da poter descrivere la dipendenza di quest'ultimo dalla pressione secondo le note leggi dell'idrodinamica.

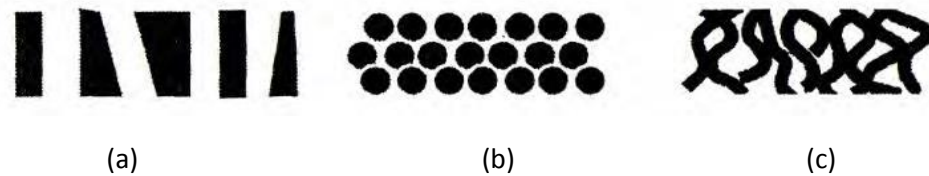


Figura 3.12. Morfologie dei pori in una membrana porosa.

La rappresentazione più semplice è quella di assimilare i pori della membrana a dei cilindri come in Figura 3.12a. Ipotizzando che i pori abbiano tutti lo stesso raggio r e che la lunghezza effettiva dei pori ℓ sia mediamente la stessa per tutti i pori e pari allo spessore della membrana Δz , si può descrivere il flusso J attraverso la membrana come:

$$J = \left(\frac{\epsilon r^2}{8\mu\tau} \right) \frac{\Delta P}{\Delta Z} \quad (3.18)$$

Dove:

$$\varepsilon = \frac{n_{pori}\pi r^2}{Area_{memb}} \quad (3.19)$$

L'equazione 3.18 è derivata direttamente dall'equazione di Hagen-Poiseuille e pertanto risulta valida solo nel caso del moto laminare, cioè quando $Re_{poro} < 2000$. Confrontando l'equazione 3.18 con l'equazione 3.16 si può notare una corrispondenza tra il fattore di proporzionalità A e la parte tra parentesi della 3.18. L'equazione di Hagen-Poiseuille offre una buona descrizione dei fenomeni di trasporto all'interno di pori cilindrici e paralleli, tuttavia la maggior parte delle membrane porose non presenta questo genere di geometria.

Più diffusa è la geometria raffigurata in Figura 12b, comune sia tra le membrane organiche che inorganiche. Il flusso attraverso una geometria assimilabile a delle sfere impaccate può essere descritto dall'equazione di Kozeny-Carman :

$$J = \left(\frac{\varepsilon^3}{K\mu A_{int}^2 (1 - \varepsilon)^2} \right) \frac{\Delta P}{\Delta Z} \quad (3.20)$$

dove ε è il grado di vuoto, A_{int} l'area superficiale interna e K la costante di Kozeny-Carman che dipende dalla forma e dalla tortuosità dei pori.

La geometria raffigurata in Figura 3.12c è altrettanto comune ed il flusso può essere rappresentato con entrambi i modelli.

3.2.2.2 Membrane non porose: Queste membrane presentano una porosità che si sviluppa a livello molecolare chiamati micropori (< 2nm), la cui esistenza è

interpretata dalla teoria del volume libero^[23]. I diversi modelli che sono stati proposti nel corso degli anni possono essere raggruppati in due grandi categorie: modelli fenomenologici e modelli strutturali. I primi, basati sulla termodinamica dei processi irreversibili, sono assimilabili ai modelli cosiddetti “black-box” ed i parametri che compaiono al loro interno non hanno nessun genere di correlazione con le proprietà della membrana. I modelli strutturati sono basati su di una interpretazione fisica più o meno aderente alla realtà, ed i parametri che vi compaiono hanno un legame con le caratteristiche delle membrane. Entrambe le categorie di modelli richiedono una determinazione sperimentale dei parametri anche se i secondi possono essere previsti da prove diverse da quelle di permeazione.

3.2.2.2.1 Modello di soluzione-diffusione: L’ipotesi alla base di questo modello è che solvente e soluto vengano solubilizzati all’interno della membrana e che poi diffondano attraverso di essa fino a raggiungerne il lato opposto. Rimandando a testi specifici per lo sviluppo matematico del modello, si sottolinea in questa sede che utilizzando per i due fenomeni (solubilizzazione e diffusione) leggi lineari tipo Henry e Fick si perviene alle equazioni del modello soluzione-diffusione:

$$J_W = A_W(\Delta P - \Delta\pi) \quad (3.21)$$

$$J_S = B_S\Delta C \quad (3.22)$$

dove A e B_s sono chiamati rispettivamente coefficiente di permeazione del solvente e del soluto. Nella 3.21 è stato utilizzato il pedice w ad indicare l’acqua in quanto questo modello è largamente utilizzato nella modellazione della RO in cui il solvente è appunto l’acqua. Tale modello può essere tuttavia applicato con successo anche alla NF dove il solvente può essere in linea di principio un qualsiasi solvente organico. Si ha infatti che :

$$A = \frac{D_M C_{W,M} V_M}{RTl} \quad (3.23)$$

$$B = \frac{D_S K_S}{l} \quad (3.24)$$

avendo indicato con il coefficiente di diffusione della specie nella membrana, con $c_{w,m}$ la concentrazione di acqua (ovvero di solvente) all'interno della membrana, con V_m il volume molare dell'acqua, con l lo spessore della membrana e con K_s il coefficiente di partizione del soluto tra soluzione e membrana.

3.2.3 Il Fouling

La filtrazione di acqua pulita non fa incrementare la pressione di transmembrana. La presenza di materiale disciolto e colloidale nell'acqua, invece, produce una deviazione dall'andamento lineare della funzione che descrive il flusso all'aumentare della TMP^[24]. Questa deviazione è dovuta al deposito di materiale sulla membrana stessa. Questo accumulo di materiale vicino, sopra e dentro la membrana costituisce il fouling^[25].

Il livello di intasamento delle membrane dipende dalle proprietà del flusso (dimensioni delle particelle, la concentrazione di particelle, il pH, forza ionica), dalle proprietà della membrana (carica idrofobicità, dimensione dei pori) e dall'idrodinamica del processo a membrana (la velocità del flusso incrociato, pressione di transmembrana)^[26].

3.2.3.1 Fasi del fouling

In base alla tipologia di fouling e alla natura del deposito formato, si distinguono sei fasi nella formazione del fouling^[25]:

1. Fase Iniziale;
2. Trasporto;
3. Adesione alla superficie;
4. Crescita;
5. Invecchiamento;
6. Rimozione.

La **fase iniziale** indica il primo periodo di tempo che si verifica precedentemente alla formazione dello sporcamento. Esso è anche noto come periodo di ritardo o periodo di introduzione. Se le condizioni di formazione del layer di fouling sono particolarmente favorevoli, tale fase iniziale potrebbe anche non esistere. Il modo migliore per mitigare il fouling è prolungare il periodo iniziale per più tempo possibile.

Il **trasporto** è una delle fasi principali del processo di formazione del fouling. Particelle, batteri, precursori del fouling, ioni e specie disciolte presenti nella soluzione vengono trasportate verso la superficie della membrana mediante diffusione o insieme con il flusso di liquido. Il trasporto può avvenire sia in direzione parallela che perpendicolare alla superficie di filtrazione.

La terza fase è quella di **adesione degli inquinanti alla superficie**. Questa fase è governata dalla tipologia delle forze di taglio, dalla portanza e dalla forza gravitazionale oltre che dalle forze intermolecolari tra gli inquinanti e la superficie, che possono essere di natura fisica (e.s. Van der Waals, forze elettrostatiche e termodinamiche, etc.), di natura chimica (e.s. legami a idrogeno) oppure di natura biochimica. Se le forze intermolecolari presenti tra gli inquinanti e la superficie sono maggiori della somma delle forze di taglio e della portanza, allora è probabile che il materiale si depositi sulla superficie.

La fase di **crescita** riguarda l'aumento di volume degli inquinanti nel tempo. Esso differisce da un aumento di volume dovuto ad un ulteriore deposito e fa riferimento ad un aumento di volume dovuto a fattori non derivanti da esso.

La fase di **invecchiamento** inizia subito dopo il processo di deposito e di solito comporta l'alterazione chimica e biologica della struttura. L'invecchiamento, in genere, tende a rinforzare il deposito. Il materiale biologico, se aerobico, può morire nel layer aderito alla superficie per la mancanza di ossigeno, oppure può cambiare forma a causa dell'aumento di anidride carbonica.

Infine, la fase di **rimozione**, può avvenire mediante scioglimento, erosione e distacco dello strato di fouling. Lo scioglimento degli inquinanti in genere si verifica solo durante il processo di pulizia mentre l'erosione e il distacco possono verificarsi durante le normali operazioni di filtrazione come risultato della forza del fluido oppure di agitazioni turbolente^[23].

3.2.3.2 Cause e meccanismi di fouling

Diversi sono i costituenti presenti nelle acque e che possono dar luogo a fenomeni di fouling. La Tabella 3-4 ne riporta un elenco sintetico e commentato.

Tipologia di fouling	Costituenti responsabili	Osservazioni
Fouling (formazione di depositi, a volte indicata come formazione di biofilm)	Ossidi metallici, colloidali organici e inorganici, batteri, microrganismi, polarizzazione di concentrazione	L'entità dei fenomeni di danneggiamento della membrana può essere ridotta controllando la concentrazione di tali specie nell'influente.
Formazione di depositi (precipitazione)	Solfato di calcio, carbonato di calcio, fluoruro di calcio, solfato di bario, formazione di ossidi di metalli, silice.	L'entità dei fenomeni di precipitazione può essere ridotta limitando il contenuto di Sali, aggiungendo agenti acidi e altri composti per ridurre la formazione di

		carbonato di calcio e di altri precipitati.
Danneggiamento della membrana	Acidi, basi, condizioni estreme di pH, cloro libero, batteri, ossigeno libero.	L'entità dei fenomeni di danneggiamento della membrana può essere ridotta controllando la concentrazione di tali specie nell'influente.

Tabella 3.4. *Costituenti presenti nelle acque reflue che possono dal luogo a fouling^[27]*

Dalla Tabella 3-4 si nota che un range abbastanza ampio di costituenti presenti all'interno delle acque possono essere causa di fouling. Sono inclusi le sostanze organiche disciolte e macromolecolari, composti organici solubili, colloidali e particelle sospese, e microrganismi.

Le sostanze organiche disciolte sono considerate la causa principale del fouling che si verifica durante i processi di filtrazione con membrane. Una causa determinante del fouling è proprio costituita dalle particelle che arrivano alla superficie della membrana.

Il tipo di fouling dipende sia dalla concentrazione, dalla forma, dalla dimensione e dalla natura delle particelle che dalle diverse modalità di funzionamento del sistema: un alto flusso porterà particelle alla superficie della membrana più velocemente e un'elevata pressione di transmembrana tenderà a far sviluppare più velocemente lo strato di cake pressando le particelle fino ad occludere i pori della membrana.

3.2.3.3 Controllo del fouling

Numerosi sono i diversi metodi di controllo del fouling studiati ed adottati. Tutti possono essere ricondotti a quattro macrocategorie^[25]:

- Prevenzione della formazione dei precursori del fouling (foulants).
- Prevenzione nell'adesione dei foulants tra loro e su altre superfici.
- Rimozione dei depositi dalle superfici.

- Induzione della formazione dei foulants su superfici atte a quello scopo.

Il fouling è un fenomeno complesso e, come già detto in precedenza, è funzione di molte variabili, tra cui: la disponibilità di foulants, le condizioni idrodinamiche, la geometria e le caratteristiche delle superfici, la temperatura, il pH, la pressione, e tutti i fattori che possono modificare questi parametri.

Lo sviluppo di una strategia di pulizia ottimale della membrana dovrebbe portare a miglioramenti importanti del processo, al fine di aumentare la vita della membrana, mantenere le prestazioni della membrana e ridurre i costi per la sostituzione della stessa. Gli attuali metodi di pulizia delle membrane più utilizzati includono i metodi chimici e idraulici^{[28][29]}.

I processi chimici grandi quantità di reagenti anche costosi come la soda caustica e i tensioattivi che possono danneggiare il materiale della membrana e di conseguenza ridurre la durata della vita della membrana. Inoltre, come i metodi di pulizia idraulica quali *backflushing* e *backwashing*, queste tecniche interrompono il processo continuo di filtrazione, aumentando i tempi di trattamento^[30]. Pertanto, anche se molte tecniche di pulizia sono state sviluppate per abbattere il fouling, queste sembrano essere praticamente insufficienti.

3.2.3.3.1 Strategie operative

Le condizioni operative riguardano il tipo e la quantità di sostanze sprocanti (foulants), le condizioni di flusso e i cambiamenti delle proprietà del fluido (es. T, P, pH).

Una delle strategie è quella di ridurre la concentrazione di foulants. Questo obiettivo si ottiene pretrattando il flusso prima della filtrazione, oppure introducendo

nell'apparecchiatura di adduzione componenti chimici o biocidi in grado di alterare la propensione al fouling dei composti presenti nel flusso.

La temperatura, la pressione ed il pH rappresentano anch'essi dei fattori da tenere sotto controllo per limitare operativamente la crescita del fouling. In generale, una riduzione di temperatura si traduce in una riduzione della propensione alla formazione del fouling, eccetto alcuni particolari casi, ad esempio se la viscosità del fluido trattato aumenta al diminuire della temperatura o qualora le alte temperature generino una diminuzione delle forze motrici per la formazione del fouling. Anche l'aumento di pressione è direttamente proporzionale alla formazione del fouling. L'aumento della pressione genera un aumento della formazione del fouling, la correlazione è così stretta che molto spesso l'aumento di pressione è considerato come indice della formazione del fouling. Il pH della soluzione può influire sul processo di formazione del fouling in diversi modi. Generalmente condizioni acide inibiscono maggiormente il fouling^[31].

3.2.3.3.2 Strategie di progettazione

Altri importanti fattori che incidono sul controllo del fouling sono legati alle caratteristiche della superficie filtrante ed alla dimensione. La superficie tra le principali caratteristiche include^[25]:

- Rugosità
- Idrofilia ed idrofobia
- Carica ed energia
- Inerzia chimica

Superfici rugose forniscono siti di nucleazione ideali per la crescita di tutti i tipi di depositi, quindi, una rugosità più alta in genere favorisce la formazione del fouling.

L'idrofilia e l'idrofobia di una superficie, sono legate al materiale che la compone. La tendenza è quella di realizzare e preferire membrane di materiali molto idrofili o che sono state modificate per essere rese idrofile^[30].

È importante, inoltre, considerare che, la formazione di fouling implica una riduzione del flusso di permeato. Questo fenomeno molto spesso induce erroneamente a sovradimensionare le unità di filtrazione. In un'unità sovradimensionata, però, il fouling si forma più velocemente a causa delle ridotte velocità di flusso durante lo start-up dell'unità stessa e questo comporta un aumento dei costi di impianto e di gestione^[25].

3.3 Metodi di pulizia delle membrane

Le ragioni principali che inducono a rimuovere i depositi dalle superficie delle membrane sono molteplici, tra cui: mantenere un'efficienza operativa massima, prevenire danni permanenti alle membrane, mantenere l'integrità del processo, mitigare i danni alle componenti a valle delle unità di filtrazione.

Il controlavaggio è la tecnica più diffusa di pulizia delle membrane. Ci sono però foulants che non vengono rimossi dai controlavaggi e per essi è richiesto l'aggiunta di agenti chimici che aumentano l'efficienza di rimozione.

Ogni tipologia di pulizia ha diverse caratteristiche^[31]:

- *Controlavaggio*: processo ad intermittenze regolari (1-4 volte all'ora) che può eliminare gli effetti del pore plugging dovuti alle alte velocità, riduce la concentrazione di particelle nel canale di alimentazione del flusso, riduce gli effetti della concentrazione per polarizzazione;
- *Lavaggio ad aria*: strategia di mantenimento tra un ciclo di controlavaggio e l'altro, migliora il trasferimento di massa, effettua un'azione di scuotimento sulle fibre della membrana stessa;

- *Risciaquo*: processo da realizzare anche contemporaneamente al ciclo di filtrazione oppure durante il controlavaggio;
- *lavaggio chimico o controlavaggio chimico*: metodo utilizzato come strategia di mantenimento realizzato da una volta al giorno ad una volta a settimana, viene effettuato principalmente con idrossido di sodio o cloro per abbattere il fouling organico, con acido cloridrico, citrico, ecc. per combattere il fouling inorganico e con biocidi (es. perossido di idrogeno) per combattere il fouling biologico;
- *lavaggio sul posto*: tecnica usata come strategia di ripristino a seguito di fouling pesante e persistente.

3.4 Processi a gradiente di pressione

Lo scopo di questi processi è generalmente quello di concentrare o di purificare una soluzione. Alle differenti caratteristiche delle membrane, in termini di porosità, materiali, ecc., corrispondono anche diversi schemi di processo e campi di applicazioni. Partendo dalla Microfiltrazione per arrivare all' osmosi inversa è possibile separare composti con pesi molecolari decrescenti: di conseguenza diminuisce il MWCO nominale delle membrane ed aumentano le pressioni che devono essere applicate per garantire un flusso soddisfacente del solvente oltre la membrana. La dimensioni delle particelle in gioco determina la scelta del tipo di membrana, in particolare delle dimensioni dei pori. È proprio sulla base di questi ultimi che vengono suddivisi i campi di applicazione dei diversi processi.

3.4.1 Microfiltrazione

La microfiltrazione è un processo a membrana a bassa pressione (1-14 bar) in grado di rimuovere particelle nel range fra 0,1 e 10 μm ; le principali applicazioni sono la separazione dei solidi sospesi, la riduzione del contenuto di batteri e come pretrattamento per NF e RO. Dato che le dimensioni dei pori delle membrane di MF sono relativamente grandi, maggiori pressioni aumenterebbero il fouling. Nella Tabella. 3-5 sono riportati alcuni parametri tipici della MF.

PARAMETRI OPERATIVI	VALORI
Dimensione dei pori	0,1µm<MF<10µm
Pressione operativa	1-14 bar
Consumo di energia	0,4 kWh/m ³
Velocità di cross-flow	1-8 m/s
Tipo di membrana	polipropilene, acrilonitrile, nylon, PTFE
Configurazione	spirale, fibre cave, plate and frame
Stadio del processo	secondario/terziario (MBR)
Recupero di prodotto	94-98%

Tabella 3.5. Parametri tipici del processo di Microfiltrazione^[32]

3.4.2 Ultrafiltrazione

Le membrane di ultrafiltrazione sono usate per molte delle applicazioni già viste per le membrane di MF. Alcune membrane di UF con pori di dimensioni ridotte possono essere usate per la rimozione di composti disciolti ad elevato peso molecolare come macromolecole (proteine, carboidrati, materiale colloidale) e microrganismi (batteri e virus). In questo caso la pressione di transmembrana è più alta (1-16 bar). Le membrane di UF non sono in grado di rimuovere gli zuccheri e i sali. Nella Tabella 3-6 sono riportati alcuni parametri tipici della UF.

PARAMETRI OPERATIVI	VALORI
Dimensione dei pori	0,005µm<UF<0,1µm
Pressione operativa	1-16 bar
Consumo di energia	0,5-3 kWh/m ³
Velocità di cross-flow	1-8 m/s
Tipo di membrana	Acetato di cellulosa, poliammidi aromatiche
Configurazione	Spirale, fibre cave, plate and frame
Stadio del processo	Secondario/terziario (MBR)

Recupero di prodotto	70-80%
----------------------	--------

Tabella 3.6. Parametri tipici del processo di Ultrafiltrazione^[33].

3.4.3 Nanofiltrazione

La nanofiltrazione può trattenere particelle dell'ordine di 0,001 mm con MWCO di circa 1000 dalton. La struttura porosa della membrana con pori dell'ordine di 1 nm permette di trattenere le particelle solide, mentre la superficie filtrante elettricamente carica impedisce il passaggio di ioni carichi dello stesso segno. Rispetto all'ultrafiltrazione è in grado di effettuare una maggiore rimozione di colore, torbidità e ioni metallici polivalenti responsabili della durezza. La nanofiltrazione viene anche impiegata come pretrattamento per l'osmosi inversa. Nella Tabella 3-7 sono riportati alcuni parametri tipici della NF.

PARAMETRI OPERATIVI	VALORI
Dimensione dei pori	<2 nm
Pressione operativa	5-32 bar
Consumo di energia	5,3 kWh/m ³
Velocità di cross-flow	2-9 m/s
Tipo di membrana	Acetato di cellulosa, poliammidi aromatiche
Configurazione	Spirale, fibre cave, tubolare
Stadio del processo	Terziario
Recupero di prodotto	80-85%

Tabella 3.7. Parametri tipici del processo di Nanofiltrazione^[33].

3.4.4 Osmosi inversa

Il processo di osmosi inversa consente la separazione solido-liquido a livelli molto più spinti di ultrafiltrazione e microfiltrazione; consente di rimuovere particelle

di peso molecolare fino a 150-200 dalton e di trattenere tutte le specie ioniche. La separazione avviene con una pressione di esercizio dell'ordine di 15-70 bar, necessaria a vincere il gradiente di pressione osmotica tra le superfici della membrana e a fare in modo che l'acqua passi dalla soluzione più concentrata a quella meno concentrata in direzione opposta al naturale flusso osmotico. Nella Tabella 3.8 sono riportati alcuni parametri tipici della RO.

PARAMETRI OPERATIVI	VALORI
Dimensione dei pori	<2 nm
Pressione operativa	15-70 bar
Consumo di energia	10-45 kWh/m ³
Velocità di cross-flow	4-6 m/s
Tipo di membrana	Acetato di cellulosa, poliammidi aromatiche
Configurazione	Spirale, fibre cave, film sottile compisita (TLC)
Recupero di prodotto	70-85%
Caratteristica	Separazione degli ioni
Rigetto delle molecole organiche	100%

Tabella 3.8. Parametri tipici del processo di Osmosi Inversa^[33].

La ritenzione degli ioni da parte delle membrane utilizzate nella RO dipende dalla valenza degli ioni considerati. In particolare si potranno avere ritenzioni:

- del 93% di Na⁺ o di Cl⁻ (ioni monovalenti)
- del 98% per SO₄²⁻ o Ca²⁺ (ioni bivalenti).

Nel caso di molecole organiche si avrà una capacità di rigetto dipendente dal peso molecolare della sostanza considerata: in genere molecole con PM>100 vengono ritenute al 100%. I campi di applicazione dell'osmosi inversa sono il trattamento

finale nei processi depurativi, il trattamento del percolato e la desalinizzazione di
acque salmastre e marine.

Capitolo 4. Stato dell'arte Modello UF e NF.

4.1 Modelli

Numerosi modelli basati su concetti fisici sono stati presentati per simulare il funzionamento dell'Ultrafiltrazione e Nanofiltrazione di una soluzione. I modelli più convenzionali sono: Il modello di trasferimento di massa (film theory), il modello della polarizzazione per concentrazione, il modello della pressione osmotica, tra molti altri. Il processo di modellazione è importante per lo sviluppo di un ottimo sistema di controllo, scopo principale di questo lavoro di tesi.

4.2 Modelli matematici di ultrafiltrazione e nanofiltrazione

4.2.1 Modello delle Resistenze in serie

In particolar modo nei processi a membrana che sfruttano come forza motrice un gradiente di pressione è tipico osservare una dipendenza temporale del flusso; quest'ultimo tende infatti a diminuire con il passare del tempo. Questo fatto trova origine a causa dei fenomeni di sporco quali occlusioni dei pori e adsorbimento che sono tipici antagonisti di questi processi. Accanto a questi si instaurano altri fenomeni di resistenza al flusso quali la polarizzazione per contrazione e la formazione dello strato di gel che, nei casi più estremi, possono arrivare ad assumere un'entità tale da rendere nullo il flusso di permeato. Da un punto di vista idrodinamico tutti questi fenomeni possono essere trattati, indipendentemente l'uno dagli altri, come delle resistenze al flusso:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_{TOT}} \quad (4.1)$$

Dove:

$$R_{TOT} = R_m + R_{occ} + R_{ads} + R_{pc} + R_g \quad (4.2)$$

La resistenza offerta dalla membrana R_m , fatti salvo cambiamenti strutturali, rimane invariata nel tempo. Le resistenze R_{occ} ed R_{ads} , dovute rispettivamente all'occlusione dei pori e all'adsorbimento, sono causate da fenomeni di sporramento della superficie della membrana. Questi fenomeni, che per loro natura possono essere reversibili o irreversibili, contribuiscono all'invecchiamento della membrana e possono essere ridotti con un efficiente stadio di pretrattamento oppure dall'impiego di reagenti chimici. L'andamento qualitativo del flusso nel tempo dovuto a questi fenomeni è rappresentato in Figura 4-1. La diminuzione del flusso ha ovviamente conseguenze negative sull'economia globale del processo, pertanto questi fenomeni devono essere compresi e, laddove sia possibile, prevenuti.

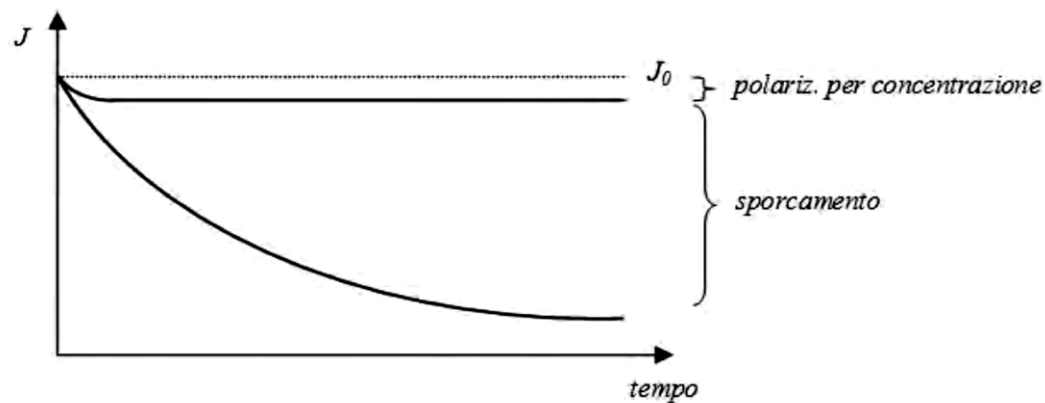


Figura 4.1. Contributo dei fenomeni di sporramento e della polarizzazione per concentrazione alla riduzione del flusso nel tempo.

4.2.2 Polarizzazione per concentrazione

Le prestazioni ottenibili da un dato sistema non sono unicamente riconducibili alle caratteristiche intrinseche della membrana, ma dipendono anche dalle condizioni fluidodinamiche che si vengono a creare in prossimità della membrana stessa. Per

effetto della permeazione selettiva di solvente e soluto, in prossimità della superficie della membrana si viene a creare una zona con una concentrazione di soluto maggiore rispetto a quella del bulk. In conseguenza di ciò si origina un flusso detto retro-diffusivo che, in competizione con il flusso convettivo diretto verso la superficie della membrana determina il profilo di concentrazione raffigurato in Figura 4-2. Questo fenomeno prende il nome di polarizzazione per concentrazione, e le sue conseguenze possono essere riassunte come segue:

- **Riduzione della ritenzione:** Tipico fenomeno che si origina in presenza di soluti di piccole dimensioni a causa del fatto che la concentrazione sulla membrana è maggiore rispetto a quella del bulk.
- **Aumento della ritenzione:** Accade in presenza di macromolecole le quali formano una sorta di seconda membrana detta “dinamica” che aumenta la ritenzione nei confronti delle molecole a peso molecolare inferiore.
- **Riduzione del flusso:** Il flusso è proporzionale alla forza motrice tramite una costante che può essere pensata come l’inverso della sommatoria delle resistenze al flusso.

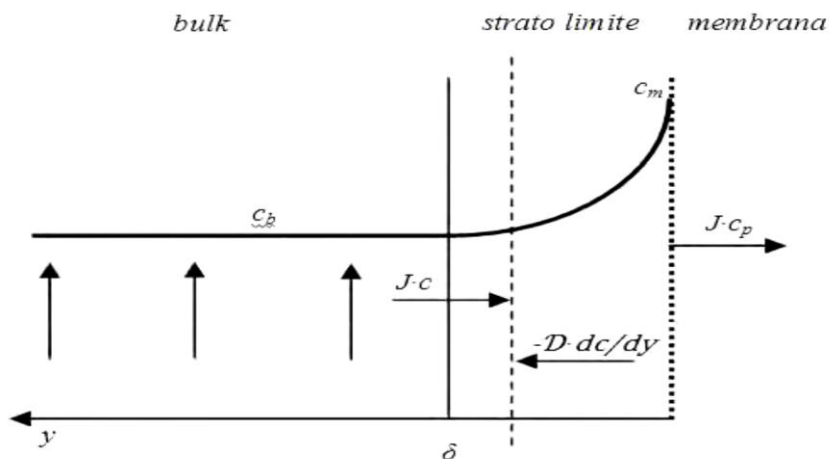


Figura 4.2. Profilo di concentrazione adiacente alla superficie di una membrana.

La polarizzazione per concentrazione può essere semplicemente modellata scrivendo un bilancio di materia lungo l'asse y e rappresentato in Figura 4-2:

$$D \frac{dC}{dy} = J(C_P - C) \quad (4.3)$$

Integrando l'espressione tra C_b e C_m ed ipotizzando, in base alla teoria dello strato limite, che tutta la resistenza alla diffusione sia concentrata nel film di spessore δ , si ottiene:

$$\ln \left(\frac{C_m - C_P}{C_b - C_P} \right) = \frac{J}{k} \quad (4.4)$$

avendo indicato con,

$$k = \frac{D}{\delta} \quad (4.5)$$

il coefficiente di trasporto di materia legato alla retro-diffusione, e dipendente dalle condizioni fluidodinamiche del processo. Alla base di questo sviluppo analitico vi è l'ipotesi di costanza della proprietà fisiche del fluido come la viscosità e del coefficiente di diffusione. Tali assunzioni risultano accettabili nel caso della RO in cui il fenomeno di polarizzazione per concentrazione ha un effetto blando, mentre risultano di difficile applicazione nelle applicazioni quali UF e MF. In queste ultime il flusso raggiunge molto velocemente un valore asintotico indipendente dalla pressione e dipendente dalla concentrazione e dalla fluidodinamica del sistema e risulta più appropriato il modello del gel.

4.2.3 Flusso Critico e di threshold

A causa della formazione di fouling nella superficie della membrana, come è discusso nel paragrafo 3.2.3, se ha una riduzione del flusso di permeato man mano che avanza il processo di filtrazione. Questo fenomeno può essere reversibile, semi-reversibile o irreversibile

- Il fouling reversibile ha un impatto limitato nel tempo, fin quando persistono le condizioni operative che lo determinano e dalle quali dipende in maniera proporzionale. Questo tipo di fouling è determinato principalmente da alterazioni nello strato di polarizzazione della membrana, e quindi gode di proprietà perfettamente reversibili.
- Il fouling semi-reversibile è dovuto all'interazione dei soluti con la superficie della membrana attraverso fenomeni di adsorbimento e/o interazioni di natura elettrostatica, che non vengono eliminate attraverso una semplice riduzione delle condizioni operative ma necessitano di un breve lavaggio con acqua oppure con agenti chimici.
- Il fouling irreversibile ha un impatto maggiore, cresce velocemente e riduce sensibilmente e definitivamente il flusso di permeato.

Si intende per *flusso critico* il flusso di permeato di un sistema a membrana in cui viene osservata poco o nessun sporco. Il flusso critico è stato proposto come un metodo per misurare il flusso e la TMP massima che può essere applicata e ancora mantenere il sistema in esecuzione in modo efficace, cioè, con poca formazione di fouling e frequenza ridotta di pulizia chimica.

Field et al. (1995) ha introdotto il concetto di flusso critico, lavorando a flusso costante sul filtraggio di cellule di lievito con MF. Esso definisce il flusso critico come il flusso sotto il quale non si verifica un aumento della TMP con il tempo. Howell (1995) definisce il flusso critico come il flusso sotto il quale non c'è deposizione di colloidali sulla superficie di membrana.

Tutte le definizioni di flusso critico sono legati al fouling della membrana. Sulla base delle definizioni teoriche di trasporto di massa, il flusso critico può essere definito in modo più generale come il flusso in cui la forza idrodinamica trasporta la particella verso il poro della membrana ed è esattamente bilanciata dalle forze opposte al trasporto^[34].

Quando si considerano i meccanismi di fouling già esposti, la definizione forte di flusso critico, J_{cs} , è stata sviluppata per discriminare le due condizioni di fouling assente, dove R_m è l'unica resistenza nell'equazioni 4.1 di condizioni di fouling in cui si applicano anche altre resistenze. Esso è stato definito^[35] come il flusso in corrispondenza del quale la curva $J = J(\text{TMP})$ (Figure 4-2) inizia a deviare dalla linearità. Quindi, con l'assunzione che gli effetti della pressione osmotica sono trascurabili

per $J < J_{cs}$: $J = \frac{\Delta P}{\mu R_m}$ (4.6)

per $J > J_{cs}$: $J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + (R_{rev} + R_{irrev}))}$ (4.7)

in cui almeno uno dei R_{rev} o R_{irrev} è diverso da zero e dove R_{ads} è considerato trascurabile.

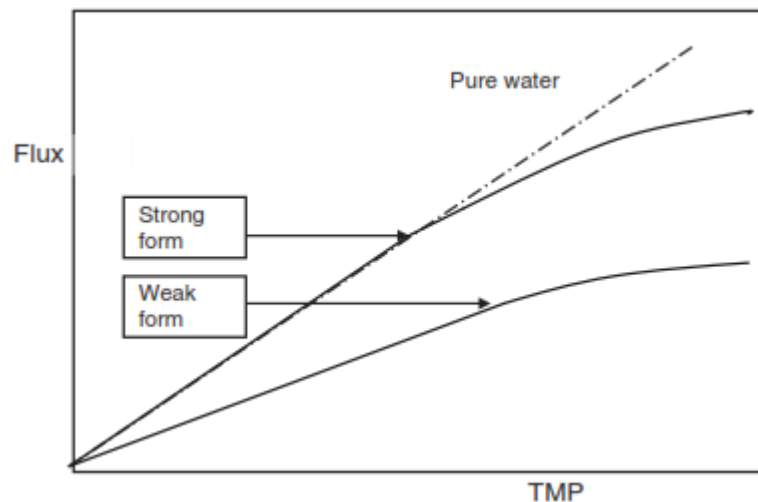


Figura 4.3. Le forme di flusso critico originariamente definiti da Field et al(1995).

Per l'UF, il flusso attraverso la membrana può idealmente essere descritto in analogia a la MF con indennità per gli effetti osmotici a causa della concentrazione di polarizzazione. Questo produce un paio di equazioni:

$$J_{ideal} = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu R_m} \quad (4.8)$$

$$J_{ideal} = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu(R_m + R_f)} \quad (4.9)$$

Ci sono diversi metodi per valutare il flusso critico di un sistema di filtrazione. Chen et al. (1997) rivelò il flusso critico con l'isteresi che si è verificato quando il flusso era successivamente aumentato e diminuito successivamente. Li et al. (2000) ha usato invece un microscopico diretto per l'osservazione dei materiali depositati per valutare il flusso critico. Chan et al. (2002) e Huisman et al. (1999) determinarono il flusso critico esaminando le deviazioni dalla linearità nel grafico della TMP rispetto al flusso del permeato. Cho e Fane (2002) hanno trovato che un salto nel dP/dt può essere utilizzata per individuare il flusso critico del sistema. Espinasse et al. (2002) ha usato la resistenza alla filtrazione per stimare il flusso critico, tracciando la resistenza normalizzata rispetto il flusso del permeato. Comunque, poiché il flusso (TMP costante) o TMP (con flusso costante) cambia con il tempo, la definizione del flusso critico utilizzato in questa maniera risultava non esatto.

La modalità di funzionamento può essere un fattore importante per l'ottimizzazione della filtrazione a membrana. A flusso costante ha dimostrato di produrre meno resistenza rispetto alla modalità di funzionamento a pressione costante^{[35][36][37]}. Queste osservazioni possono essere dovuti al funzionamento con una pressione iniziale che si traduce in un flusso supercritico. Vyas et al. (2002) ha osservato che il fouling irreversibile era maggiore in modalità di funzionamento di flusso costante che in modalità TMP costante. Le Clech et al. (2006) ha osservato che lavorare in condizioni sub-critiche può non essere sufficiente a evitare problemi di

sporciamento. Field e Pearce et al. (2011) hanno proposto l'introduzione di un nuovo flusso particolare definito "threshold flux", J_{th} , ovvero flusso di soglia.

Scrivendo il flusso di permeato come prodotto della permeabilità della membrana per la pressione transmembranica:

$$J = m TMP \quad (4.10)$$

Il flusso critico, può essere visto come il flusso in corrispondenza e al di sotto del quale non si hanno variazioni della permeabilità della membrana nel tempo. Al di sopra del flusso critico si osserva invece un calo della permeabilità della membrana nel tempo:

per $J \leq J_c: \frac{dm}{dt} = 0$ (4.11)

per $J > J_c: \frac{dm}{dt} < 0$ (4.12)

L'operazione a flusso sub-critico è stato originariamente valutata da Howell, che ha discusso le complessità delle miscele di diversi componenti che hanno diversi flussi critici. A volta la pulizia della membrana è più semplice se si opera al di sopra del flusso critico di un componente che agisce come un coadiuvante nella filtrazione ed è anche facile da rimuovere.

In condizione dinamiche, il funzionamento intermittente può mantenere il flusso di permeato con l'aumento moderato della TMP. Detto flusso fornisce un compromesso tra gli investimenti tecnici (che si diminuiscono utilizzando un alto flusso) e costi operativi (che si riducono, limitando la formazione del fouling).

Sono state realizzati prove pilote per quattro fonti di acqua diversi per stabilire il rapporto tra il flusso di permeato e la velocità di fouling per una particolare applicazione e progettazione dei processi. Queste prove hanno mostrato che la tasso di fouling con l'aumento della TMP, era approssimativamente costante sotto il flusso di threshold e lineare sopra questo valore^[38]. Questo analisi fornisce un metodo per analizzare i dati e sviluppare una guida per il funzionamento e la progettazione di un impianto. Le equazioni sono uno sviluppo delle equazioni 4.6 e 4.7. Di questa maniera Field e Pearce et al. (2011) solo per il funzionamento a flusso costante e la distinzione tra bassa ed alta formazione di fouling e non fra l'inizio del fouling e la formazione di fouling.

per $J \leq J_{th}$:
$$\frac{dm}{dt} = -\alpha \quad (4.13)$$

per $J > J_{th}$:
$$\frac{dm}{dt} = -\alpha - \beta (J - J_{th}) \quad (4.14)$$

dove α e β sono due parametri di fitting, entrambi con segno positivo. Il parametro α rappresenta la velocità di calo di permeabilità costante che affligge il sistema e prende generalmente il nome di indice di velocità di fouling sub-threshold. Il parametro β è legato alla modalità di fouling esponenziale e prende generalmente il nome di indice di fouling super-threshold.

Il flusso ottimale per un impianto è quel flusso di permeato per il quale si ha un grado accettabile di fouling e che viene rimosso facilmente in una procedura di pulizia. Dal recente analisi si ha che il flusso threshold è il flusso sopra il quale si ha un aumento esponenziale di velocità di fouling^[38].

Capitolo 5. L'impianto pilota.

In questo capitolo vengono descritte le caratteristiche principali dell'impianto pilota utilizzato per le prove sperimentali.

5.1 Generalità dell'impianto pilota

L'impianto pilota utilizzato è stato fornito dal progetto europeo PHOTOMEM e potenziato nel corso del progetto europeo ETOILE ed installato presso il laboratorio di nanotecnologie del DICMA (Dipartimento Ingegneria Chimica Materiali e Ambiente) dell'Università di Roma "La Sapienza".



***Figura 5.1.** Impianto pilota utilizzato per le prove sperimentali.*

Si tratta di un impianto adatto a sperimentare tutti i principali processi di filtrazione tangenziale su membrane a gradiente di pressione. L'impianto è realizzato in acciaio inox e PVC, nel suo complesso può essere concettualmente suddiviso in

tre sezioni: una sezione di alimentazione e pressurizzazione, una di filtrazione ed una di termoregolazione.

La sezione di alimentazione è dotata di un serbatoio con capacità pari a 100 litri, il quale può essere servito utilizzando a scelta una pompa volumetrica rotativa (P-1) o una pompa centrifuga multistadio (P-2) munita di una valvola di by-pass (V-25). Agendo su quest'ultima è possibile regolare la portata di alimentazione alla sezione di filtrazione che viene letta grazie ad un misuratore di portata.

La sezione di filtrazione è il cuore vero e proprio dell'impianto. Quest'ultima è dotata di due housing diversi, uno dei quali (M-1) può contenere moduli a membrana di medie dimensioni mentre l'altro (M-2) è compatibile con moduli di piccole dimensioni. La regolazione della pressione è fatta tramite una valvola di regolazione della portata di concentrato in uscita del modulo a membrana (V-26) grazie alla quale è possibile portare l'impianto fino alla massima pressione ammissibile di 85 bar. La portata di concentrato e di permeato così come le pressioni dell'alimento e del concentrato sono misurate rispettivamente per due rotometri (FM-1,FM-2) e due manometri (PI-1, PI-2).

La sezione di termoregolazione è dotata da due scambiatori di calore a piastre (E-1, E-2) con i quali è possibile, agendo sulle valvole (V-33, V-34), mantenere la temperatura della corrente processata. Il range di temperatura consigliato per l'utilizzo è tra i 15 ed i 20°C. Gli accoppiamenti tra le diverse parti e sezioni dell'impianto sono realizzate in acciaio inox dove il fluido scorre in pressione e in PVC dove la pressione di lavoro è la pressione atmosferica.

Poiché il permeato si trova a pressione atmosferica, per variare il salto di pressione tra i due lati della membrana è sufficiente variare la pressione dell'alimento utilizzando le valvole di regolazione V-25 e V-26. In particolare è possibile

mantenere il flusso dell'alimentazione costante e aumentare la pressione chiudendo entrambe le valvole; è possibile mantenere il flusso costante e ridurla aprendole.

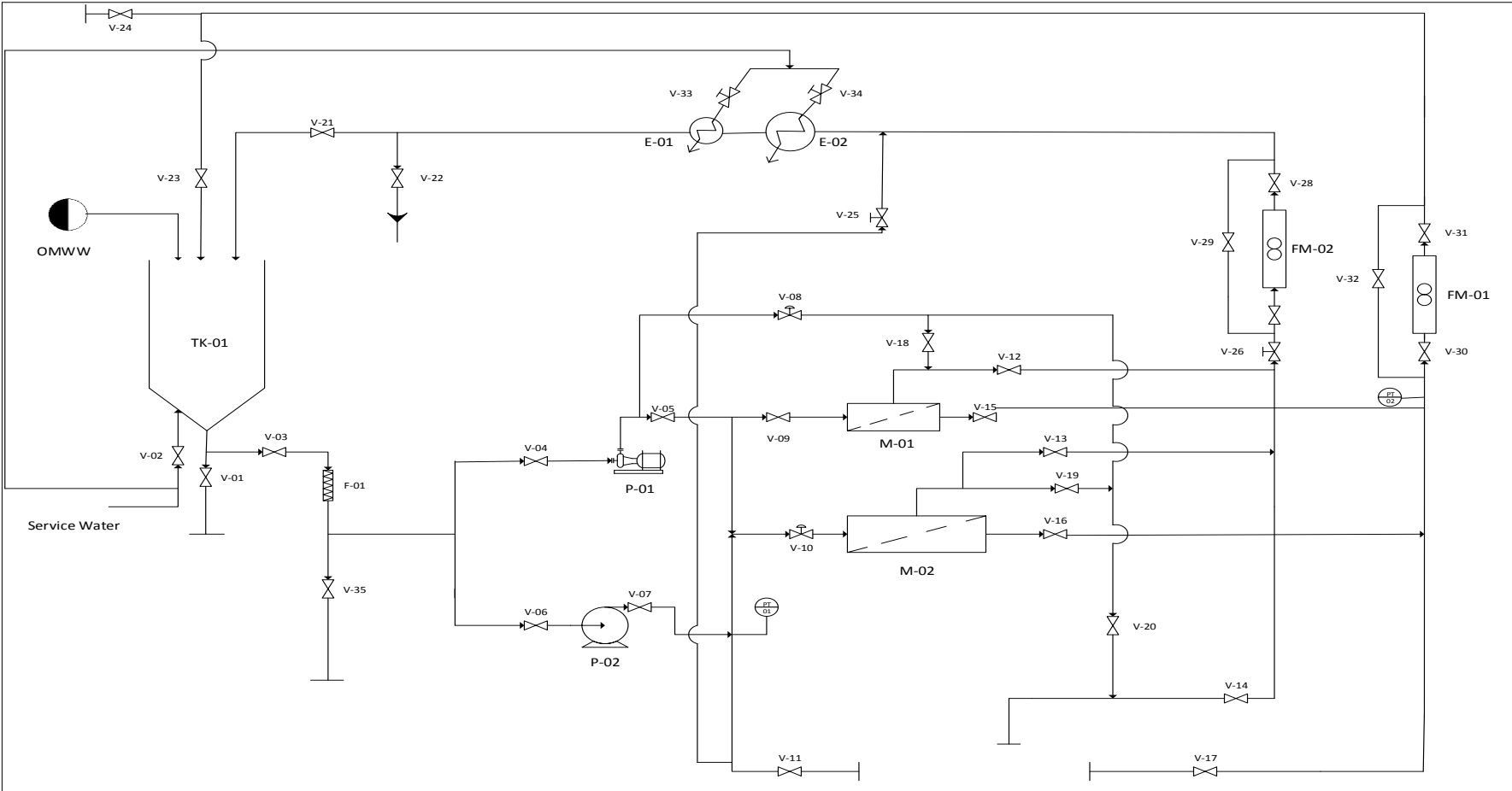


Figura 5.2. Schema strumentato dell'impianto pilota utilizzato per le prove sperimentali.

5.2 Moduli a Membrana

La sezione di filtrazione è intercambiabile e può essere equipaggiata con diverse tipologie di membrane. In Figura 5-3 è rappresentato lo schema della sezione di filtrazione equipaggiata con una membrana polimerica di tipo spirale svolta. L'housing M-1 è stato realizzato per ospitare moduli a membrane a singolo foro con diametro interno da 6.1 cm e una lunghezza complessiva di 101.6 cm, cui corrisponde un'area utile per la permeazione di circa 2.51 m².

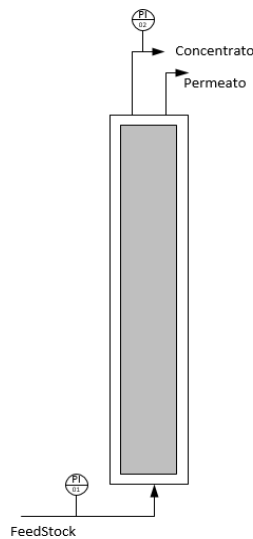


Figura 5.3. Sezione di filtrazione equipaggiata con una membrana polimerica a spirale avvolta.

Capitolo 6. Boundary Flux.

Numerosi modelli basati su concetti fisici sono stati presentati nel capitolo 4 per simulare il funzionamento dell'ultrafiltrazione e la nanofiltrazione di una soluzione. Il processo di modellazione è importante per lo sviluppo di un ottimo sistema di controllo, la presenza dei fenomeni dei fouling rende complessa la progettazione, è per questo che in questo lavoro di tesi si propone lavorare con il modello "Boundary Flux" con il quale possono essere affrontate il problema dello sporco nella membrana.

Stoller e Pulido (2014) hanno proposto l'introduzione di un nuovo flusso definito come "Boundary flux", J_b , ovvero flusso di contorno. Questo modello si basa sulla teoria del "threshold flux" descritta per Field e Pearce et al. (2011), dove il flusso è funzione della pressione di transmembrana e la permeabilità della membrana, che viene descritta nell'equazione 4.10.

$$J = m TMP \quad (4.10)$$

Introducendo il boundary flux nelle equazioni 4.13 e 4.14, si ottiene:

$$J_p(t) \leq J_b: \frac{dm}{dt} = -\alpha \quad (6.1)$$

per

$$J_p(t) < J_b: \frac{dm}{dt} = -\alpha - \beta (J_p(t) - J_b) \quad (6.2)$$

per

dove

- α espresso in $[Lh^{-2}m^{-2}bar^{-1}]$, rappresenta il tasso di riduzione della permeabilità nel regime sub-boundary.

- β , espresso in $[\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}]$, rappresenta il comportamento esponenziale del sistema nel regime super-boundary.

I valori di flusso di contorno sono sensibilmente influenzati per quelli parametri che influenzano al flussi di threshold, di seguito riportate^[39]:

- Idrodinamica
- Temperatura
- Le proprietà della membrana
- Caratteristiche del feedstock.

Stoller e Pulido et al. (2014) hanno introdotto la curva di fitting che si basa sull'assunzione di un parametro chiave (equazione 6.3) che può essere considerato direttamente proporzionale alla presenza nell'alimentazione delle particelle responsabili di fouling.

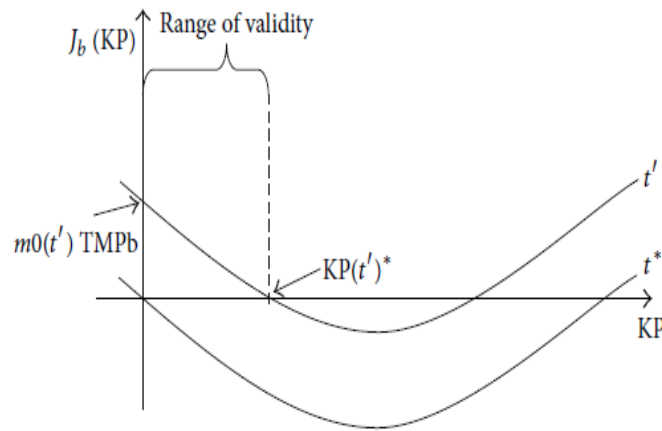


Figura 6.1. Curva di fitting definiti da Stoller e Pulido et al. (2014).

$$J_{th}(KP) = J_{th}(KP^{RIF}) - B \ln\left(\frac{KP}{KP^{RIF}}\right) \quad (6.3)$$

dove KP è il valore del parametro chiave scelto e KP_{rif} è il valore di riferimento determinato sperimentalmente, e B è un parametro di fitting.

Loro propongono una nuova curva di previsione del flusso di contorno, basata sulla relazione generale che lega flusso di permeato e pressione transmembranica attraverso il valore della permeabilità della membrana

$$J_p = m(KP, t) TMP(KP) \quad (6.5)$$

dove m e TMP possono essere approssimate da una funzione lineare

$$m(KP, t) = m_0(t) - m_1(KP) \quad (6.6)$$

$$TMP(KP) = P - KP * RT = P - \rho_1 KP \quad (6.7)$$

dove m_1 e ρ_1 sono parametri di fitting, m_0 è la permeabilità dell'acqua pura, P la pressione di esercizio e R è una costante universale dei gas e T la temperatura.

Sostituendo le equazioni 6.6 e 6.7 nell'equazione 6.1 ed integrando la nuova dipendenza nell'equazione (6.6) si ottiene:

$$J_p(KP, t) = [w - \alpha t - m_1 KP] [P_b - \rho_1 KP] \quad (6.8)$$

dove w è la permeabilità dell'acqua pura misurata a inizio operazione. Si ottiene che il valore del flusso di permeato dipende dal valore del parametro chiave e dal tempo trascorso secondo la relazione:

$$J_b(KP, t) = w P_b - \alpha t P_b - (w \rho_1 - \alpha \rho_1 t + m_1 P_b) * KP + w \rho_1 KP^2 \quad (6.9)$$

Come metodo di determinazione del valore del flusso di contorno o "Boundary flux", Stoller e Pulido et al. (2014) suggeriscono l'uso della prova di ciclizzazione della pressione basata sulla proposta da Espinasse et al. (2002)^[40].

6.1 Prove di pressure cycling

6.1.1 Fondamento teorico

Espinasse et al. (2002)^[40] ha proposto come metodo per la determinazione del flusso critico la prova di pressure cycling, questa prova consiste nel variare ciclicamente il valore della pressione inducendone aumenti e riduzioni prima di tornare sullo stesso valore, e misurare il flusso di permeato in ogni aumento e riduzione, verificando così la riproducibilità del flusso. Di questa maniera nel primo valore di pressione per cui non si ottiene lo stesso valore di flusso prima e dopo il ciclo indica il valore della pressione critica TMP_c . Nel quale il suo corrispondente valore di flusso è definito come flusso critico, J_c .

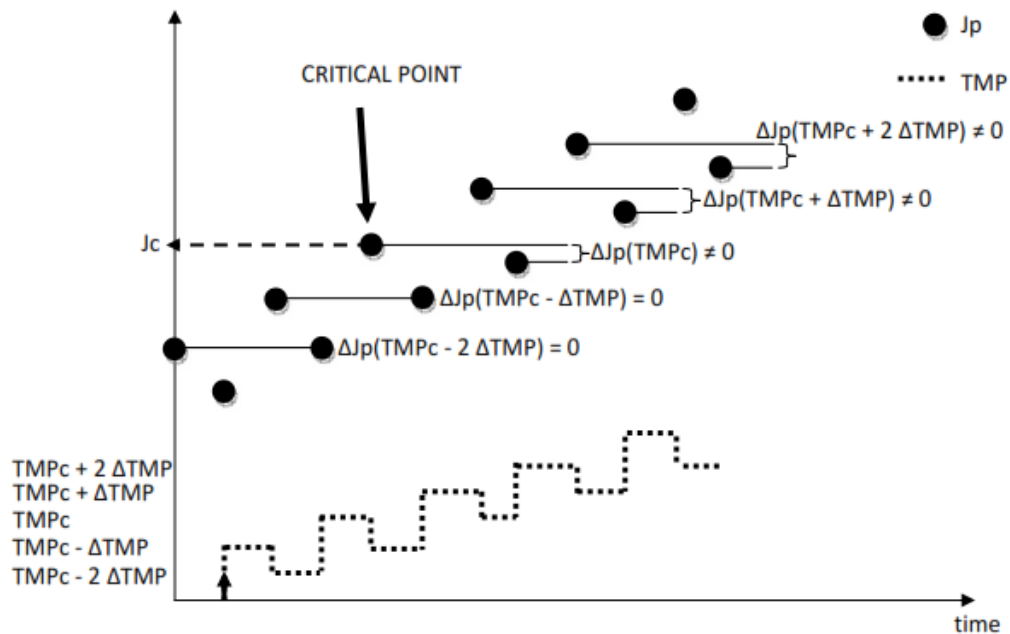


Figura 6.2. Prova di “pressure cycling” per la determinazione del flusso critico definiti da Espinasse et al. (2002).

Partendo dall'Equazione 4.10, i dati di flusso di permeato raccolti nella prova di pressure cycling possono essere convertiti in dati di permeabilità usando l'Equazione 6.10:

$$m = \frac{J_P}{TMP} \quad (6.10)$$

Dalla teoria introdotta per Stoller e Pulido et al. (2014) e dall'integrazione dell'Equazione 6.1 e 6.2 nel tempo, vengono determinati i valori dei parametri di fitting α e β , come segue:

$$J_p(t) \leq J_b: \quad \frac{dm}{dt} = -\alpha \quad (6.1)$$

Ricordando il legame tra flusso di permeato e permeabilità fornito dalla relazione (4.10), si ricava:

$$\frac{dJ}{dt} = -\alpha TMP \quad (6.11)$$

Durante la prova di pressure cycling ed in condizioni sub-boundary il valore della pressione viene mantenuto costante per un tempo pari t_2-t_1 . Integrando

$$\int_{J_{p_{in}}}^{J_{p_{fin}}} dJ = -\alpha TMP \int_{t_1}^{t_2} dt \quad (6.12)$$

l'Equazione (6.11), si ricava:

$$J_{p_{in}} = J_{p_{fin}} + \alpha TMP(t_2 - t_1) \quad (6.13)$$

$$-\alpha = \frac{J_{p_{in}} - J_{p_{fin}}}{TMP(t_2 - t_1)} \quad (6.14)$$

In condizioni super-boundary, la permeabilità della membrana non cala a velocità costante, al contrario delle condizioni sub-boundary si osserva una dipendenza lineare dal valore del flusso di permeato.

$$\frac{dJ}{dt} = TMP [-\alpha - \beta (J - J_b)] \quad (6.15)$$

Integrando l'Equazione (6.15) per un tempo pari t_2-t_1 , si ricava:

$$\int_{J_{pin}}^{J_{pfin}} \frac{dJ}{-\alpha - \beta J + \beta J_b} = TMP \int_{t_1}^{t_2} dt \quad (6.16)$$

$$J_{pfin} = J_{pin} + \frac{\alpha + \beta J_{pin} - \beta J_b}{\beta} (e^{-\beta TMP(t_2-t_1)} - 1) \quad (6.17)$$

Dove

$$\beta = \zeta(TMP_b - TMP)^\varepsilon \quad (6.18)$$

Essendo ζ e ε parametri di fitting che vengono determinate prendendo a riferimento il ciclo di pressione realizzato.

6.2 Prove a pressione costante

La prova a pressione costante consiste in condurre la filtrazione a un valore fisso di pressione e misurare il calo del flusso di permeato nel tempo. L'andamento

del flusso di permeato nel tempo è diverso a seconda delle condizioni in cui si lavorano.

In condizioni sub-boundary, la permeabilità della membrana cala con velocità costante, pari a il tasso di riduzione della permeabilità:

$$J_p(t) \leq J_b: \quad \frac{dm}{dt} = -\alpha \quad (6.1)$$

Se la pressione transmembranica viene mantenuta costante durante l'operazione in regime sub-boundary, il flusso di permeato subisce un calo lineare nel tempo:

$$\frac{dJ}{dt} = -\alpha TMP \quad (6.11)$$

$$\int_{J_{pin}}^{J_{pfin}} dJ = -\alpha TMP \int_0^t dt \quad (6.19)$$

$$J_{pfin} = J_{pin} - \alpha TMP t \quad (6.20)$$

dove J_{pin} e J_{pfin} sono i valori iniziale e finale del flusso di permeato, rispettivamente, e t è il tempo trascorso dall'inizio dell'operazione sub-boundary a pressione costante.

Invece in condizioni super-boundary, la permeabilità della membrana no cala con velocità costante:

$$\frac{dJ}{dt} = TMP [-\alpha - \beta (J - J_b)] \quad (6.15)$$

Se la pressione transmembranica viene mantenuta costante durante l'operazione in regime super-boundary, il flusso di permeato subisce un calo che non è più lineare nel tempo bensì esponenziale:

$$\int_{J_{pin}}^{J_{pfin}} \frac{dJ}{-\alpha - \beta J + \beta J_b} = TMP \int_0^t dt \quad (6.21)$$

$$J_{pfin} = J_{pin} + \frac{\alpha + \beta J_{pin} - \beta J_b}{\beta} (e^{-\beta TMPt} - 1) \quad (6.22)$$

Dove

$$\beta = \zeta(TMP_b - TMP)^\varepsilon \quad (6.18)$$

Essendo ζ e ε parametri di fitting che vengono determinate prendendo a riferimento il valore di TMP fissato.

6.3 Prove a Flusso di Permeato costante

La prova a flusso di permeato costante consiste in condurre la filtrazione a un valore fisso di permeato e misurare l'aumento della pressione transmembranica nel tempo. Il valore di flusso di boundary non può essere ricavato come nelle prove descritte precedentemente, a tale scopo devono essere utilizzati simulatori che tengono conto dell'evoluzione nel tempo della pressione transmembranica e permeabilità dell'acqua nella membrana. Per lo sviluppo di questa ricerca, è stato utilizzato il software Memphys il quale è in grado di individuare in che modo le caratteristiche del feedstock cambiano durante la fase operativa e quindi utilizzare un

metodo di previsione del valore del flusso di boundary a partire dalla conoscenza del valore iniziale del COD.

6.4 Misura del flusso di boundary

6.4.1 Ultrafiltrazione

6.4.1.1 Prove di pressure cycling

Sono state realizzati le prove di pressure cycling per l'acqua di vegetazione proveniente dei pretrattamenti di coagulazione e fotocatalisi, elettrocoagulazione ed elettrocoagulazione e fotocatalisi.

6.4.1.1.1 Attrezzature e Procedure

Per lo sviluppo di questa ricerca, è stato utilizzato l'impianto pilota descritto nel capitolo 5. L'andamento della pressione durante la prova di pressure cycling per l'acqua di vegetazione proveniente dei processi di coagulazione e fotocatalisi è stato il seguente: 2 bar, 3 bar, 2 bar, 4 bar, 3 bar, 5 bar, 4 bar, 3 bar, 5 bar, 4 bar, 6 bar, 5 bar, 7 bar, 6 bar, 8 bar, 7 bar, 9 bar, 8 bar, 10 bar, 9 bar, 11 bar, 10 bar. Invece per l'acqua di vegetazione proveniente dell'elettrocoagulazione: 2 bar, 3 bar, 2 bar, 4 bar, 3 bar, 5 bar, 4 bar, 3 bar, 5 bar, 4 bar, 6 bar, 5 bar, 7 bar, 6 bar, 8 bar, 7 bar, 9 bar, 8 bar, 10 bar, 9 bar. Bensì per l'acqua di vegetazione proveniente dei processi di elettrocoagulazione e fotocatalisi: 2 bar, 3 bar, 2 bar, 4 bar, 3 bar, 5 bar, 4 bar, 3 bar, 5 bar, 4 bar, 6 bar, 5 bar, 7 bar, 6 bar, 8 bar, 7 bar. In entrambi prove la portata di feedstock è stata mantenuta costante e pari a 600 L/h e la temperatura è stata controllata tramite la portata d'acqua di servizio in un valore pari a 16°C.

Per la realizzazione delle prove è stato collocato nell'housing M-1(Figura 5-2) un modulo a spirale modello GM2540F1072 prodotto dalla GE Osmonics.

La membrana è caratterizzata per una dimensione media dei pori pari a 2 nm.

Prima della realizzazione di ogni prova di pressure cycling è stata realizzata una prova di permeabilità dell'acqua, la quale consiste in fare passare acqua a una pressione pari a 5 bar per un tempo pari a 20 minuti. Il flusso di permeato è stato calcolato attraverso la massa del permeato raccolta in 1 minuto diviso l'area della membrana.

È stato versato il volume d'acqua di vegetazione proveniente di ogni pretrattamento e realizzato il ciclo corrispondente, rispettivamente. Alla fine di ogni prova è stato realizzato un lavaggio di almeno 10 minuti seguito per una prova di permeabilità dell'acqua, al fine di quantificar il calo della permeabilità dell'acqua dovuto allo sporco irreversibile sviluppato durante la prova.

6.4.1.1.2 Risultati

Per ciascuna prova è ipotizzato una densità pari a 1000 g/l. A continuazione sono mostrati i risultati delle tre prove in termine di, tasso di riduzione della permeabilità nel regime sub-boundary, flusso di boundary, tasso di riduzione della permeabilità nel regime sub-boundary nel regime super-boundary e COD.

6.4.1.1.2.1 Tasso di riduzione della permeabilità nel regime sub-boundary

t [min]	TMP [bar]	J [L h⁻¹ m⁻²]	T [°C]	t [min]	TMP [bar]	J [L h⁻¹ m⁻²]	T [°C]
20	2	2,5506	16	220	6	3,7482	16
40	3	3,5091	16	240	8	4,9601	16
60	2	2,2876	16	260	7	3,1291	16
80	4	3,9108	16	280	9	5,2781	16
100	3	3,0526	16	300	8	2,1155	16
120	5	4,2621	16	320	10	5,7514	16
140	4	3,6406	16	340	9	0,6478	16
160	6	4,6398	16	360	11	6,0693	16
180	5	3,9753	16	380	10	0,3992	16

200	7	4,8836	16
-----	---	--------	----

Tabella 6.1. Risultati della prova di pressure cycling in ultrafiltrazione in termini di flusso di permeato per l'acqua di vegetazione proveniente dei processi di coagulazione e fotocatalisi.

t [min]	TMP [bar]	J [L h ⁻¹ m ⁻²]	T [°C]	t [min]	TMP [bar]	J [L h ⁻¹ m ⁻²]	T [°C]
30	2	2,5506	16	241	6	3,7482	16
55	3	3,5091	16	266	8	4,9601	16
80	2	2,2876	16	281	7	3,1291	16
100	4	3,9108	16	301	9	5,2781	16
115	3	3,0526	16	321	8	2,1155	16
135	5	4,2621	16	351	10	5,7514	16
150	4	3,6406	16	371	9	0,6478	16
175	6	4,6398	16				
195	5	3,9753	16				
221	7	4,8836	16				

Tabella 6.2. Risultati della prova di pressure cycling in ultrafiltrazione in termini di flusso di permeato per l'acqua di vegetazione proveniente del processo di elettrocoagulazione.

t [min]	TMP [bar]	J [L h ⁻¹ m ⁻²]	T [°C]	t [min]	TMP [bar]	J [L h ⁻¹ m ⁻²]	T [°C]
25	2	2,3426	16	165	6	3,8366	16
45	3	2,9521	16	185	8	2,8565	16
65	2	2,1944	16	205	7	4,1378	16
85	4	3,2964	16	225	9	2,8613	16
105	3	2,6175	16	245	8	4,5514	16
125	5	3,5832	16	265	10	2,8996	16
145	4	2,7776	16				

Tabella 6.3. Risultati della prova di pressure cycling in ultrafiltrazione in termini di flusso di permeato per l'acqua di vegetazione proveniente dei processi di elettrocoagulazione e fotocatalisi.

Nelle Tabelle 6-1, 6-2 e 6-3 sono mostrati i risultati delle prove di pressure cycling in termini di flusso di permeato misurato in corrispondenza a ciascun livello di pressione. Il fenomeno di polarizzazione avviene nella fasi iniziale della prova, che corrisponde ai primi 40 minuti nel caso dell'acqua proveniente dei processi di coagulazione e fotocatalisi, 55 minuti nel caso dell'acqua proveniente del processo

dell'elettrocoagulazione ed ai primi 45 minuti nel caso dell'acqua di vegetazione proveniente dai processi di elettrocoagulazione e fotocatalisi. Dopo questa fase di iniziazione il flusso di permeato ha tendenza a stabilizzarsi all'aumentare il tempo di filtrazione.

TMP [bar]	-dm/dt [L h ⁻² .m ⁻² .bar ⁻¹]
2	0,003287
3	0,002537
4	0,001125
5	0,000956
6	0,002477
7	0,004178
8	0,005926
9	0,008575
10	0,008920

Tabella 6.4. Risultati della velocità di calo della permeabilità corrispondenti alla prova di pressure cycling in ultrafiltrazione in termini di flusso di permeato per l'acqua di vegetazione proveniente dai processi di coagulazione e fotocatalisi.

TMP [bar]	-dm/dt [L h ⁻² .m ⁻² .bar ⁻¹]
2	0,0993
3	0,1104
4	0,1445
5	0,2339
6	0,5978
7	0,7659
8	0,9015
9	0,7716

Tabella 6.5. Risultati della velocità di calo della permeabilità corrispondenti alla prova di pressure cycling in ultrafiltrazione in termini di flusso di permeato per l'acqua di vegetazione proveniente dal processo di elettrocoagulazione.

TMP [bar]	-dm/dt [L h ⁻² .m ⁻² .bar ⁻¹]
2	0,700
3	0,7028
4	0,8170
5	0,9156
6	1,0241

7	1,1144
---	--------

Tabella 6.6. Risultati della velocità di calo della permeabilità corrispondenti alla prova di pressure cycling in ultrafiltrazione in termini di flusso di permeato per l'acqua di vegetazione proveniente dei processi di elettrocoagulazione e fotocatalisi.

Nelle Tabelle 6-4, 6-5 e 6-6 sono mostrati i valori della velocità di calo della permeabilità corrispondenti a ciascun livello di pressione esaminato, calcolati applicando l'Equazione (6.14). Si osserva che le velocità di calo della permeabilità corrispondente ai campioni di acqua di vegetazione dove il pretrattamento principale è stato l'elettrocoagulazione sono maggiore a quella ottenuta per l'acqua di vegetazione proveniente dei processi di coagulazione e fotocatalisi. Ciò è dovuto alla quantità di solidi sospesi presenti nell'acqua di vegetazione dopo il processo di elettrocoagulazione. All'avere una maggiore quantità di solidi sospesi, il trasporto di particelle alla superficie della membrana aumenta e lo strato di polarizzazione diventa più compatto, provocando una maggiore resistenza idraulica al flusso che alla sua volta si traduce in una maggiore velocità di calo della permeabilità nella membrana.

6.4.1.1.2.2 Flusso di boundary

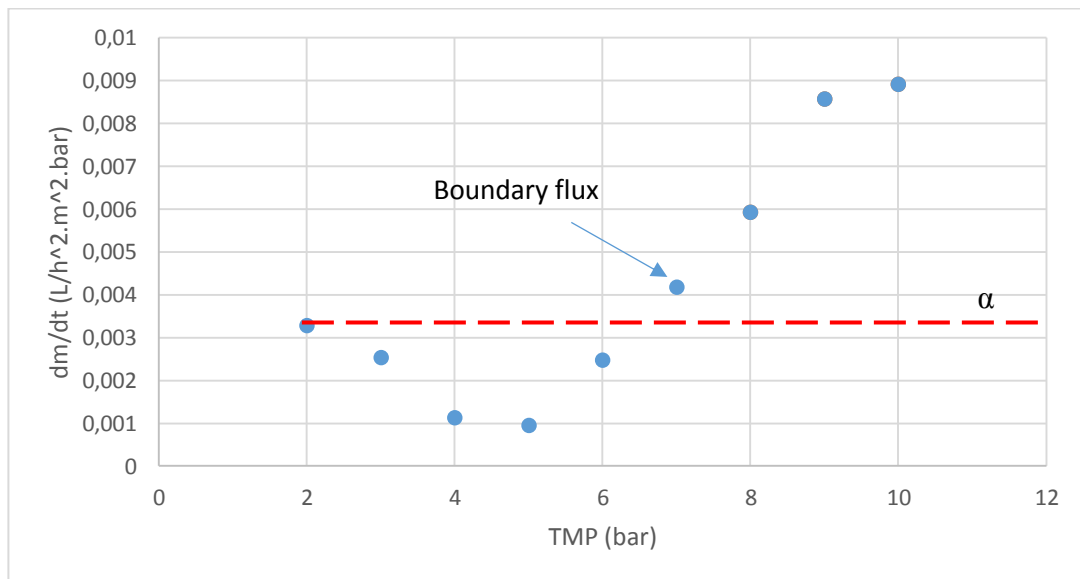


Figura 6.3. Valori della velocità di calo della permeabilità corrispondenti a ciascun livello di pressione esaminato e relativi ai dati della prova di pressure cycling per l'acqua di vegetazione proveniente dei processi di coagulazione e fotocatalisi.

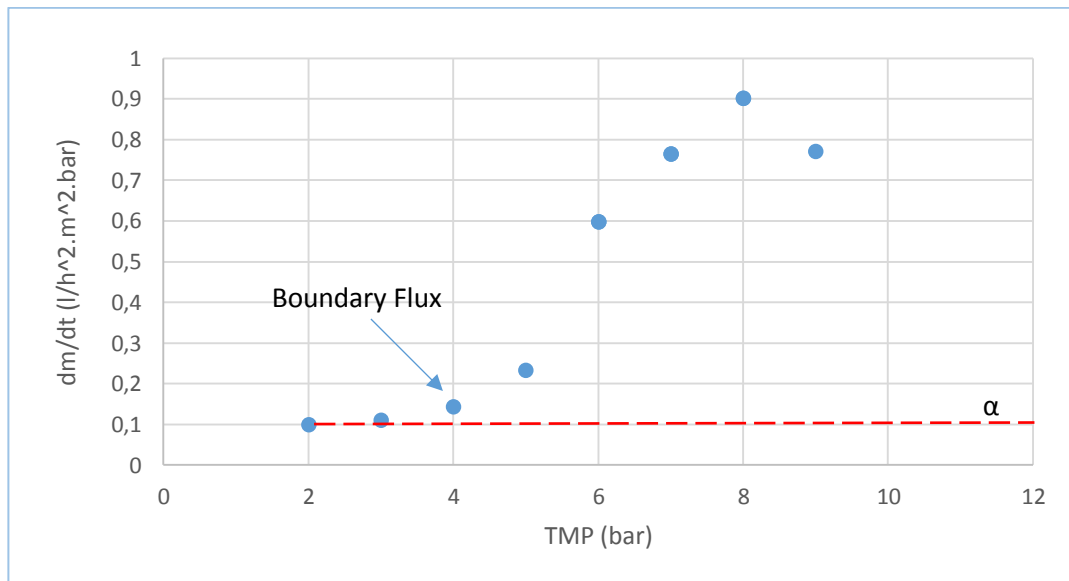


Figura 6.4. Valori della velocità di calo della permeabilità corrispondenti a ciascun livello di pressione esaminato e relativi ai dati della prova di pressione cycling per l'acqua di vegetazione proveniente dal processo di elettrocoagulazione.

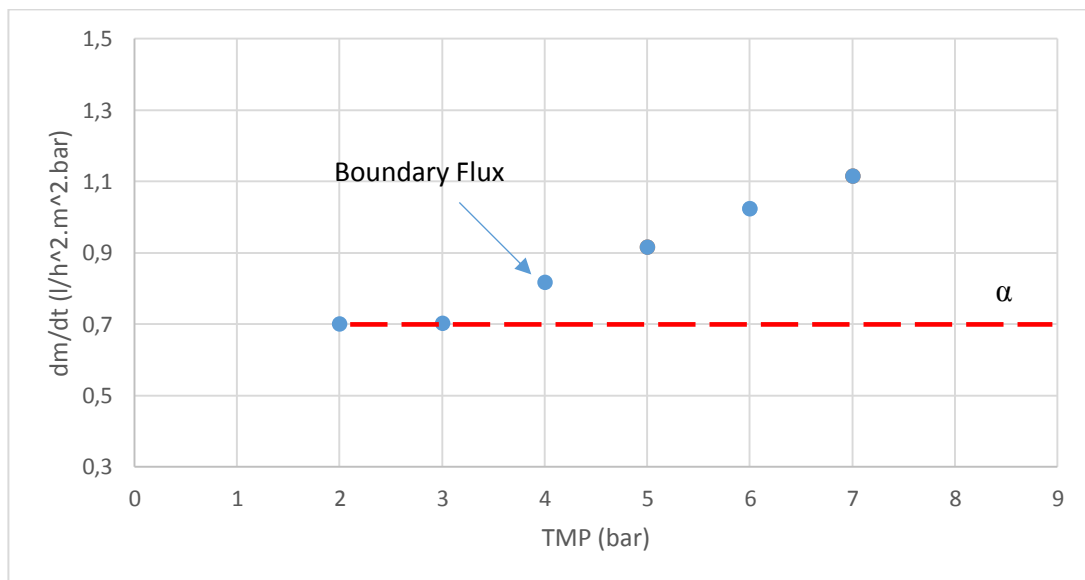


Figura 6.5. Valori della velocità di calo della permeabilità corrispondenti a ciascun livello di pressione esaminato e relativi ai dati della prova di pressione cycling per l'acqua di vegetazione provenienti dai processi di elettrocoagulazione e fotocatalisi.

Nelle Figure 6-3, 6-4 e 6-5 si mostra i valori del punto di boundary per le tre prove di pressione cycling realizzati. I valori di flusso e pressione di boundary, così

come i valori del calo di permeabilità per le tre acque analizzate sono indicati nella Tabella 6-7.

Pretrattamento	J_b [L h ⁻¹ m ⁻²]	TMP [bar]	α [L h ⁻² .m ⁻² .bar ⁻¹]
Coagulazione+Fotocatalisi	4,8836	7	0,0033
Elettrocoagulazione	3,6406	4	0,0993
Elettrocoagulazione+Fotocatalisi	2,9521	4	0,7028

Tabella 6.7. Valori della pressione di boundary del flusso di boundarye dell'indice di velocità di fouling sub-boundary ricavati delle prove di pressure cycling realizzati.

6.4.1.1.2.3 Tasso di riduzione della permeabilità nel regime super-boundary

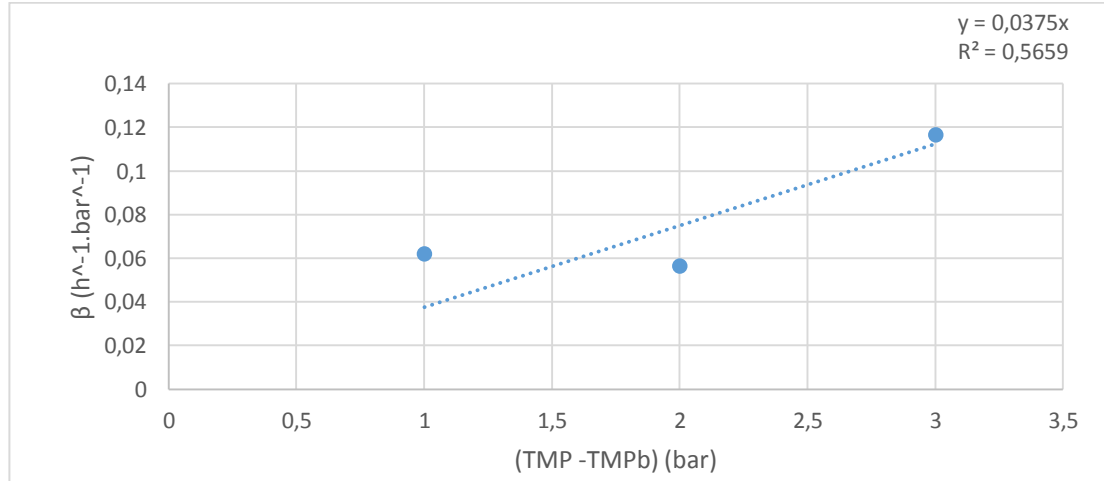


Figura 6.6. Valori del tasso di riduzione della permeabilità nel regime sub-boundary corrispondenti a ciascun livello di pressione esaminato e relativi ai dati della prova di pressure cycling per l'acqua di vegetazione proveniente dei processi di coagulazione e fotocatalisi.

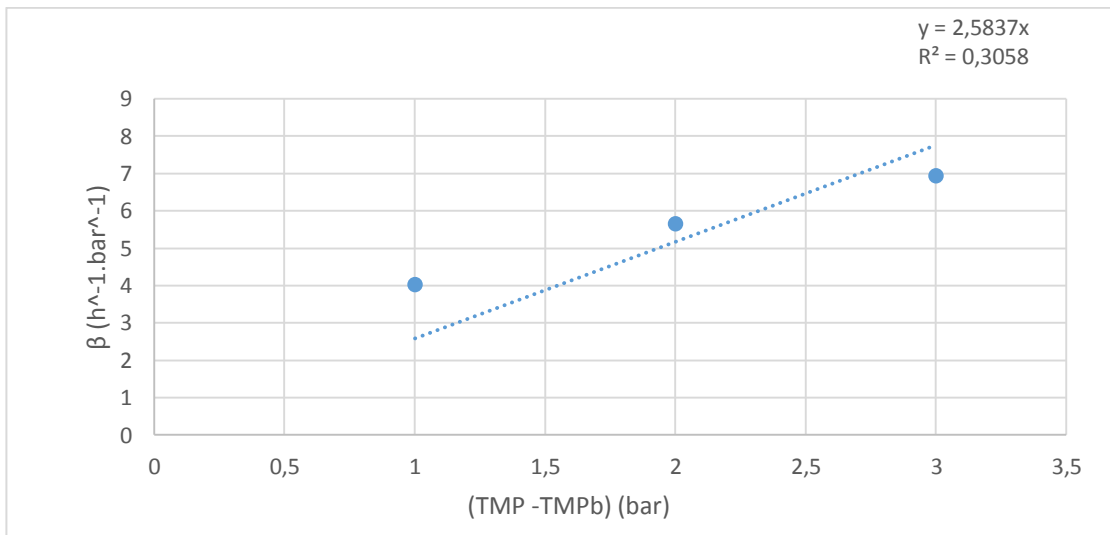


Figura 6.7. Valori del tasso di riduzione della permeabilità nel regime sub-boundary corrispondenti a ciascun livello di pressione esaminato e relativi ai dati della prova di pressure cycling per l'acqua di vegetazione proveniente dei processi di elettrocoagulazione.

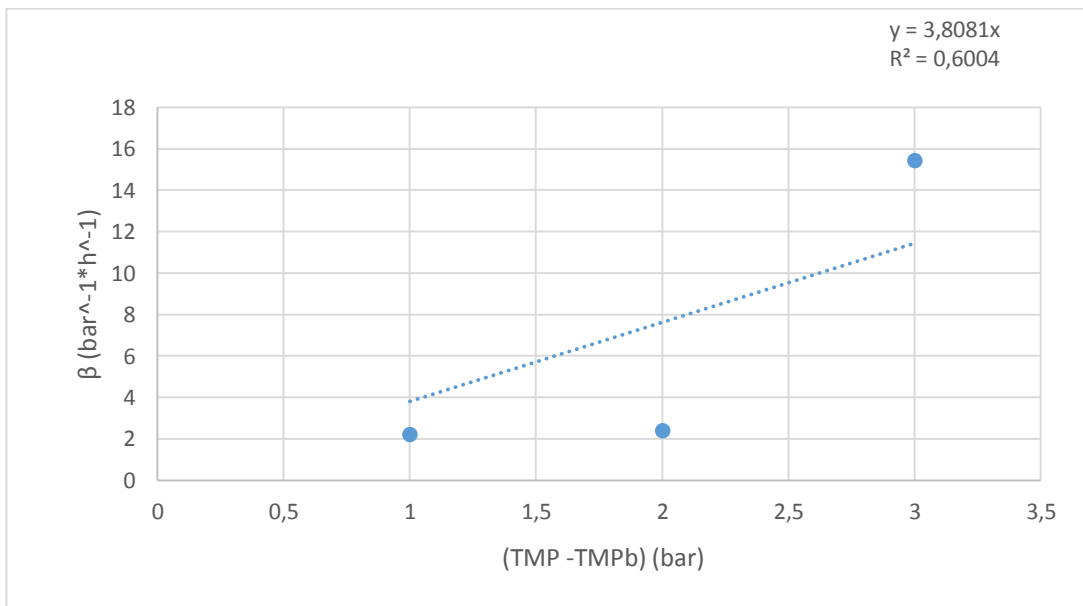


Figura 6.8. Valori del tasso di riduzione della permeabilità nel regime sub-boundary corrispondenti a ciascun livello di pressione esaminato e relativi ai dati della prova di pressure cycling per l'acqua di vegetazione proveniente dei processi di elettrocoagulazione e fotocatalisi.

Nelle Figure 6-6, 6-7 e 6-8 i valori del tasso di riduzione della permeabilità nel regime super-boundary corrispondenti a ciascun livello di pressione esaminato, calcolati applicando l'Equazione (6.17). Si osserva che i valori di fitting delle velocità di calo della permeabilità in condizioni super boundary corrispondenti ai campioni di acqua di vegetazione dove il pretrattamento principale è stato l'elettrocoagulazione sono maggiore a quella ottenuta per l'acqua di vegetazione proveniente dai processi di coagulazione e fotocatalisi. Ciò è dovuto alla quantità di solidi sospesi presenti nell'acqua di vegetazione dopo il processo di elettrocoagulazione. I valori di fitting per l'equazione (6.18), per le tre acque analizzate sono indicati nella Tabella 6-7. Nelle Tabelle 6-4, 6-5 e 6-6 sono mostrati i valori della velocità di calo della permeabilità corrispondenti a ciascun livello di pressione esaminato, calcolati applicando l'Equazione (6.14).

Pretrattamento	ζ [h ⁻¹ bar ⁻²]	ϵ [adim]
Coagulazione+Fotocatalisi	0,0375	1
Elettrocoagulazione	2,5837	1
Elettrocoagulazione+Fotocatalisi	3,8081	1

Tabella 6.8. Valori di fitting per l'equazione (6.18), per le tre acque analizzate.

6.4.1.1.2.4 COD

Sono state effettuate misure del COD per un campione del feedstock a un tempo pari a 20 minuti e alla fine della prova di pressure cycling, trovando i valori di COD che sono indicati in Tabella 6-9.

Pretrattamento	COD (t=20 min) [g /L]	COD Finale [g /L]	Abbattimento [%]
Coagulazione+Fotocatalisi	20,68	17,40	15,8

Elettrocoagulazione	28,24	11,42	59,6
Elettrocoagulazione+Fotocatalisi	9,41	5,27	44,0

Tabella 6.9. Valori del COD delle prove di pressure cycling realizzati.

6.4.1.2 Prove a pressione costante

Sono state realizzati sette prove a pressione costante per l'acqua di vegetazione proveniente dei pretrattamenti di coagulazione e fotocatalisi.

6.4.1.2.1 Attrezzature e Procedure

Per lo sviluppo di questa ricerca, sono stati utilizzati i medesimi set-up descritti in precedenza per le prove di pressure cycling, nonché stesse metodologie di misura ed l'acqua di vegetazione proveniente dei processi de coagulazione e fotocatalisi. I valori della pressione durante le prove di pressure costante per diversi tempi di operazione sono stati i seguenti: 2ebar, 4 bar, 6 bar, 7 bar, 8 bar, 9 bar, 10 bar. La portata di feedstock è stata mantenuta costante e pari a 600 L/h e la temperatura è stata controllata tramite la portata d'acqua di servizio in un valore pari a 16°C.

6.4.1.2.2 Risultati

Sono state eseguite sette prove a pressione constate in ultrafiltrazione. Per ciascuna prova è ipotizzato una densità pari a 1000 g/l. Di seguito sono mostrati i risultati delle due prove in termine di flusso di permeato, permeabilità, tasso di riduzione della permeabilità nel regime sub-boundary, flusso di boundary, tasso di riduzione della permeabilità nel regime super-boundary e COD.

6.4.1.2.2.1 Flusso di permeato e permeabilità

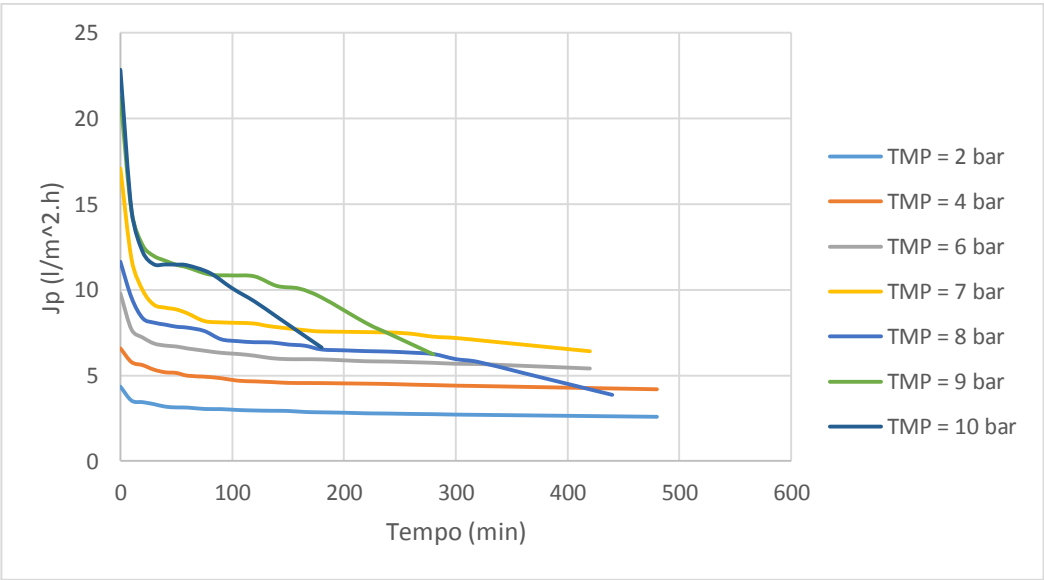


Figura 6.9. Andamento del flusso di permeato a ciascun livello di pressione.

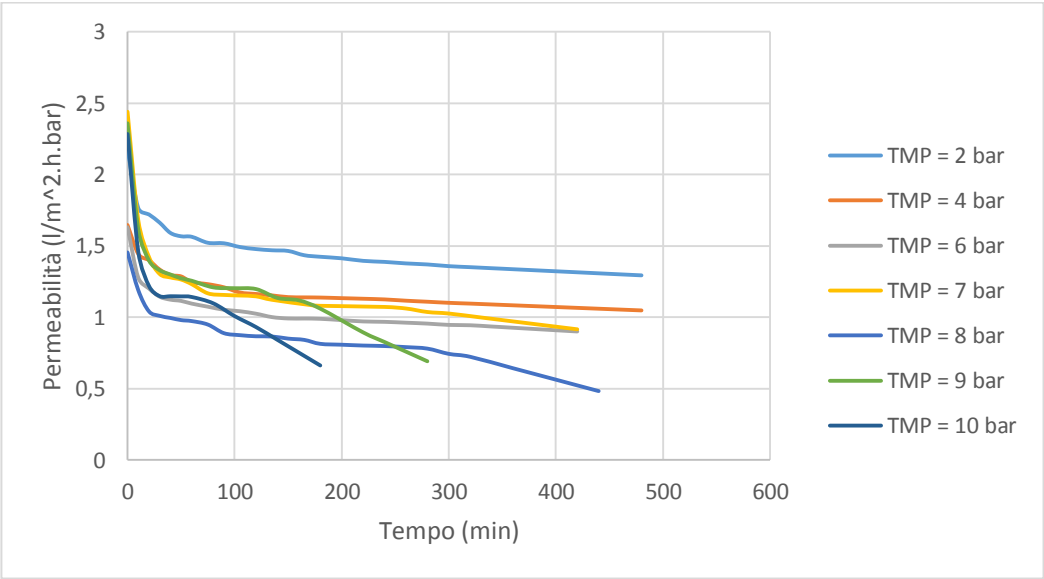


Figura 6.10. Andamento della permeabilità a ciascun livello di pressione.

Il flusso di permeato e la permeabilità calano linearmente e lentamente in regime sub-boundary, con l'aumentare del tempo in condizioni di TMP costante, mentre per il regime super-boundary il flusso di permeato e la permeabilità calano in

modo esponenziale e rapidamente (Figure 6-9 e 6-10). Quantitativamente, per i valori alti di TMP dovrebbero aumentare i fenomeni di trasporto delle particelle alla superficie della membrana, generando una maggiore compattazione dello strato accumulato, essendo esse meno permeabili che in condizioni subcritiche.

6.4.1.2.2.2 Tasso di riduzione della permeabilità nel regime sub-boundary

TMP [bar]	-dm/dt [L h⁻².m⁻².bar⁻¹]
2	0,0215
4	0,0179
6	0,0275
7	0,0553
8	0,1100
9	0,2024
10	0,2689

Tabella 6.10. Risultati della velocità di calo della permeabilità corrispondenti alla prova di pressure costante in ultrafiltrazione in termini di flusso di permeato.

Anche se il flusso di permeato iniziale era più alto per una maggiore TMP (Figura 6-9), la velocità di calo della permeabilità nel regime sub-boundary è stata anche più veloce all'aumentare la TMP, tranne per un valore di TMP, pari a 4 bar (Tabella 6-10).

6.4.1.2.2.3 Flusso di boundary

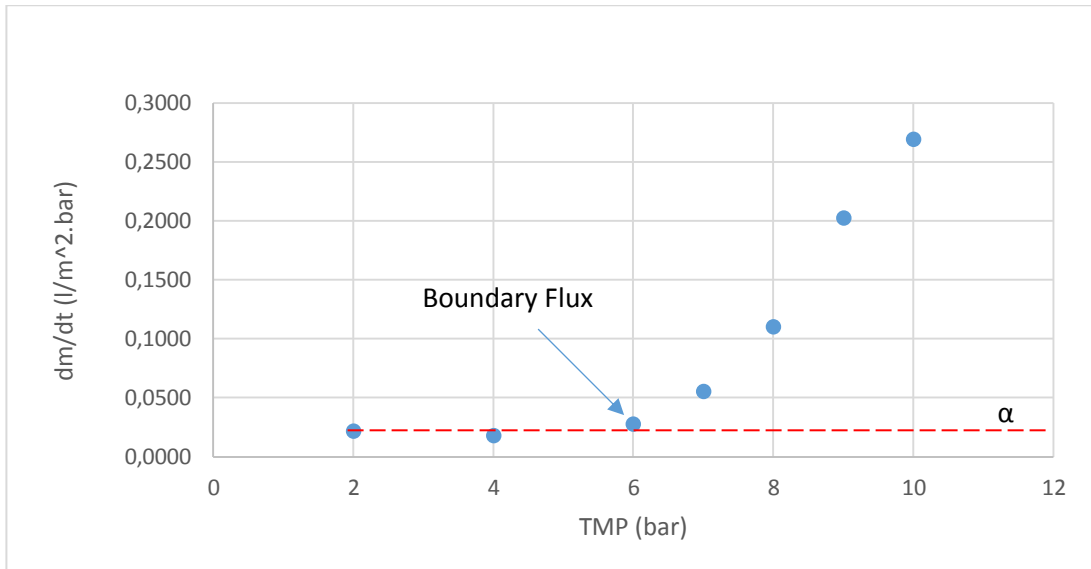


Figura 6.11. Valori della velocità di calo della permeabilità corrispondenti a ciascun livello di pressione esaminato e relativi ai dati della prova a pressioni costanti in ultrafiltrazione.

Risultati simili sono stati osservati nella prova di pressure cycling, per la prova di ultrafiltrazione che è stata eseguita in condizioni di TMP costante si osserva un regime sub-boundary fino a una pressione di boundary di 6 bar. Il valore del flusso di permeato, pari al flusso di boundary relativo alla pressione di boundary, è stato misurato in $6,7 \text{ l h}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

6.4.1.2.2.4 Tasso di riduzione della permeabilità nel regime super-boundary

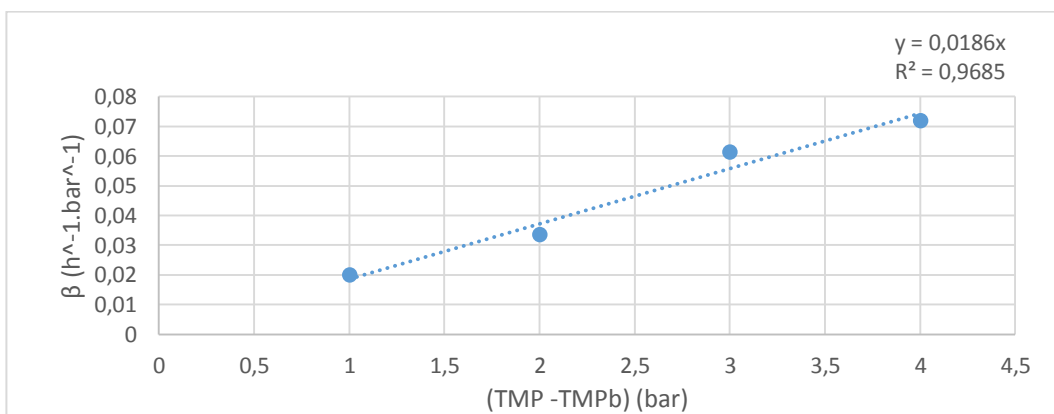


Figura 6.12. Valori del tasso di riduzione della permeabilità nel regime sub-boundary corrispondenti alla prova di pressione costante per l'acqua di vegetazione proveniente dai processi di coagulazione e fotocatalisi.

In Figura 6-12 i valori del tasso di riduzione della permeabilità nel regime super-boundary corrispondenti alla prova a pressione costante, calcolati applicando l'Equazione (6.17). I valori di fitting per l'equazione (6.18), per le tre acque analizzate sono indicati nella Tabella 6-11.

ζ [h ⁻¹ bar ⁻²]	ϵ [adim]
0,0186	1

Tabella 6.11. Valori di fitting per l'equazione (6.18), per l'acqua analizzata.

6.2.3.2.2.5 COD

Sono state effettuate misure del COD per un campione del feedstock a un tempo pari a 20 minuti e alla fine della prova di pressione costante per ciascuno livello di pressione, trovando i valori di COD che sono indicati nella Tabella 6-10.

TMP [bar]	COD (t=20 min) [g /L]	COD Finale [g /L]	Abbattimento [%]
2	9,8	9,71	0,918
4	9,77	9,19	5,94
6	10,05	9,26	0,896
7	10,25	10,38	-1,27
8	7,98	7,66	4,01
9	10,37	10,09	2,7
10	10,27	10,13	1,4

Tabella 6.12. Valori del COD delle prove di pressione costante realizzati.

6.4.1.3 Prove a flusso di permeato costante

La separazione del permeato nell’ultrafiltrazione dell’acqua di vegetazione proveniente dai processi di coagulazione e fotocatalisi è stata realizzata conducendo l’operazione di filtrazione a portata di permeato costante.

6.4.1.3.1 Attrezzature e Procedure

Per lo sviluppo di questa ricerca, sono stati utilizzati i medesimi set-up descritti in precedenza per le prove di pressure cycling, nonché stesse metodologie di misura. La portata di feedstock è stata mantenuta costante e pari a 600 L/h e la temperatura è stata controllata tramite la portata d’acqua di servizio in un valore pari a 16°C.

Per la determinazione del valore di portata di permeato da mantenere costante è stata utilizzato il software “Memphys”, nel quale sono stati inseriti i parametri ottenuti nella prova di pressione costante, come il valore dell’indice di velocità di fouling sub-boundary, pressione di boundary, flusso di boundary, volume di feedstock, COD e permeabilità iniziale dell’acqua. A seguito si mostra in Tabella i parametri iniziali inseriti e il valore di portata di permeato calcolato per il software.

Area della membrana [m ²]	2,51
σ_{COD} [%]	6,91
β_{COD} [bar]	0
π_1 [bar*l/mg]	0
m_1 [l ² /h*m ² *bar*mg]	4,97E-05
Pb [bar]	6
α [l/h ² *m ² *bar]	0,027
w [l/h*m ² *bar]	1,8687
vf [%]	100
COD(initial) [mg/l]	14351
Feedstock Volume [l]	15,75
j_p [L ² /h.m ²]	6,3

Tabella 6.13. Parametri iniziali inseriti nel software “Mephys” per l’ultrafiltrazione.

6.4.1.3.2 Risultati

È stata seguita la separazione del permeato conducendo l'operazione portata di permeato costante. È ipotizzato una densità pari a 1000 g/l. A continuazione sono mostrati i risultati in maniera di confronto in termine di pressione transmembranica e permeabilità, volume di permeato e COD.

6.4.1.3.2.1 Pressione Trasmembranica e Permeabilità

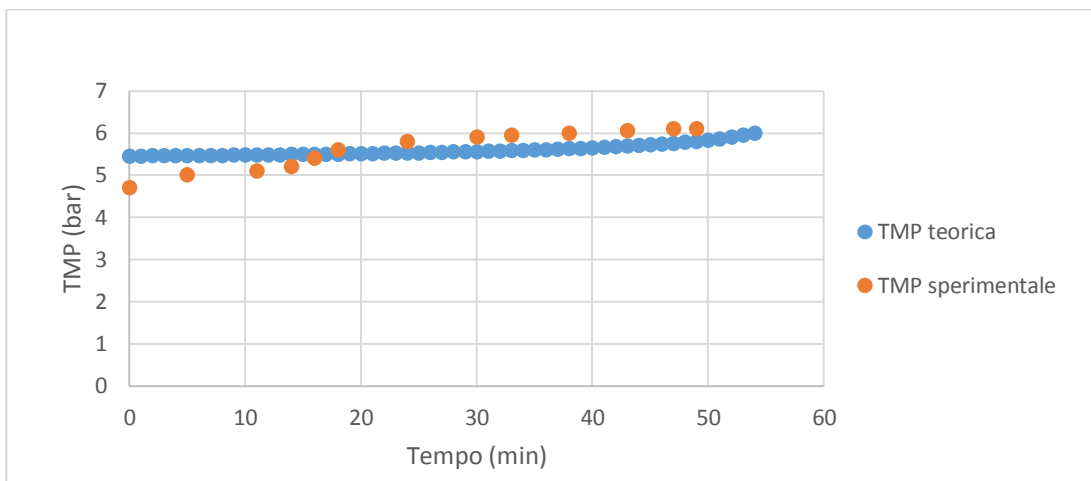


Figura 6.13. Andamenti della pressione transmembranica nel tempo nell'Ultrafiltrazione.

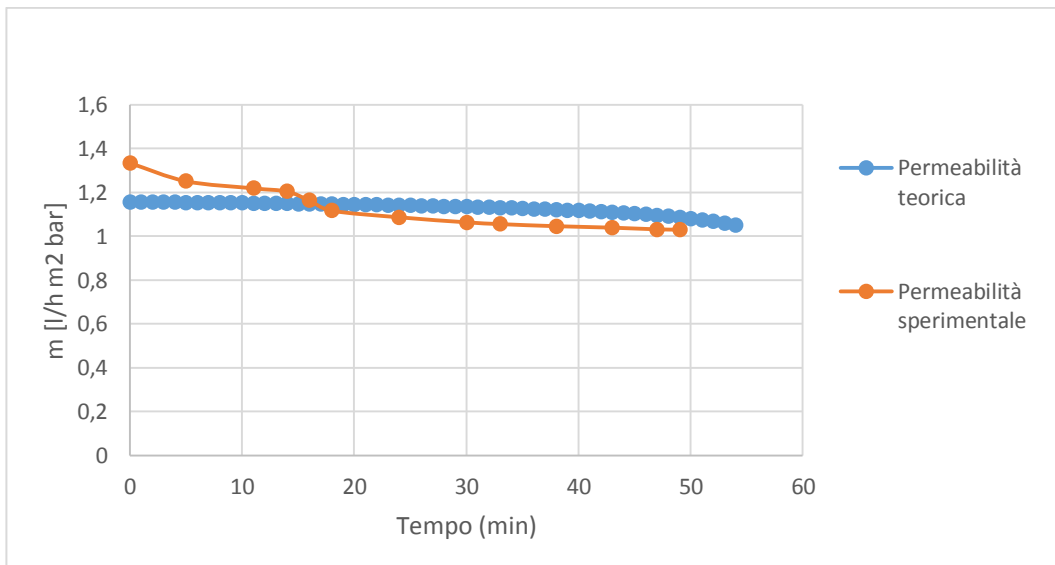


Figura 6.14. Andamenti della permeabilità nel tempo nell'ultrafiltrazione.

La filtrazione è stata effettuata in regime sub-boundary, la TMP teorica aumenta in modo lineare durante il tempo di operazione, in Figura 6-13 si mostra l'andamento della TMP sperimentale nel tempo, si osserva un andamento non lineare fino a un tempo pari a 20 minuti, ciò dovuto al fenomeno di polarizzazione che avviene nella fase di iniziazione della prova, che ha tendenza a stabilizzarsi con il procedere della filtrazione.

Dal confronto dei valori della TMP e permeabilità teorici con quelli ottenuti sperimentalmente, si osserva che l'andamento della TMP sperimentale si trova al di sopra di quello teorico, e nel caso della permeabilità al di sotto del valore teorico, ciò è dovuto a che il modulo era già stato utilizzato in precedenza per prove di filtrazione dell'acqua di vegetazione e come conseguenza sono presenti ostruzione nei pori della membrana.

6.4.1.3.2.2 Volume di Permeato

È stata seguita la separazione del permeato con un volume iniziale di feedstock pari a 15,75 litri ottenendo un volume di permeato pari a 13,3 litri per tempo di operazione pari a 49 minuti. Dal confronto di questi valori, si evince che l'operazione ha permesso un rendimento pari al 84,4%.

6.4.1.3.2.3 COD

Sono state effettuate misure del COD per un campione del feedstock e un campione del permeato alla fine della separazione, trovando i valore di COD pari a 14,35 g/L e 12,24 g/L, rispettivamente. Dal confronto di questi valori col valore, si evince che l'ultrafiltrazione ha permesso un abbattimento percentuale del COD pari al 14,7%.

6.4.2 Nanofiltrazione

6.4.2.1 Prove di pressure cycling

È stata realizzata una di pressure cycling per il permeato proveniente del processo di ultrafiltrazione.

6.4.2.1.1 Attrezzature e Procedure

Per lo sviluppo di questa ricerca, è stata realizzata la prova di pressure cycling per il volume di permeato ottenuto nell'Ultrafiltrazione dell'acqua di vegetazione proveniente dei processi de coagulazione e fotocatalisi.

L'andamento della pressione durante la prova di pressure cycling è stato il seguente: 2 bar, 3 bar, 2 bar, 4 bar, 3 bar, 5 bar, 4 bar, 3 bar, 5 bar, 4 bar, 6 bar, 5 bar, 7 bar, 6 bar, 8 bar, 7 bar, 9 bar, 8 bar, 10 bar, 9 bar, 11 bar, 10 bar, 12 bar, 11 bar, 13 bar, 12 bar. La portata di feedstock è stata mantenuta costante e pari a 600 L/h e la temperatura è stata controllata tramite la portata d'acqua di servizio in un valore pari a 16°C.

Per la realizzazione delle prova è stato collocato nell'housing M-1(Figura 5-2) un modulo a spirale modello DL2540FM prodotto dalla GE Osmonics. La membrana è caratterizzata per una dimensione media dei pori pari a 0,2 nm.

Come nella prova precedente è stata realizzata la prova di permeabilità del'acqua al'inizio ed alla fine della prova di pressure cycling in nanofiltrazione.

6.4.2.1.2 Risultati

Sono state eseguite una prova di pressure cycling in nanofiltrazione. È stato ipotizzato una densità pari a 1000 g/l per il permeato dell'ultrafiltrazione. A continuazione sono mostrati i risultati della prova in termine di, tasso di riduzione della permeabilità nel regime sub-boundary, flusso di boundary, tasso di riduzione della permeabilità nel regime sub-boundary nel regime super-boundary e COD.

6.4.2.1.2.1 Tasso di riduzione della permeabilità nel regime sub-boundary

t [min]	TMP [bar]	J [L h ⁻¹ m ⁻²]	T [°C]	t [min]	TMP [bar]	J [L h ⁻¹ m ⁻²]	T [°C]
25	2	7,3243	15	265	7	24,6980	15
45	3	10,9124	15	285	9	32,1012	15
65	2	7,2287	15	305	8	29,3474	15
85	4	14,7466	15	325	10	36,5426	15
105	3	10,7187	15	345	9	31,2430	15
125	5	18,7195	15	365	11	39,5737	15
145	4	14,4382	15	385	10	35,4239	15
165	6	22,1904	15	405	12	44,0127	15
185	5	18,4135	15	425	11	38,1849	15
205	7	25,1259	15	445	13	47,6845	15
225	6	21,7554	15	465	12	42,2606	15
245	8	29,8948	15				

Tabella 6.14. Risultati della prova di pressure cycling in nanofiltrazione in termini di flusso di permeato.

Nella Tabla 6-7 sono mostrati i risultati della prove di pressure cycling in termini di flusso di permeato misurato in corrispondenza a ciascun livello di pressione. La formazione del gel avviene nella fasi iniziale della prova, che corrisponde ai primi 45 minuti. A seguito si mostra in Tabella 6-7 i risultato della velocità di calo della permeabilità corrispondenti a ciascun livello di pressione esaminato, calcolati applicando l'Equazione (6.14).

TMP [bar]	-dm/dt [L h ⁻² .m ⁻² .bar ⁻¹]
2	0,0011952
3	0,0010757
4	0,0012849
5	0,0010199
6	0,0012085
7	0,0010188
8	0,0011404
9	0,0015892
10	0,0018645
11	0,0021043

12	0,0024336
----	-----------

Tabella 6.15. Risultati della velocità di calo della permeabilità corrispondenti alla prova di pressure cycling in nanofiltrazione in termini di flusso di permeato

Dal confronto con i risultati ottenuti per l’ultrafiltrazione riportati in tabella 6-3 con i risultati presenti nella tabella 6-15, si osserva come l’ordine di grandezza è mantenuto per ciascuna delle prove. In termini di valori della velocità di calo della permeabilità si osserva come per la prova di pressure cycling in ultrafiltrazione i valori ottenuti sono più elevati che quelli ottenuti nella prova di pressure cycling in nanofiltrazione. Risultati che indicano che il permeato dell’ultrafiltrazione usato per la realizzazione della prova in nanofiltrazione ha una bassa percentuale di solidi sospesi.

6.4.2.1.2.2 Flusso di boundary

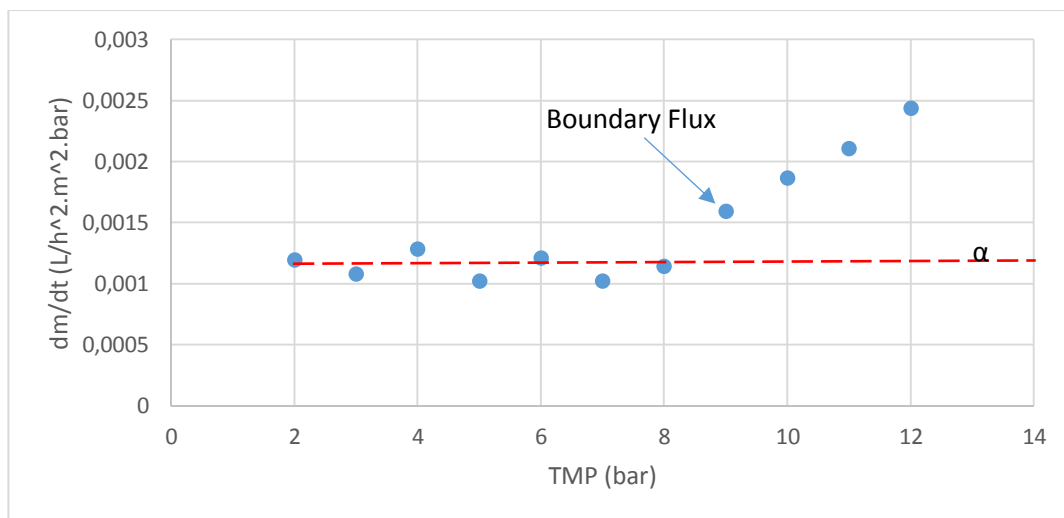


Figura 6.15. Valori della velocità di calo della permeabilità corrispondenti a ciascun livello di pressione esaminato e relativi ai dati della prova di pressure cycling in nanofiltrazione.

In figura 6-14 si mostra il valore della pressione di boundary, pari a 9 bar. Il valore del flusso di permeato, pari al flusso di boundary relativo alla pressione di boundary, è stato misurato in $31,2 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

6.4.2.1.2.3 Tasso di riduzione della permeabilità nel regime super-boundary

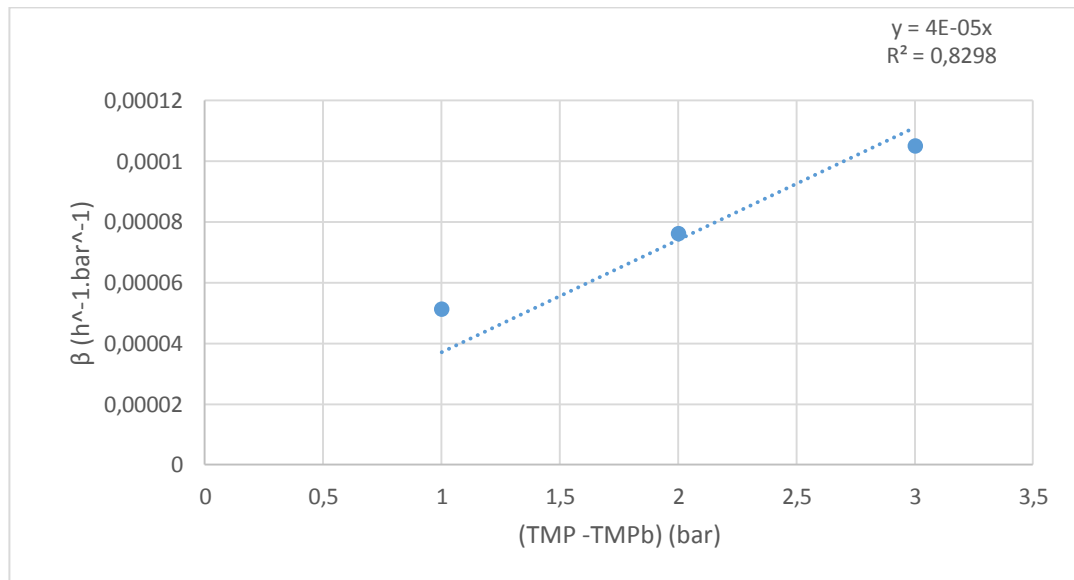


Figura 6.16. Valori del tasso di riduzione della permeabilità nel regime super-boundary corrispondenti alla prova di pressure cycling per il permeato dell'ultrafiltrazione.

6.4.2.1.2.4 COD

Sono state effettuate misure del COD per un campione del feedstock a un tempo pari a 20 minuti e alla fine della prova di pressure cycling, trovando i valore di COD pari a 11, g/L e 7,23 g/L, rispettivamente. Dal confronto di questi valori col valore, si evince che la nanofiltrazione ha permesso un abbattimento percentuale del COD pari al 34,3%.

6.4.2.2 Prove a pressione costante

È stata realizzata una prova a pressione costante per il permeato proveniente del processo di ultrafiltrazione.

6.4.2.2.1 Attrezzature e Procedure

Sono stati utilizzati i medesimi set-up descritti in precedenza per le prove di pressure cycling, nonché stesse metodologie di misura ed il permeato proveniente dall'Ultrafiltrazione. La pressione durante la prova è stata fissata 8,1 bar per tempo di operazione pari a 120 minuti. La portata di feedstock è stata mantenuta costante e pari a 600 L/h e la temperatura è stata controllata tramite la portata d'acqua di servizio in un valore pari a 16°C.

6.4.2.2.2 Risultati

Per la prova è ipotizzato una densità pari a 1000 g/l per il permeato dell'ultrafiltrazione. A continuazione sono mostrati i risultati delle due prove in termine di flusso di permeato, permeabilità, tasso di riduzione della permeabilità nel regime sub-boundary e COD.

6.4.2.2.2.1 Flusso di permeato e permeabilità

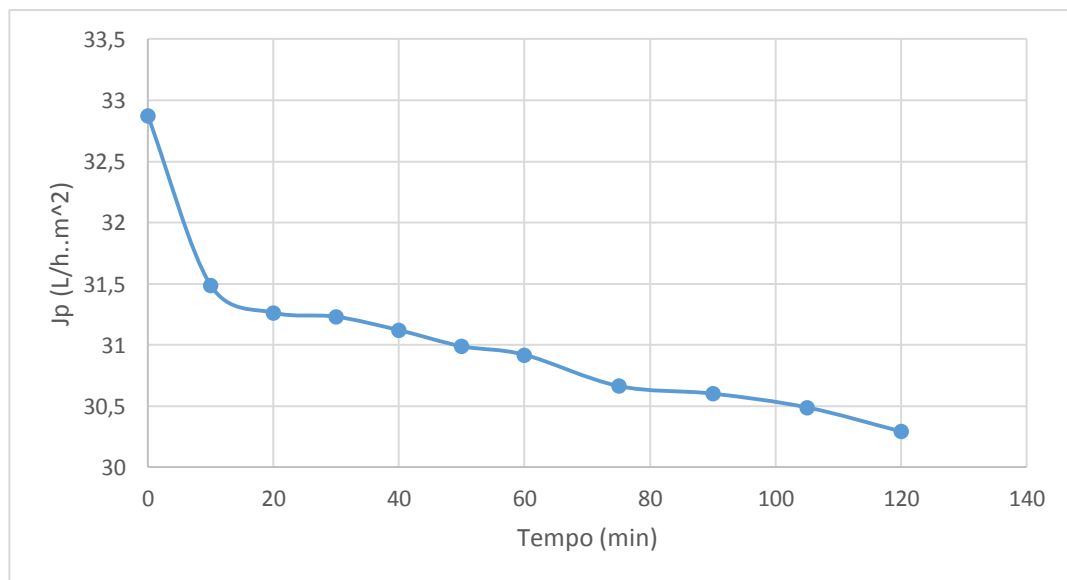


Figura 6.17. Andamento nel tempo del flusso di permeato misurato durante la prova di nanofiltrazione a 8,1 bar.

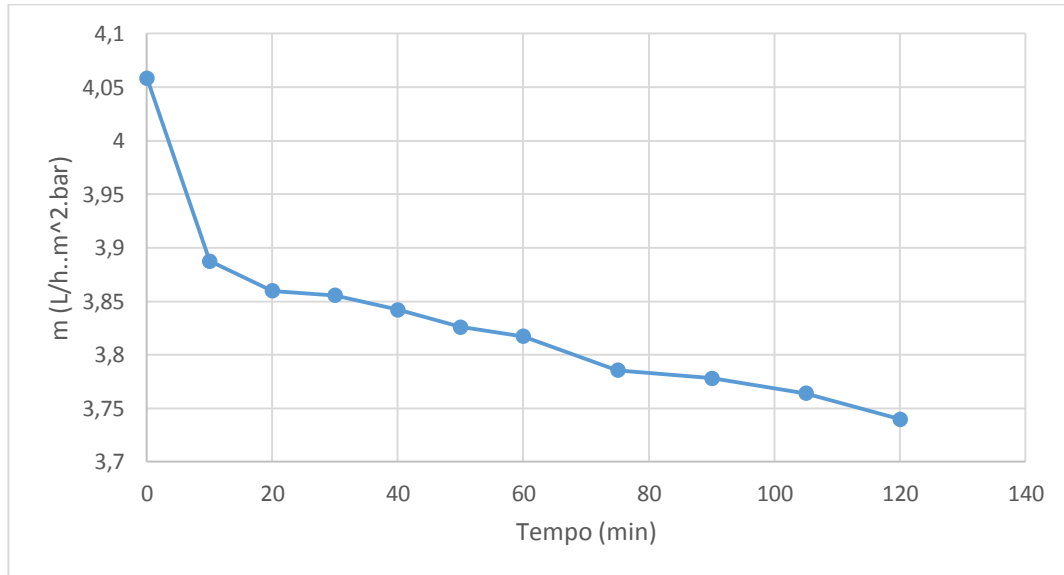


Figura 6.18. Andamento nel tempo della permeabilità misurata durante la prova di nanofiltrazione a 8,1 bar.

Come è noto nelle Figure 6-17 e 6-18, il flusso di permeato e la permeabilità calano linearmente e lentamente con l'aumentare del tempo, questo è dovuto al fatto che alla TMP pari a 8,1 bar il sistema si trova in regime sub-boundary. Si osserva un andamento non lineare fino a un tempo pari a 20 minuti, ciò dovuto al fenomeno di polarizzazione che avviene nella fase di iniziazione della prova, che ha tendenza a stabilizzarsi con il procedere della filtrazione.

6.4.2.2.2 Tasso di riduzione della permeabilità nel regime sub-boundary

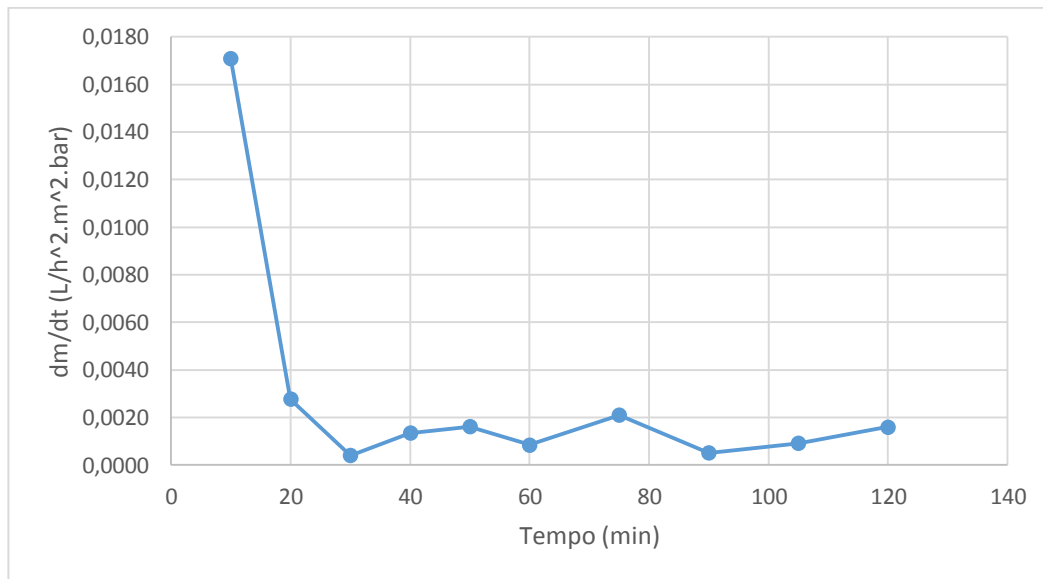


Figura 6.19. Andamento nel tempo della velocità di calo della permeabilità per la prova di nanofiltrazione a 8,1 bar.

Si nota che, trascorso tempo pari a 20 minuti dall'inizio dell'operazione, si ha un calo della velocità di calo della permeabilità lineare nel tempo, mentre all'aumentare il tempo di filtrazione ha tendenza a mantenersi costante, ciò è fche i valori misurati di flusso di permeato all'inizio della prova sono disturbati dall'iniziazione e stabilizzazione del fenomeno di polarizzazione.

6.4.2.2.3 COD

Sono state effettuate misure del COD per un campione del feedstock a un tempo pari a 20 minuti e alla fine della prova a pressione costante, trovando i valore di COD pari a 11,72 g/L e 8,73 g/L, rispettivamente. Dal confronto di questi valori col valore, si evince che la nanofiltrazione ha permesso un abbattimento percentuale del COD pari al 25,51%.

6.4.2.3 Prove a flusso di permeato costante

La separazione del permeato nella nanofiltrazione è stata realizzata conducendo l'operazione di filtrazione a portata di permeato costante.

6.4.2.3.1 Attrezzature e Procedure

Per lo sviluppo di questa ricerca, sono stati utilizzati i medesimi set-up descritti in precedenza per la prova nell' ultrafiltrazione a flusso di permeato costante, nonché stesse metodologie di misura. La portata di feedstock è stata mantenuta costante e pari a 600 L/h e la temperatura è stata controllata tramite la portata d'acqua di servizio in un valore pari a 16°C. A seguito si mostra in Tabella i parametri iniziali inseriti e il valore di portata di permeato calcolato per il software.

Area della membrana [m ²]	2,51
σ_{COD} [%]	36,84
β_{COD} [bar]	0
π_1 [bar*l/mg]	0
m_1 [l ² /h*m ² *bar*mg]	1,10E-05
Pb [bar]	9
α [l/h ² *m ² *bar]	0,0012
w [l/h*m ² *bar]	1,3314
vf [%]	100
COD(initial) [mg/l]	11720,3
Feedstock Volume [l]	12,25
j_p [L ² /h.m ²]	9,3

Tabella 6.16. Parametri iniziali inseriti nel software "Mephys" per la nanofiltrazione.

6.4.2.3.2 Risultati

È stata seguita la separazione del permeato conducendo l'operazione portata di permeato costante. È ipotizzato una densità pari a 1000 g/l. A continuazione sono mostrati i risultati in maniera di confronto in termine di pressione transmembranica e permeabilità, volume di permeato e COD.

6.4.2.3.2.1 Pressione Trasmembranica e Permeabilità

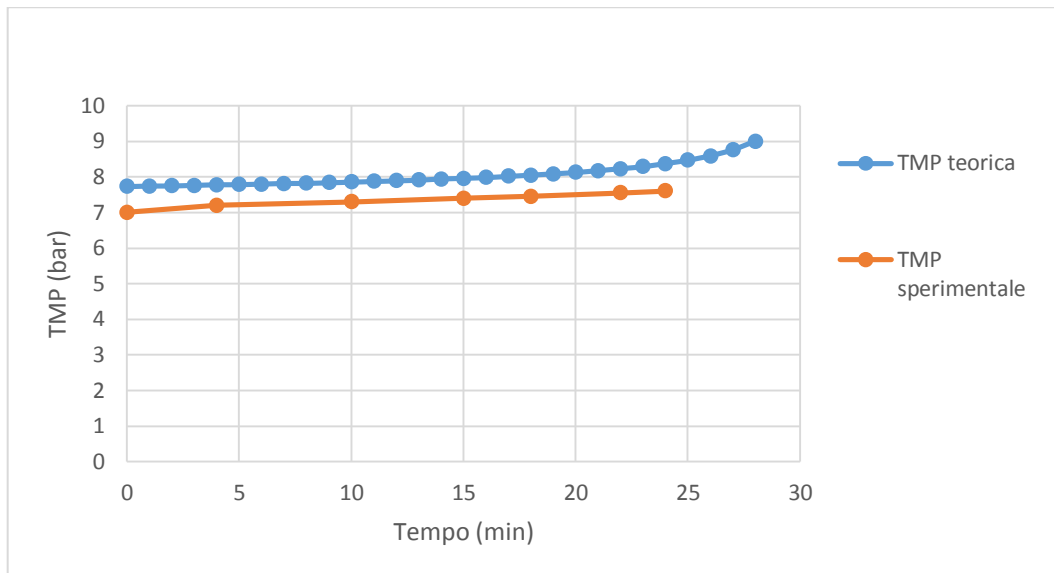


Figura 6.20. Andamenti della pressione transmembranica nel tempo nella Nanofiltrazione.

La filtrazione è stata effettuata in regime sub-boundary, la TMP teorica aumenta in modo lineare durante il tempo di operazione, in Figura 6-20 si mostra l'andamento della TMP sperimentale nel tempo. Dal confronto dei valori della teorici con quelli ottenuti sperimentalmente, si osserva che l'andamento della TMP sperimentale si trova al di sotto di quello teorico.

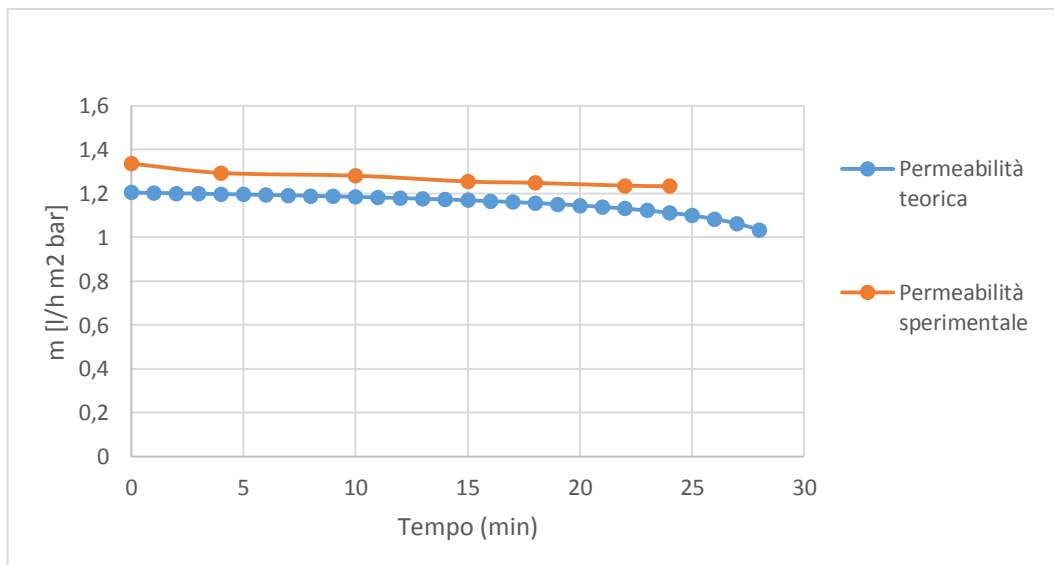


Figura 6.21. Andamenti della permeabilità nel tempo nella nanofiltrazione.

6.4.2.3.2 Volume di Permeato

È stata seguita la separazione del permeato con un volume iniziale di feedstock pari a 12,25 litri ottenendo un volume di permeato pari a 9,15 litri per tempo di operazione pari a 24 minuti. Dal confronto di questi valori, si evince che l'operazione ha permesso un rendimento pari al 74,7%.

6.4.1.3.2.3 COD

Sono state effettuate misure del COD per un campione del feedstock e un campione del permeato alla fine della separazione, trovando i valore di COD pari a 11,72 g/L e 5,51 g/L, rispettivamente. Dal confronto di questi valori col valore, si evince che l'ultrafiltrazione ha permesso un abbattimento percentuale del COD pari al 52,98%.

Capitolo 7. Progettazione dell'impianto a Membrana.

In questo capitolo sarà trattata una breve descrizione dell'impianto a membrana progettato nel simulatore Aspen Hysys. Si è scelto di seguire lo sviluppo della progettazione di un impianto a membrana per la depurazione dell'acqua di vegetazione proveniente dei processi di pretrattamenti di coagulazione e fotocatalisi. Nello specifico, sarà approfondita in modo dettagliato, l'unit custom (membrana M-01), oggetto di questa tesi.

7.1 Schema dell'impianto a membrana

L'impianto a membrana, opera per lotti, è ed destinato a soddisfare la necessita del controllo della formazione di fouling nella superficie della membrana e sicurezza del processo. È diviso in tre sezioni: una sezione di alimentazione e pressurizzazione, una di filtrazione ed una di termoregolazione, raffigurati in Figura 7.1. In essa sono presenti tutte le apparecchiature fondamentali del processo.

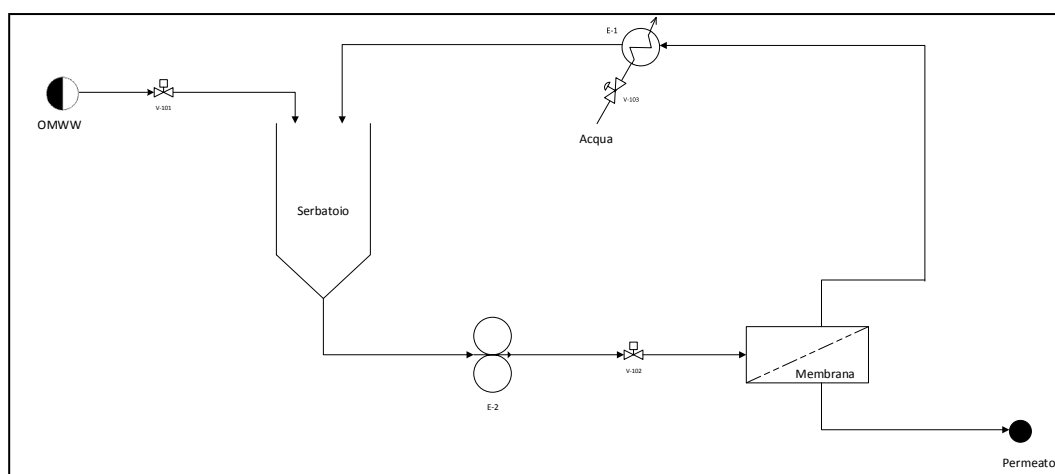


Figura 7.1. Rappresentazione dell'impianto a progettare.

Oltre agli apparecchiature del processo, riportati nella Figura 7.1 esistono attrezzature ausiliarie, per la produzione e distribuzione di utilities (energia elettrica ed acqua refrigerante), e per il pretrattamento delle acque di vegetazione.

Nei seguenti sottoparagrafi è trattata una descrizione della simulazione sviluppata in Aspen hysys.

7.2 Aspen Hysys

Il simulatore Aspen Hysys ci permetterà la progettazione o modellazione dell'impianto a membrana. È uno dei software più diffusi nel campo della simulazione di processi. Prodotto dalla software house statunitense Hyprotec, si tratta di un pacchetto di programmi che consente di simulare praticamente qualunque tipo di fluido ed inserire all'interno del processo una vasta serie di componenti (scambiatori di calore, compressori, pompe, ecc.) che realizzano le trasformazioni termodinamiche necessarie.

Come primo passo è stato definito il modello termodinamico ed i fluidi presenti nel processo, inserendo come fluido principale di lavoro *acqua pura* e programmando come secondo fluido di lavoro *organico*, avendo quest'ultimo proprietà simili all'acqua, in questo modo stato possibile specificare il valore del COD nella simulazione. Considerando i fluidi di lavoro è stato possibile definire come modello termodinamico *UNICUAC-ideal*.

Il passo successivo è stato quello di seguire la simulazione in condizioni di steady state per la progettazione delle diversi sezione del processo. Il software HYSYS® contiene una libreria di componenti predefiniti, cioè rappresentati da un insieme di equazioni che, combinate, simulano il comportamento reale. L'utente deve inserire un certo numero di dati come input per il programma, il quale poi calcola le condizioni di funzionamento di un determinato elemento.

7.2.1 Sezione di alimentazione e pressurizzazione

La sezione di alimentazione è dotata di un serbatoio, il quale è servito per una pompa centrifuga multistadio che permette la pressurizzazione del impianto.

7.2.1.1 Serbatoio

Per la progettazione del serbatoio, è stata utilizzata la *unitops logical spreadsheet*. Per ogni istante di tempo, la spreadsheet stima i valori di: volume d'acqua di vegetazione nel serbatoio, altezza del liquido, temperatura, pressione operativa e percentuale dei composti organici. Le relazioni utilizzate a tale scopo sono:

$$V_{liq(serbatoio)} = \left(\frac{Q_{OMWW} * \rho_{OMWW} + Q_{concentrato(in)} * \rho_{concentrato(in)} - Q_{feedstock(out)} * \rho_{feedstock(out)}}{\rho_{feedstock(Tank)}} \right) * t + \frac{V_{serbatoio} * \%liq(iniziale)}{100} \quad (7.1)$$

$$\%liq(serbatoio) = \frac{V_{liq(serbatoio)}}{V_{serbatoio}} * 100 \quad (7.2)$$

$$V_{permeate(mem-out)} = Q_{permeate(mem-out)} * t \quad (7.3)$$

$$Y = \left(\frac{V_{OMWW(Iniziale)} - V_{permeate(mem-out)}}{V_{OMWW(Iniziale)}} \right) * 100 \quad (7.4)$$

$$COD = \left(\frac{V_{liq(serbatoio)} * COD_{omww} + V_{OMWW(In)} * COD_{omww(in)} + (1 - R) * V_{OMWW(Iniziale)} * \left(\frac{Y}{100} \right) * COD_{omww}}{V_{liq(serbatoio)}} \right) \quad (7.5)$$

$$P_{feedstock(out)} = P_{serbatoio} + \frac{\rho_{feedstock} * 9,8 * \%liq(serbatoio) * H_{serbatoio}}{100} \quad (7.6)$$

$$T_{\text{serbatoio}} = \left(\frac{V_{OMWW(in)} * \rho_{OMWW(in)} * C_{p(omww(in))} * (T_{OMWW(in)} - 16) + V_{Concentrato(in)} * \rho_{Concentrato(in)} * C_{p(Concentrato(in))} * (T_{Concentrato(in)} - 16)}{V_{liq(serbatoio)} * \rho_{liq(serbatoio)} * C_{pliq(serbatoio)}} \right) + 16 \quad (7.7)$$

L'utente deve inserire il percentuale di liquido iniziale, temperatura e pressione nel serbatoi come input per nella *spreadsheet*, la quale poi calcola le condizioni di funzionamento sulla base delle equazioni sopra descritte.

Così impostato, il foglio di calcolo è in grado di simulare il serbatoio. In Tabella 7-1 si mostra i valori dei parametri operativi:

Generale	
Diametro (m)	0,5
Altezza (m)	1,528
Capacità (L)	300
Livello di liquido(m) max/nor/min	1,22/0,927/0,12
Condizioni di processi	
Pressione (bar)	1,013
Temperatura (°C)	16

Tabella 7.1. Parametri operativi del serbatoio implementato nella simulazione HYSYS® del processo.

7.2.1.2 Pompa centrifuga multistadio

È un tipo di pompa nel quale il movimento del fluido è prodotto da un momento indotto nel fluido stesso. Queste pompe non hanno bisogno di valvole, ma hanno lo svantaggio che la portata e l'efficienza diminuiscono con l'aumentare della pressione all'uscita. In genere queste pompe hanno la necessità

dell'adescamento, ovvero di essere inizialmente riempite di liquido per poter funzionare. Per la progettazione dell'impianto a membrana è stata utilizzata la *unitops pump* con le seguenti curve caratteristiche:

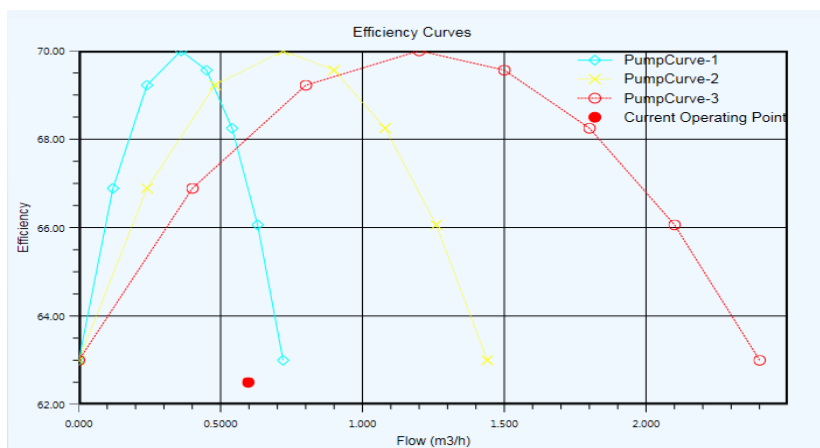


Figura 7.2. Curve caratteristiche della pompa implementata nella simulazione HYSYS® del processo: Efficienza.

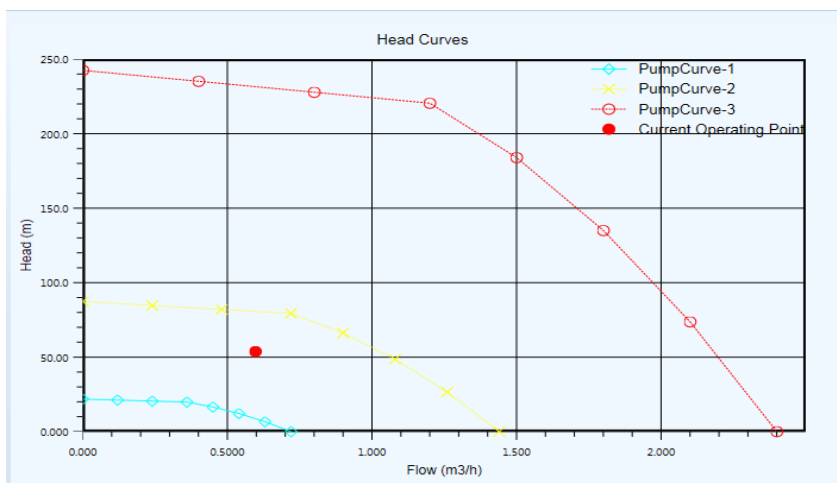


Figura 7.3. Curve caratteristiche della pompa implementata nella simulazione HYSYS® del processo: Head.

7.2.2 Sezione di filtrazione

La sezione di filtrazione è il cuore vero e proprio dell'impianto. Quest'ultima è dotata di un housing, nel quale è contenuto il modulo a membrana di dimensioni pari a 2,51 m². Per la progettazione della membrana, è stata utilizzata la *unitops logical*

spreadsheet. Per ogni istante di tempo, la *spreadsheet* stima i valori di: permeabilità della membrana, pressione transmembranica, flusso di boundary, flusso di permeato, reiezione percentuale dei composti organici, COD del permeato e concentrato e flusso di concentrato. Le relazioni utilizzate a tale scopo sono:

$$m = w - m_1 * COD(t) \quad (7.8)$$

$$TMP = P_{feedstock} - \rho_1 * COD(t) \quad (7.9)$$

$$J_b(t) = w * TMP_b - \alpha * t * TMP_b - (w * \rho_1 - \alpha * \rho_1 * t + m_1 * TMP_b) * COD(t) + m_1 * \rho_1 * COD(t)^2 \quad (7.10)$$

$$J_p(t) = \frac{J_b(t)}{TMP_b} * TMP \quad (7.11)$$

$$\text{Se } j_b(t) > J_p(t)$$

$$\beta = \zeta(TMP_b - TMP)^\epsilon \quad (7.12)$$

$$J_p = J_p(0) + \frac{\alpha + \beta J_p(0) - \beta J_b}{\beta} (e^{-\beta TMPt} - 1) \quad (7.13)$$

$$R = \sigma_{COD} * \left(\frac{TMP}{TMP + \gamma} \right) \quad (7.14)$$

$$COD_p = (1 - R) * COD_{feedstock} \quad (7.15)$$

$$COD_C = R * COD_{feedstock} \quad (7.16)$$

$$J_c = J - J_p \quad (7.17)$$

Utilizzando la event schedule è stata possibile stabilire in HYSYS il tempo di operazione della membrana, una volta la simulazione sia eseguita in condizioni dinamiche. Per questo scopo è stata aggiunta una *user variable* nello stream di feedstock, la quale è stata programmata contemporaneamente con l'evento creato nella event schedule.

L'utente deve inserire i valori ricavati nelle prove sperimentale: la permeabilità iniziale dell'acqua pura, Fitting dei parametri di permeabilità della membrana ($J_p(t)$ vs TMP per diversi valori di COD), fitting dei parametri di pressione

osmotica ($J_p(t)$ vs TMP per diversi valori di COD), pressione operativa di boundary, velocità di fouling sub-boundary, flusso di boundary, velocità di fouling super-boundary, fitting parametri di permeabilità (COD vs TMP) come input per nella *spreadsheet*, la quale poi calcola le condizioni di funzionamento sulla base delle equazioni sopra descritte.

Il modello implementato nella programmazione della *spreadsheet* è il “*boundary flux*”, con il quale sono stati ottenuti risultati accettabili, poiché il modello stima correttamente il valore di flusso permeato, nonostante la complessità introdotta dal fouling nel sistema studiato. A Partire di questo modello si può pensare nello sviluppo di un sistema di controllo affidabile per questi tipi di operazione industriale, ottimizzando il flusso di permeato, minimizzando i costi energetici e garantendo la sicurezza dell'impianto.

7.2.3 Sezione di termoregolazione

La sezione di termoregolazione è dotata da uno scambiatori di calore(cooler), si tratta di un semplice elemento in cui un unico flusso scambia una certa quantità di energia con l'esterno.

In Figura 7-4 è riportato lo schema del processo simulato con HYSYS®.

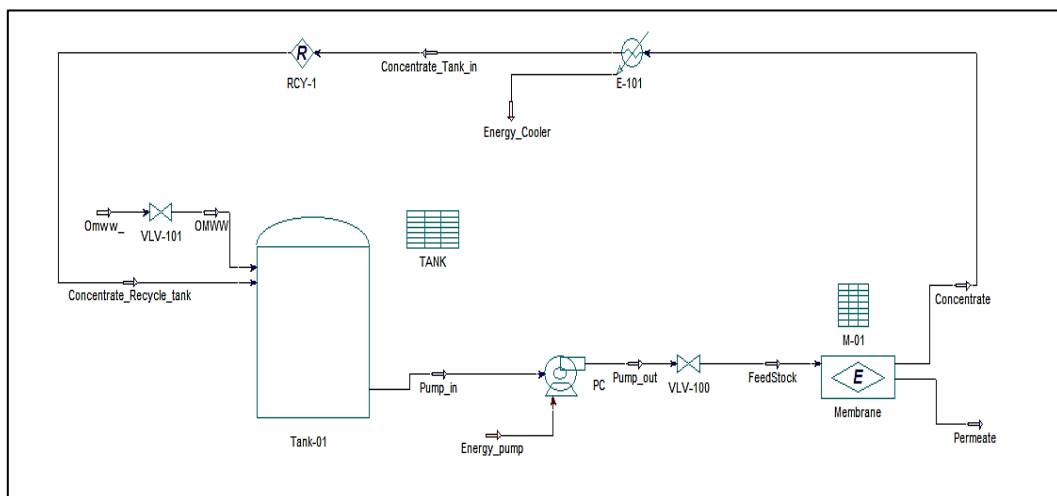


Figura 7.4. Rappresentazione della simulazione del processo in HYSYS®.

Capitolo 7. Progettazione dell'impianto a Membrana.

Nelle Tabelle 7-5, 7-6 e 7-7 sono riportati i risultati della simulazione implementata in condizioni di Steady state a una pressione di 2 bar partendo di un'acqua di vegetazione con un valore di COD pari a 14,35 g/L.

Stream	Omww_	OMWW	Pump_in	Pump_out
Frazione di Vapor	0	0	0	0
Temperatura [°C]	20	20,03	17,01	16,96
Pressione [bar]	2,338	1	1,043	2,391
Flusso Volumetrico [m ³ /h]	8,366e ⁻⁰²	8,366e ⁻⁰²	0,6012	0,6012
COD (g/L)	14,35	14,35	14,35	14,34
Stream	Feedstock	Concentrate	Permeate	Concentrate_tank_in
Frazione di Vapor	0	0	0	0
Temperatura [°C]	16,94	16,94	16,94	15,01
Pressione [bar]	2	3	0	2,9
Flusso Volumetrico [m ³ /h]	0,60	0,5918	4,66e-03	0,5918
COD (g/L)	14,34	13,36	9,38	13,34

Tabella 7.2. Risultato della simulazione HYSYS® del processo: condizioni operative.

Stream	Concentrate_recycle_tank
Frazione di Vapor	0
Temperatura [°C]	15,01
Pressione [bar]	2,9
Flusso Volumetrico [m ³ /h]	0,5918
COD (g/L)	13,34

Tabella 7.3. Risultato della simulazione HYSYS® del processo: condizioni operative. (Continuazione)

Unit Operation	Membrana
Permeabilità [L/h.m².bar]	1,8680
TMP [bar]	2
J_b [L/h.m²]	11,21
J_p [L/h.m²]	3,734
R (COD)	6,9e-02

Tabella 7.4. Risultato della simulazione HYSYS® del processo: Unit Operation (membrana).

Capitolo 8. Controllo dell'UF e NF.

8.1 Controllo

Ci sono alcuni riferimenti per controllare gli impianti di Ultrafiltrazione e nanofiltrazione, nella maggior parte dei casi sola una variabile è controllata, per esempio, uno dei modi più comuni e semplici è quello di mantenere costante la pressione^[41]. L'obiettivo è di avere la pressione transmembranica costante a un certo valore, con questo se il flusso permeato diminuisce è dovuto al fouling generato nella membrana o una possibile perdita di pressione.

Un altro modo è quello di mantenere il flusso di permeato costante, questo si ottiene l'apertura o la chiusura delle valvole. Questo risultato è ottenuto nelle industrie di solito con un misuratore di flusso e un PLC. Il controllore PLC controlla simultaneamente tutti i parametri importanti come la pressione, la differenza di pressione e portata. Uno dei modi con maggiore tendenza a usare è quello di controllare la pressione transmembranica e il flusso di permeato, con questo si ha 2 variabili da controllare con un forte accoppiamento tra loro.

Controllori tipici come il PID sono stati utilizzati^[42] per controllare questo processo, ottenendo come risultato il punto di riferimento della pressione transmembranica o del flusso di permeato, questo controllo ha bisogno di ulteriori informazioni del fouling nella membrana, pertanto era necessario individuare alcuni parametri. I risultati riportati erano soddisfacenti e ulteriormente il controllore stato implementato su un impianto di ultrafiltrazione.

L'UF e NF sono processi che cambiano gradualmente come conseguenza di fouling. Pertanto, il modello deve essere in grado di descrivere completamente il processo in modo che le strategie di controllo basate sulle variabile operative costanti siano efficaci durante la filtrazione.

Prendendo in considerazione la situazione, che il modello adatto deve descrivere l'intero processo di ultrafiltrazione e nanofiltrazione, per questo lavoro di tesi si ha scelto di utilizzare tecniche di controllo classici con il supporto del modello di boundary flux.

8.2 Controllori PID

Il termine “controllo” definisce l'azione svolta per portare, e mantenere, ad un valore prefissato un parametro fisico di un impianto o di un processo.

Nella categoria dei regolatori standard tempo invarianti sono molto diffusi dei particolari dispositivi che utilizzano tre tipi di leggi di controllo diverse. Essi vengono chiamati PID, acronimo che deriva dalle tre azioni svolte da questi dispositivi, che sono rispettivamente: azione Proporzionale, azione Integrale e azione Derivativa.

I regolatori PID sono dei regolatori standard che, per mezzo di dispositivi di correzione, permettono di regolare i parametri del sistema di controllo entro ampi limiti, così da poter essere adattati al particolare sistema di regolazione in cui vengono inseriti.

Da quanto detto, si capisce quindi che questi dispositivi possono essere utilizzati sia per controllare una portata, sia per controllare una temperatura (la quale ha una risposta molto più lenta della prima).

La funzione di controllo esercitata dai PID risulta essere molto grossolana, ciononostante, essi rivestono un ruolo di fondamentale importanza (per esempio negli impianti chimici e petrolchimici), in primo luogo perché risulta economicamente conveniente unificare gli apparati di controllo, ed inoltre perché permettono di controllare processi per i quali non si riesce a trovare un modello.

Diamo una semplice e schematica rappresentazione di un regolatore PID facendo riferimento alla Figura 8.1, dove compaiono i seguenti segnali:

- $r(t)$: segnale di riferimento in ingresso;
- $y(t)$: segnale di uscita del sistema di controllo in retroazione;
- $e(t)$: errore dovuto alla differenza algebrica tra il segnale di riferimento in ingresso $r(t)$ e l'uscita $y(t)$;
- $u(t)$: ingresso di controllo.

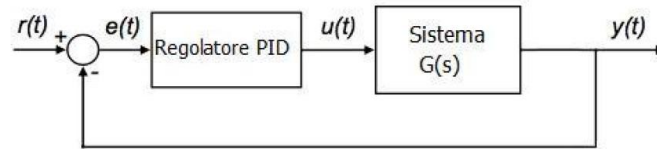


Figura 8.1. Schema di rappresentazione di un regolatore PID.

Nella Figura 8-1 possiamo notare come il controllore venga posto in serie al sistema da controllare (ovviamente prima di esso perché il controllo abbia effetto sulla grandezza in ingresso al sistema) e come il circuito di retroazione riporti in ingresso il termine $y(t)$, il quale, attraverso un nodo sommatore (che in questo caso assume il ruolo di sottrattore), va a modificare il segnale vero e proprio d'ingresso del controllore. Inoltre si completa lo schema di Figura 8-1 con la legge di controllo, cioè il legame tra $e(t)$ e $u(t)$:

$$u(t) = K_p * e(t) + K_I \int_{t_0}^t e(\tau) d\tau + K_D \frac{de(t)}{dt} \quad (8.1)$$

dove i parametri K_p , K_D e K_I rappresentano, rispettivamente, i guadagni delle azioni proporzionale, derivativa e integrale. In realtà è più comunemente usata la seguente formula

$$u(t) = K_p \left(e(t) + \frac{1}{T_I} \int_{t_0}^t e(\tau) d\tau + T_D \frac{de(t)}{dt} \right) \quad (8.2)$$

in cui a fianco al parametro K_P si evidenziano le costanti di tempo delle azioni derivativa e integrale, rispettivamente T_D e T_I . Chiaramente i parametri K_D e K_I sono legati ai parametri T_D e T_I dalle relazioni:

$$C_D = K_D s \quad (8.3)$$

$$C_D = \frac{K_I}{s} \quad (8.4)$$

È facile verificare che i PID, almeno nella loro forma ideale, sono sistemi dinamici SISO, lineari, stazionari, a tempo continuo e impropri. Applicando la trasformata di Laplace alla forma ideale sopra enunciata con $t_0 = 0$, si deduce immediatamente che essi sono descritti dalla funzione di trasferimento.

$$C_{PID} = K_P + \frac{K_I}{s} + K_D s = \frac{K_D s^2 + K_P s + K_I}{s} \quad (8.5)$$

I parametri che identificano il PID dunque sono K_P , T_I (o K_I) e T_D (o K_D) ed essi sono chiamati anche gradi di libertà del controllore.

8.2.1 Azione proporzionale

Quando si parla di azione proporzionale significa che l'ingresso $e(t)$ e l'uscita $u(t)$ sono legati algebricamente da un coefficiente K_P , detto anche coefficiente dell'azione proporzionale, o semplicemente guadagno proporzionale.

$$u(t) = K_P * e(t) \quad (8.6)$$

Lo schema di riferimento è il seguente:

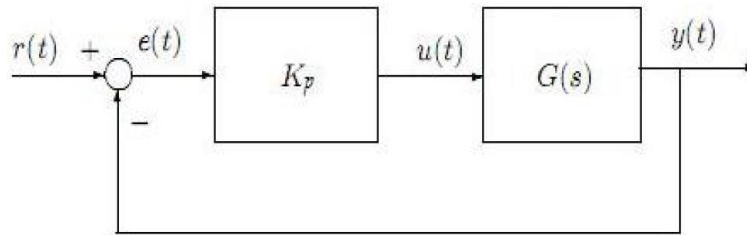


Figura 8.2. Schema di rappresentazione di un regolatore P.

Il significato dell'azione proporzionale sta nel fatto che maggiore sarà l'errore $e(t)$ all'ingresso del controllore e maggiore sarà l'azione di controllo svolta dallo stesso regolatore.

Guardando la formula generale del PID espressa in precedenza (Equazione 8-1), si può capire quale significato assume il guadagno proporzionale K_P quando lavora in condizioni di regolatore puramente proporzionale.

In queste condizioni ($K_I=K_D=0$ oppure $T_I \rightarrow \infty$ $T_D=0$) il regolatore provoca l'attuazione di una correzione proporzionale all'errore $e(t)$ in funzione di K_P , aumenta la velocità di risposta del sistema e, con guadagno elevato, diminuisce la stabilità aumentando le oscillazioni.

Il parametro caratteristico dell'azione proporzionale, cioè il guadagno proporzionale K_P , ha una definizione prettamente teorica. Infatti nella realtà industriale, al posto di quest'ultimo, si fa riferimento ad un'altra grandezza, chiamata Banda Proporzionale e indicata con il simbolo B_P . Essa è definita come la minima variazione dell'ingresso $e(t)$ (espressa in percentuale) che porta l'uscita $u(t)$ dal valore minimo al suo valore di fondo scala.

Quando K_P è espresso come rapporto tra i segnali normalizzati ai rispettivi valori di fondo scala, cioè espresso nel seguente modo,

$$K_p = \frac{u(t)/u_{fondoscala}}{e(t)/e_{fondoscala}} \quad (8.7)$$

Allora si può usare la seguente relazione tra B_p e K_p

$$K_p = \frac{100}{B_p} \quad (8.8)$$

Dalla quale si deduce che riducendo la banda proporzionale si ottiene una maggiore precisione dello strumento in quanto è sufficiente una minore variazione dell'errore in ingresso perché questa porti ad un significativo cambiamento in uscita.

Dunque riducendo la banda proporzionale il guadagno aumenta e la precisione migliora (ecco che aumenta la velocità di risposta del sistema), ma non è tutto, infatti, ad un aumento del guadagno corrisponde anche un aumento del valore raggiunto all'uscita del blocco P (proporzionale). Tale valore si discosterà sempre di meno dal valore originale del segnale $r(t)$ senza però raggiungerlo a causa dell'errore a regime. Il contributo dovuto a K_p è appunto proporzionale all'errore e diminuisce man mano che l'errore si avvicina a zero.

All'aumento del guadagno c'è però un limite dovuto al fatto che oltre un certo valore il sistema entra in uno stato di auto oscillazione, cioè di instabilità. Infatti l'azione proporzionale viene utilizzata nei sistemi nei quali sono consentiti scostamenti tra il valore effettivo della grandezza controllata e quello desiderato.

8.2.2 Azione integrale

Il contributo di questa azione è proporzionale all'integrale dell'errore $e(t)$ (e quindi proporzionale al suo valor medio) e il coefficiente dell'azione integrale K_I definisce la costante di tempo integrale T_I (chiamata anche *tempo di reset*):

$$u(t) = K_I \int_{t_0}^t e(\tau) d\tau \quad (8.9)$$

$$T_I = \frac{K_P}{K_I} \quad (8.10)$$

Ciò deriva dalla formula generale, assumendo $K_D=0$ e $K_P=0$ nell'equazione 8.1.

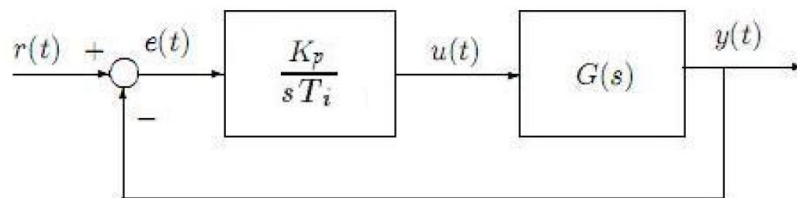


Figura 8.3. Schema di rappresentazione di un regolatore I.

L'azione integrale è particolarmente importante nelle applicazioni, perché assicura un errore nullo a regime per variazioni a gradino del riferimento $r(t)$. L'errore rimane nullo anche in presenza di variazioni del guadagno del processo, purché sia preservata la stabilità del sistema in anello chiuso.

In generale l'azione integrale è associata all'azione proporzionale in modo tale da realizzare i cosiddetti controllori PI:

$$u(t) = K_P \left(e(t) + \frac{1}{T_I} \int_{t_0}^t e(\tau) d\tau \right) \quad (8.11)$$

I quali permettono di ottenere una maggiore precisione (incremento del tipo del sistema retroazionato) senza peggiorare il grado di stabilità del sistema (sempre che le costanti siano opportunamente scelte), unita ad una maggiore velocità di risposta.

I controllori PI vengono utilizzati quando è richiesto un errore a regime di modesta entità unito ad una buona velocità di risposta alle variazioni della

sollecitazione; pertanto vengono inseriti soprattutto nei sistemi in cui le variazioni di carico avvengono lentamente.

La taratura della costante di integrazione è legata alle sovraelongazioni ed alle oscillazioni che si possono innescare. Infatti cambiamenti improvvisi di carico possono portare il sistema verso l'instabilità, quando il coefficiente K_I dell'azione integrale non è scelto in modo opportuno. In ambito industriale oltre il 90% dei controllori è di questo tipo.

Quando aggiungiamo l'azione integrale al blocco proporzionale eliminiamo a priori la presenza dell'*offset*. È evidente che in presenza di un *offset* costante il contributo integrale è destinato a crescere indefinitamente nel tempo e questo ci permette di attivare una efficace azione correttiva.

Inoltre, con l'azione integrale, un piccolo errore positivo $e(t)$ condurrà sempre ad un incremento del segnale di controllo $u(t)$, e un errore negativo darà un decremento del segnale di controllo a prescindere dal fatto di quanto sia piccolo l'errore.

Per il blocco in considerazione, la variabile da tarare in base al sistema con cui si ha a che fare è la costante di tempo integrale T_I ; da essa infatti dipende l'effetto di integrazione che è tanto più importante quanto più T_I è piccola. A questo riguardo è necessario notare come riducendo il tempo di reset, l'integrale dell'errore salirà più velocemente verso il valore $r(t)$ in ingresso al blocco pagando però questa velocità di salita con delle forti oscillazioni che richiedono tempo prima di stabilizzarsi. Viceversa, aumentando T_I e facendolo tendere ad infinito, si ha come conseguenza l'eliminazione dell'effetto dell'integrale.

8.2.3 Azione derivativa

L'azione derivativa fornisce in uscita la derivata rispetto al tempo dell'errore $e(t)$. In questo caso si ha la presenza del coefficiente dell'azione derivativa K_D che definisce la costante di tempo derivativa T_D .

$$u(t) = K_D \frac{de(t)}{dt} \quad (8.12)$$

$$T_D = \frac{K_D}{K_P} \quad (8.10)$$

Ciò deriva dalla formula generale, assumendo $K_I=0$ e $K_P=0$ nell'equazione 8.1.

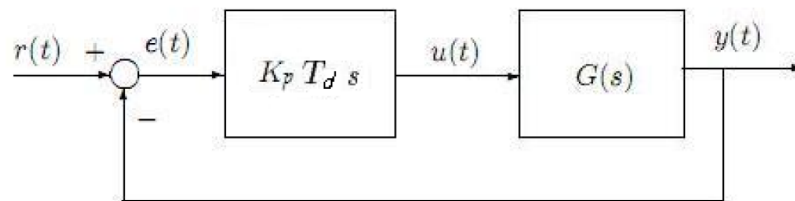


Figura 8.4. Schema di rappresentazione di un regolatore D.

Un controllore derivativo viene chiamato anche controllore di velocità, oppure anticipatore. Il suo comportamento è marcatamente diverso da quello dei controllori proporzionale e integrale. L'uscita di un controllore derivativo non dipende dall'errore presente o passato, ma dalla velocità con cui varia l'errore. Inoltre l'azione derivativa è complementare all'azione integrale perché fornisce un anticipo di fase di 90° (in quanto porta all'introduzione di uno zero nell'origine).

Il parametro appunto che governa questo blocco è la costante di tempo dell'azione derivativa T_D , il cui valore determina la velocità di salita del segnale di controllo. In questo caso rispetto ai due blocchi visti precedentemente la stabilità peggiora sia aumentando sia diminuendo il valore di T_D .

L'azione derivativa non è utilizzabile da sola, perché farebbe perdere al sistema di controllo la fondamentale proprietà di essere passa - basso. Spesso è inutilizzata (disinserita), anche in presenza delle altre azioni, sia a causa dei rumori di misura sia per le difficoltà di taratura da parte degli utenti. In alcuni casi, però,

possono essere le caratteristiche dinamiche del processo a non richiederne, o addirittura a non consentirne, l'impiego.

Da notare inoltre come i controllori D o ID non vengano quasi mai menzionati nei testi specifici, in quanto mai utilizzati. Il primo a causa del fatto che non in grado di controllare l'errore a regime, il secondo in quanto il regolatore ID presenta un'anti-risonanza ad una determinata pulsazione.

Capitolo 9. Controllo dell'impianto a Membrana.

L'ultrafiltrazione e nanofiltrazione sono processi industriali complessi dovuto alle loro dinamiche, al fouling ed alla conseguente non linearità del sistema. Questo rende necessario applicarvi dei sistemi di controllo. Come descritto precedentemente in questo lavoro di tesi si ha scelto di utilizzare delle tecniche di controllo classiche estese al modello di boundary flux.

Le variabili di controllo (set point) nell'impianto sono: la pressione transmembranica (bar) e flusso massico di permeato (Kg/h), mentre la variabile manipolata dal controllore è in entrambi i casi l'energia apportata alla pompa centrifuga a multistadio.

Altre variabili controllate sono la temperatura della corrente di alimentazione, , che viene controllata dal flusso del fluido di servizio nello scambiatore di calore(cooler); il flusso massico del feedstock all'entrata della membrana (Kg/h), che è controllato mediante la manipolazione della apertura della valvola all'uscita della pompa centrifuga a multistadio e il livello di liquido nel serbatoio, controllato attraverso l'azione di un controllore on-off.

Bisogna notare che l'impianto ha delle limitazioni fisiche e non è possibile raggiungere qualsiasi punto di funzionamento. Per controllare questo sistema è stato

scelto il simulatore Aspen HYSYS che fornisce di suo una varietà di controllori ed operazioni logiche con le quali è possibile progettare le strategie di controllo.

9.1 Impianto a membrana a pressione transmembranica costante

Sulla base dei valori sperimentali ottenuti nelle prove a pressione costante e pressure cycling per l'ultrafiltrazione e la nanofiltrazione, si è realizzata una simulazione in condizioni stazionarie nell'ambito HYSYS. Si sono definite le 4 strategie di controllo prima descritte per il processo.

Le variabili di controllo nell'impianto operando in questa modalità sono: la pressione transmembranica (bar), il flusso massico del alimentazione alla membrana (Kg/h), la temperatura (°C) e il livello di liquido del serbatoio (%). Nella Tabella 9-1 si mostrano i valori di riferimento per ogni variabile da controllare, facendo riferimento a questa tabella si possono scegliere i valori desiderati per il processo di filtrazione.

Variabile Controllata	Valore Minimo	Valore Massimo
TMP (bar) (Ultrafiltrazione)	2	16
TMP (bar) (Nanofiltrazione)	2	32
$F_{\text{feedstock}}$ (Kg/h)	500	700
Temperatura (°C)	14	17
Liquido nel serbatoio (%)	8	80

Tabella 9.1. Valori delle variabile a controllare nel' impianto a membrane in modalità TMP costante.

Nelle Tabella 9-2 e 9-3 sono elencate le caratteristiche delle strategie di controllo implementate per il processo, raffigurate in Figura 9.1.

Identificazione (PI&D)	Variabile Controllata	Tipo di Controllore	Azione del controllore
LC-101	Liquido nel serbatoio	PI	Inversa
LC-102	Liquido nel serbatoio	PI	Inversa
FC-101	$F_{\text{feedstock}}$	PI	Inversa
TC-101	TMP	PI	Inversa
PC-101	Temperatura	PID	Diretta

Tabella 9.2. *Tipi di controllore a usare nel' impianto a membrane in modalit  TMP costante.*

Identificazione (PI&D)	Descrizione	Range
LT-101	Misuratore di livello (HL).	4-20 mA
LT-102	Misuratore di livello (LL).	4-20 mA
FT-101	Misuratore di portata del feedstock	4-20 mA
PT-101	Misuratore di pressione nello stream di concentrato.	4-20 mA
TT-101	Indicatore temperatura	4-20 mA

Tabella 9.3. *Tipi di trasmettitori a usare nel' impianto a membrane in modalit  TMP costante.*

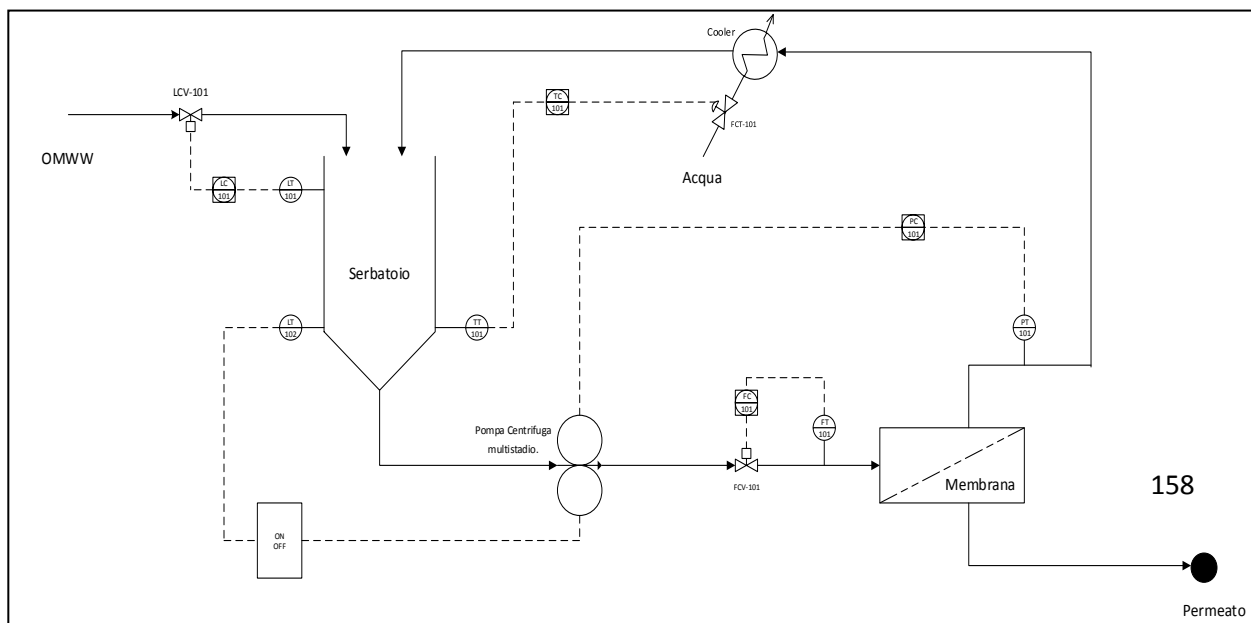


Figura 9.1. Rappresentazione delle strategie di controllo implementate dell'impianto in modalità TMP costante.

Di seguito verranno mostrati i risultati ottenuti per ogni controllore implementato nella simulazione.

9.1.1 Serbatoio

9.1.1.1 Low Level

Il livello del liquido viene monitorato dal trasmettitore che rileva la quantità di liquido presente nel serbatoio e fornisce dei segnali di allarme sulla base di soglie preimpostate. I segnali di allarme tramite uscite digitali comandano l'accensione o lo spegnimento della pompa centrifuga a multistadio, quando il livello di liquido scende al di sotto o supera il valore fissato di recupero pari al 8% (Appendice 1). Si tratta del tipico controllo nel quale il valore attuale del liquido presente nel serbatoio viene confrontata con il valore di set-point impostato, e quando si avvicina al valore di minimo prestabilito, viene spenta la pompa attraverso il segnale di uscita del controllore (OP). La variabile di controllo è quindi di tipo on-off e non di tipo analogico.

In Figura 9-2 è stato riportato lo schema di controllo. Di conseguenza, il controllo on-off non è in grado di mantenere il livello di liquido nel serbatoio controllato all'interno in un intervallo limitato. Le azioni di controllo on-off causano inoltre un disturbo significativo, che rischia di essere poi trasferito al processo a valle.

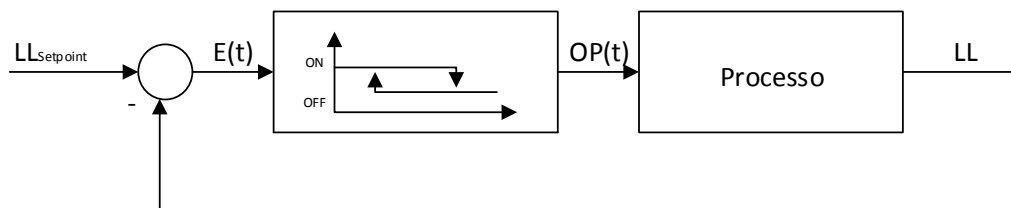


Figura 9.2. Schema di controllo ON-OFF per il livello di liquido nel serbatoio.

9.1.1.2 High Level

Vengono riportati i risultati delle simulazioni dell'impianto implementando un controllore PI in HYSYS per il controllo del livello di liquido nel serbatoio. È stato utilizzato come attuatore una "control valve".

Il segnale di uscita del controllore, OP, è la posizione desiderata dell'attuatore, cioè la percentuale di apertura della valvola. Con questa configurazione, è possibile controllare il processo. Inoltre è stata selezionata come condizione dinamica della valvola il rapporto Pressione-Portata. In questa maniera il flusso attraverso la valvola è calcolato dall'equazione di resistenza di attrito della valvola e delle operazioni unitarie circostanti.

In Tabella 9-4 sono riportati i valori dei parametri del PI, dati dal tuning automatico realizzato dal simulatore HYSYS.

K_P	T_I (min)
8,47e-002	1,26

Tabella 9.4. Parametri di tuning para il controllore PI : livello di liquido nel serbatoio.

Per le simulazioni è stata utilizzata una portata massima di ingresso di OMWW al serbatoio pari a 600 Kg/h tenendo conto che la portata di concentrato in condizioni normali di operazione è pari circa 582,1 kg/h e una portata di scarico pari a 600 kg/h.

9.1.1.3 Temperatura

La sezione di termoregolazione dell'impianto prevede il funzionamento di uno scambiatore di calore (cooler) con il quale, mediante la manipolazione della portata del fluido di servizio, è possibile controllare la temperatura del sistema. Nel simulatore Aspen HYSYS è stata selezionata come condizione dinamica l'opzione utility fluid nelle specificazioni della energy stream che entra allo scambiatore di calore, indicando come fluido di servizio dell'acqua pura e fissando a 0 kg/h il minimo valore ed a 540 kg/h la massima portata di acqua che entra nello scambiatore (Appendice 3). La portata di acqua che entra nello scambiatore è calcolata mediante la seguente equazione:

$$Flow = \frac{OP(\%)}{100} (Flow_{max} - Flow_{min}) + Flow_{min} \quad (9.1)$$

Vengono riportati i risultati delle simulazioni dell'impianto implementando un controllore PID in HYSYS per il controllo della temperatura. In Tabella 9-5 sono riportati i valori dei parametri del PID, dati dal tuning automatico realizzato dal simulatore HYSYS.

K _P	T _I (min)	T _D (min)
1,27	17,5	0,258

Tabella 9.5. Parametri di tuning para il controllore PID : temperatura nel serbatoio.

9.1.2 Portata di alimentazione alla membrana

La sezione di filtrazione dell'impianto prevede il funzionamento di una portata di alimentazione costante pari a 600 kg/h come condizione di operazione della membrana. Nella simulazione è stata utilizzata una "control valve" come elemento finale di controllo. Sono state fissate come condizioni dinamiche il delta di pressione e il rapporto pressione-portata, in maniera tale da poter controllare i disturbi presenti nel controllore causati dal forte accoppiamento tra la portata di alimentazione e la

TMP nella simulazione stessa. In Tabella 9-6 sono riportati i valori dei parametri del PI, dati dal tuning automatico realizzato da HYSYS.

K_P	T_I (min)
0,115	1.78e-002

Tabella 9.6 Parametri di tuning para il controllore PI: portata di alimentazione alla membrana.

Fissando il valore di setpoint pari a 600 kg/h e partendo da un valore di flusso di alimentazione pari a 500 kg/h, in figura 9-3 viene mostrato l'andamento della variabile controllata e la variabile manipolata in confronto con il valore del setpoint impostato.

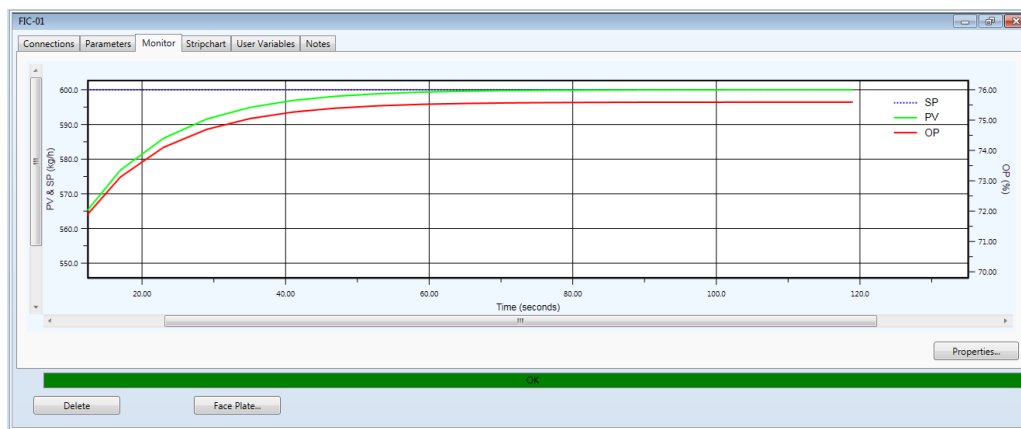


Figura 9.3. Andamento del fusso di alimentazione alla membrana in confronto con il valore del setpoint impostato.

Come descritto precedentemente, questo controllore ha la particolarità di essere disturbato dal cambio di setpoint del controllore della TMP. In Figura 9-4 si mostra l'andamento della portata di alimentazione alla membrana e la variabile controllata all'aumentare la TMP da 3 bar fino a 7 bar nel sistema con il valore di setpoint impostato ad un valori pari a 600 kg/h.

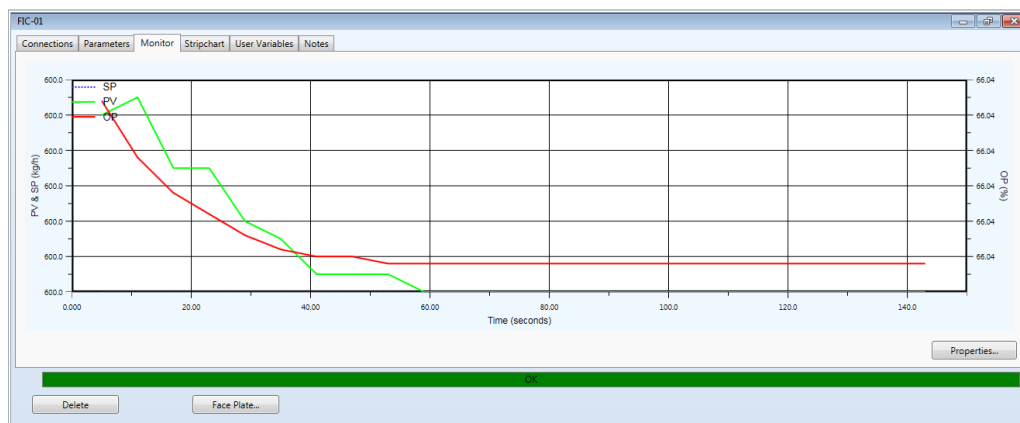


Figura 9.4. Andamento del flusso di alimentazione alla membrana al aumentare il valore della TMP in confronto con il valore del setpoint impostato.

9.1.3 Pressione Transmembranica

La sezione di pressurizzazione dell'impianto prevede il funzionamento di una pompa centrifuga a multistadio con la quale mediante la manipolazione della potenza della stessa è possibile controllare la pressione transmembranica. I valori massimi per la TMP sono per l'ultrafiltrazione 16 bar e per la nanofiltrazione 32 bar, anche se l'impianto è stato progettato per sopportare una pressione di operazione massima pari a 34 bar. Si deve avere conto dei limiti operati per ogni processo di filtrazione in modo di evitare possibili inconvenienti tecnici alla membrana.

Nel simulatore Aspen HYSYS è stata selezionata come condizione dinamica l'opzione Q diretto nelle specificazioni delle pompe, indicando come 0 kW il valore minimo e 0,3768 kW quello massimo come flusso di energia (Appendice 6). Il flusso di energia è calcolato mediante la seguente equazione:

$$Energy\ Flow = \frac{OP(\%)}{100} (Flow_{max} - Flow_{min}) + Flow_{min} \quad (9.2)$$

Vengono riportati i risultati delle simulazioni dell'impianto implementando un controllore PI per il controllo della TMP. In Tabella 9-7 sono riportati i valori dei parametri del PI, dati dal tuning automatico realizzato da HYSYS.

K_P	T_I (min)
0,165	1,76e-002

Tabella 9.7. Parametri di tuning para il controllore PI: TMP.

Si è realizzata la filtrazione in condizioni sub-boundary, fissando un valore di TMP pari a 5 bar come set-point e partendo di un valori di TMP pari a 3 bar. In figura 9-5 è riportato l'andamento della variabile manipolata e la variabile controllata in confronto con il valore del set-point.

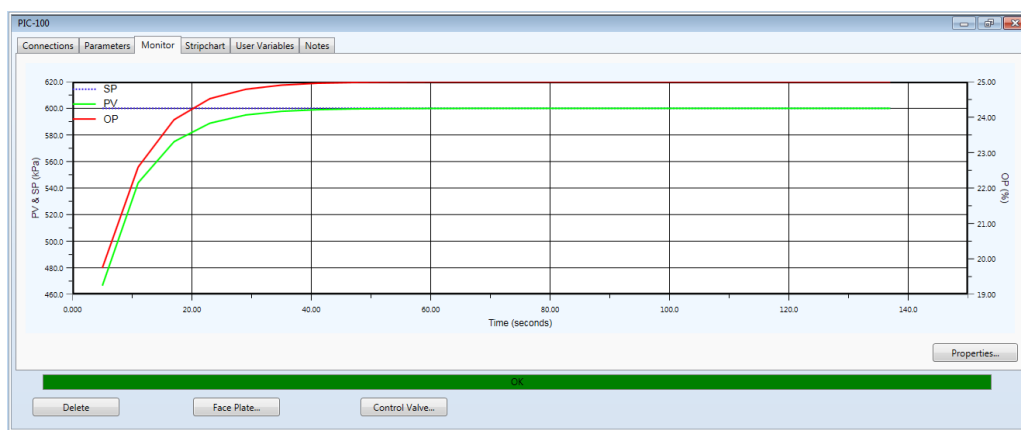


Figura 9.5. Andamento della TMP in confronto con il valore del setpoint impostato in condizioni sub boundary.

Come per il controllore della portata di alimentazione della membrana, questo controllore è influenzato dal cambio nel set-point del controllore di portata di alimentazione alla membrana. Se riporta in figura 9-6 l'andamento della variabile manipolata e la variabile controllata quando si passa di una portata di alimentazione pari a 300kg/h fino a 600 kg/h, a una TMP pari a 5 bar.

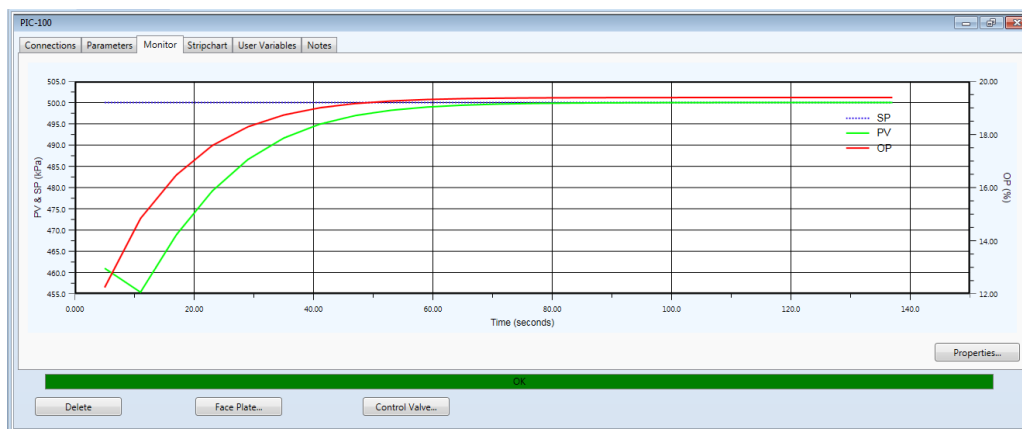


Figura 9.6. Andamento della TMP al aumentare il valore della portata di alimentazione della membrana in confronto con il valore del setpoint impostato.

Poiché questo sistema ha funzionato correttamente per l'ultrafiltrazione, sono stati effettuati gli stessi test nei diversi sistemi di controllo per la nanofiltrazione. Si hanno ottenuti risposte molto simili, si deve avere in considerazione che la nanofiltrazione viene effettuata ad una pressione più elevata e quindi la potenza nella pompa centrifuga a multistadio è superiore generando così più disturbi nelle variabili controllate valle. In Figura 9-7 è riportato lo schema del processo simulato con HYSYS®.

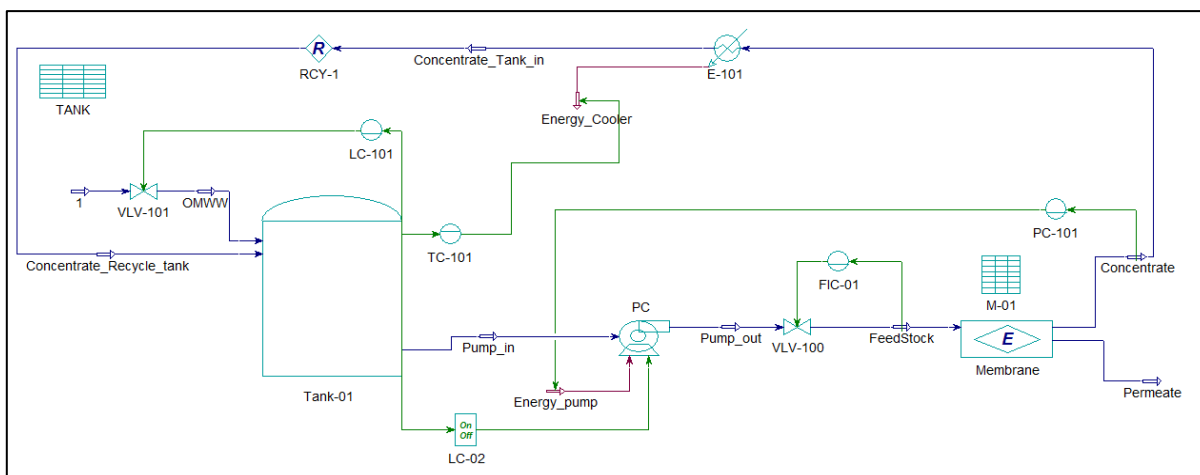


Figura 9.7. Rappresentazione della simulazione del processo in HYSYS®: modalità TMP costante

9.2 Impianto a membrana a flusso di permeato costante

Uno dei problemi principali di operare in questa modalità è che il flusso di permeato è accoppiato alla pressione transmembranica, a causa della natura fisica del processo. Come se è detto in precedenza, per l'ultrafiltrazione e nanofiltrazione ci sono dei limiti operativi in funzione della TMP, che rende il monitoraggio delle due variabili molto complesso. Per questo motivo sono stati progettati altri due controllori, un controllore PI in cui si controlla il flusso di permeato tramite la potenza della pompa ed un Blocco Selettore di bassa che sta collegato al controllore PI di pressione, al controllore PI di flusso di permeato e all'allarma di pressione installata nella membrana, in maniera di garantirne la sicurezza.

Variabile Controllata	Valore Minimo	Valore Massimo
TMP (bar)	2	32
F _{permeato} (Kg/h) (Ultrafiltrazione)	4,689	28,14
F _{permeato} (Kg/h) (Nanofiltrazione)	6,683	78,41

Tabella 9.8. Valori delle variabile a controllare nel' impianto a membrane in modalità Flusso di permeato costante.

Sulla base dei valori sperimentali ottenuti nella prova a pressione costante per l'ultrafiltrazione, questi dati sono stati sfruttati per definire le condizioni stazionarie in HYSYS. Si definiscono le 2 strategie di controllo per l'impianto a modalità di operazione di flusso di permeato costante.

Identificazione (PI&D)	Variabile Controllata	Tipo di Controllore	Azione del controllore
---------------------------	-----------------------	------------------------	---------------------------

PC-102	TMP	Override	Selettore di bassa
FC-102	F_{permeato}		
FC-102	F_{permeato}	PI	Inversa

Tabella 9.9. *Tipi di controllore a usare nell'impianto a membrane in modalità Flusso di permeato costante.*

Identificazione (PI&D)	Descrizione	Range
FT-102	Misuratore di portata del permeato.	4-20 mA
PT-102	Misuratore di pressione nello stream di concentrato.	4-20 mA

Tabella 9.10. *Tipi di trasmettitori a usare nell'impianto a membrane in modalità flusso costante.*

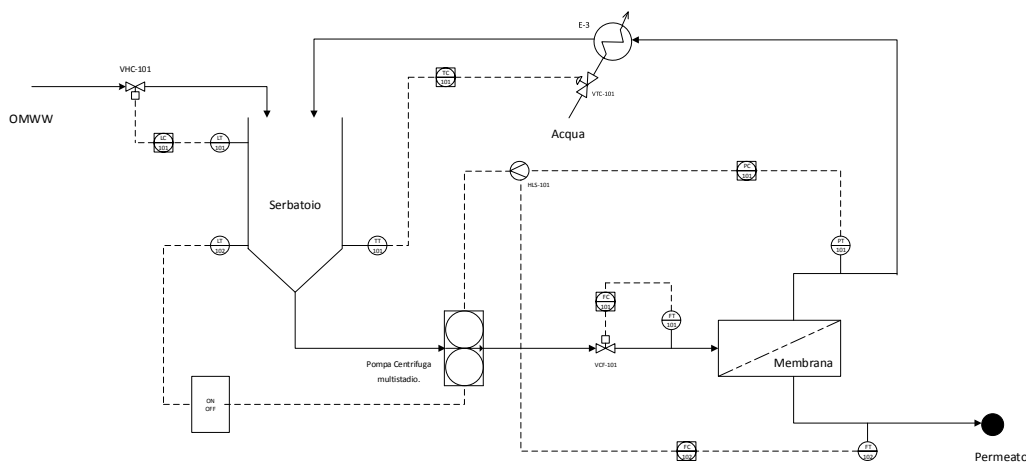


Figura 9.8. *Rappresentazione delle strategie di controllo implementate dell'impianto in modalità Flusso costante.*

La modalità di operazione a flusso di permeato costante prevede il controllo della variabile mediante la manipolazione della potenza della pompa centrifuga a multistadio: come se è visto durante le prove sperimentali realizzate a flusso di permeato costante, detto flusso cala all'aumentare il tempo di operazione nella membrana, dovuto alla formazione di fouling, per cui a questo fenomeno fisico corrisponde un aumento nella TMP del sistema. Come si ha detto in precedenza esistono valori limiti per l'ultrafiltrazione e nanofiltrazione che se superati portano a

problemi tecnici nella membrana e di sicurezza dell'impianto. Per questo scopo si ha proposto l'implementazione di un blocco selettore di bassa dove sono collegati al controllore PI di flusso di permeato e all'allarma di pressione inastala nella membrana e al controllore PI di pressione: quest'ultimo deve lavorare in modalità indicatore, in maniera di leggere il valore della TMP usato come segnale di entrata (PV) nell'allarma, per una limitazione in Hysys.

Partendo dalla simulazione dell'impianto a pressione costante e delle condizioni dinamiche imposte, vengono riportati i risultati delle simulazioni implementando un controllore PI per il controllo del flusso di permeato. In Tabella 9-11 sono riportati i valori dei parametri del PI, dati dal tuning automatico realizzato da HYSYS.

K_P	T_I (min)
0,417	3,48e-002

Tabella 9.11. Parametri di tuning para il controllore PI: Flusso di permeato.

Realizzando la filtrazione con l'ultrafiltrazione in condizioni sub-boundary, si fissa un valore di flusso di permeato pari 10 kg/h e come set-point 50 kg/h. In figura 9-10 è riportato l'andamento della variabile manipolata e la variabile controllata in confronto con il valore del set-point.

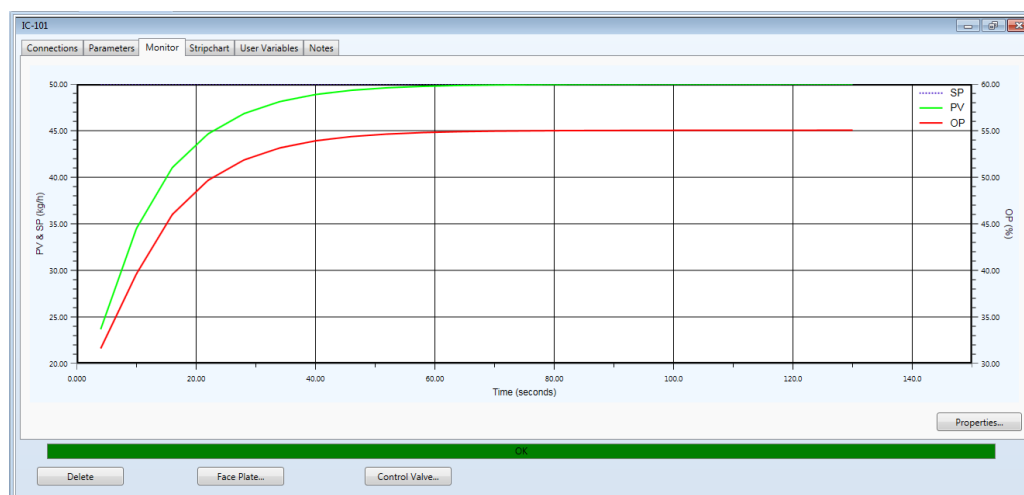


Figura 9.9. Andamento del flusso di permeato in confronto con il valore del setpoint impostato in condizioni sub boundary.

Quando esiste un errore tra la misura e il valore di riferimento, il controllore PI causa un cambio nell'OP fino l'esistenza dell'errore. Questo controllore agisce sulla potenza della pompa, aumentando o diminuendo il valore della TMP del sistema.

Questo sistema di controllo ha funzionato correttamente per il monitoraggio del flusso di permeato, ma come si ha detto in precedenza il flusso di permeato cala all'aumentare il tempo di operazione della membrana dovuto alla formazione di fouling, causando un aumento nella TMP del sistema in maniera di mantenere il valore di flusso di permeato. Uno dei problemi principali con il controllo del sistema dell'impianto in modalità flusso di permeato costante, è che ci sono limiti operativi per l'ultrafiltrazione e nanofiltrazione (Tabelle 3.4 e 3.5). Si hanno realizzati 3 brevi simulazioni per valutare il sistema di controllo, con un valore di flusso di permeato pari a 20 kg/h, 30 kg/h e 50 kg/h. I risultati ottenuti con questo sistema di controllo sono molto soddisfacenti, stabilizza velocemente in condizione di sub-boundary (che è la condizione comunemente utilizzata). È stato osservato che quando si lavora a maggiore flusso di permeato il sistema tarda più tempo in stabilizzare, in caso di portata di 50 kg/h ha un tempo di assestamento di 270 secondi, che rispetto a 10 ore per operazione industriale, è del tutto trascurabile.

Poiché questo sistema ha funzionato correttamente per l'ultrafiltrazione, sono stati effettuati gli stessi test nel sistema di controllo per la nanofiltrazione. Si hanno ottenuti risposte molto simili, come abbiamo detto in precedenza si deve avere in considerazione che la nanofiltrazione viene effettuata ad una pressione più elevata e quindi la potenza nella bomba centrifuga a multistadio è superiore generando così più disturbi nelle variabili controllate valle. In Figura 9-8 è riportato lo schema del processo simulato con HYSYS®.

Capitolo 9. Controllo dell'impianto a Membrana.

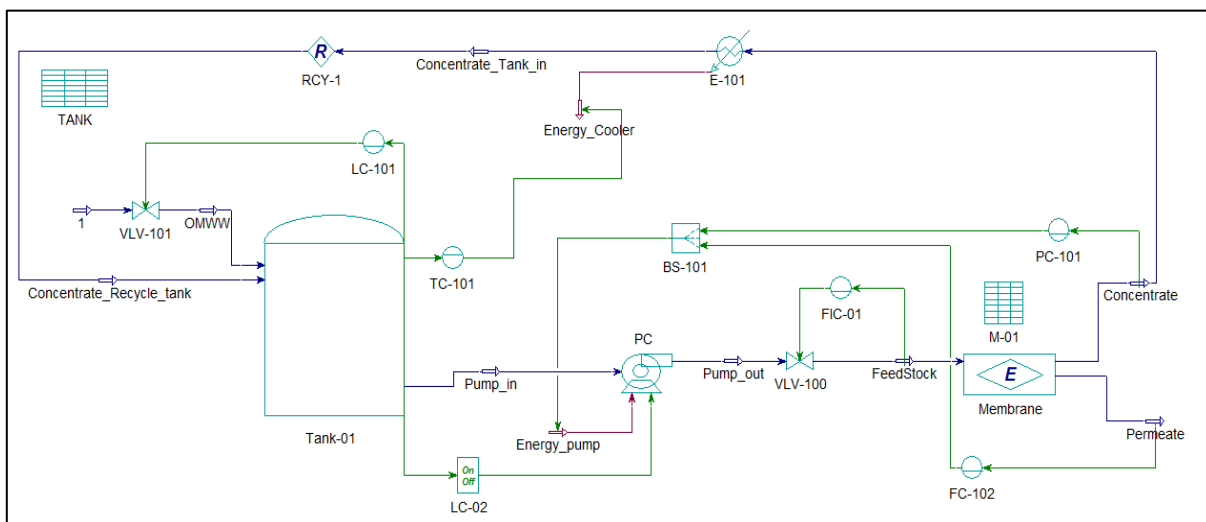


Figura 9.10. Rappresentazione della simulazione del processo in HYSYS®: modalità Flusso di permeato costante.

Suggerimenti per futuri studi.

In questa sezione si elencano una serie di suggerimenti che possono essere utili per futuri lavori di ricerca in questo ambito e vengono classificati a seconda la fase di processo di competenza.

- Come detto precedentemente, l'efficienza dell'intero sistema dipende in gran parte dal pretrattamento applicato alle acque reflue prima del suo passaggio sulla membrana. Tenendo conto di questo, si potrebbe consigliare l'esecuzione dell'elettrocoagulazione insieme alla setacciatura. L'aggiunta della setacciatura permetterebbe di togliere i solidi sospesi che rimangono nell'acqua dopo l'elettrocoagulazione, permettendone una riduzione del fouling sulla membrana. Dal'altra parte, si potrebbe effettuare la coagulazione usando un altro tipo di acido.

- Per il raggiungimento di migliori risultati nelle prove sperimentali realizzate per trovare il punto di boundary flux della membrana potrebbe essere necessario cambiare i moduli vecchi, la cui permeabilità è ridotta dovuto all'aging. Attualmente la pulizia del modulo viene realizzata facendo passare dell'acqua pulita attraverso la membrana con il metodo di flusso parallelo. Si consiglia l'uso di metodologie di "controflusso o controlavaggio" facendo uso delle pompe per l'ottenimento di risultati migliori.

- Come si può evincere dal quarto capitolo, l'impianto pilota può funzionare con due tipi diversi di pompe (centrifuga e volumetrica). E' noto anche da lavori precedenti che esistono delle complicazioni tecniche nell'uso della pompa centrifuga per la realizzazione delle prove di "cycling pressure" che sono alla base della misura del punto di "Boundary flux". Si propone il seguente ciclo di lavoro per la misura del boundary flux con la pompa centrifuga: 10,8,9,7,8,6,7,5,6,4,5,3,4,2,3,9,2 bar.

- Come consiglio per migliorare la simulazione computazionale del sistema in Hysys, si propone la programmazione di una "dynamic extension", sulla base del modello di boundary flux. In questo modo, sarà possibile implementare altri tipi di

controllori per questo processo. Si consiglia inoltre la programmazione di un serbatoio che possa lavorare in condizione atmosferiche.

- Si propone l'installazione del sistema di controllo progettato in questo lavoro fisicamente sull'impianto pilota. È possibile migliorare il processo con l'implementazione di un controllore aperto, in maniera di accoppiare entrambi i controllori di pressione e flusso di permeato in maniera adeguata.

Conclusioni

Il lavoro di tesi ha studiato l'effetto sul flusso di boundary dei processi di filtrazione a membrana dei processi di coagulazione, elettrocoagulazione e fotocatalisi.

L'implementazione del processo di coagulazione insieme alla fotocatalisi ha consentito una riduzione sensibile al problema del fouling sulle membrane. I vantaggi rilevati sono stati molteplici; in particolare, rispetto al processo di elettrocoagulazione usato per il medesimo scopo, il processo combinato di filtrazione, coagulazione e fotocatalisi ha portato ad:

- una riduzione nella formazione del fouling rispetto ai processi di elettrocoagulazione o in combinazione con la fotocatalisi, con un sensibile aumento del valore di flusso di boundary.
- un ottimo rendimento nella rimozione della sostanza organica, compatibile con i requisiti per la depurazione del refluo.
- la possibilità di una facile ed una proficua gestione del processo, anche in vista per un eventuale scale-up;

I processi di filtrazione a membrana sono generalmente gestiti in maniera discontinua, soprattutto nel caso di trattamento di reflui, e questo rende il controllo del processo più complesso. Di norma vengono impiegati dei controllori PI, che funzionano bene per questo tipo di sistema, svolgendo l'azione di controllo sui parametri principali da controllare quale la pressione operativa e la portata di permeato. Viene fissato uno dei due parametri e la gestione dell'impianto risulta costante, fino all'insorgenza del fouling. In tal caso, questi controllori tenderebbero a recuperare la perdita di produttività spingendo maggiormente il processo ad operazioni più severe, ma così facendo, finiscono di aumentare la velocità di fouling in maniera sensibile.

Questa situazione può essere controllata con maggior efficienza attraverso l'uso di sistemi di controllo avanzati che si basano sul modello del boundary flux, come proposta in questa tesi. I risultati ottenuti durante la parte sperimentale del lavoro sono stati utilizzati come dati di ingresso ad un modello di simulazione su piattaforma Hysys. Successivamente, l'approccio di controllo è stato validato e i risultati ottenuti sono stati molto soddisfacenti, in quanto i controllori si stabilizzano rapidamente quando si opera in condizioni sub boundary.

I dati raccolti hanno quindi permesso di descrivere adeguatamente il processo di trattamento dell'acqua di vegetazione delle olive mediante coagulazione, fotocatalisi e processi a membrana nel suo insieme, ha permesso di costruire un modello del processo basato sul concetto del boundary flux e infine ha permesso di validare l'approccio del controllo avanzato del processo mediante l'uso di un software di simulazione. Tutte queste informazioni possono essere il punto di partenza di uno scale-up del processo a livello industriale.

Bibliografia

- [1] ENEA.2007. Workshop - acque di vegetazione olearie: trattamento e valorizzazione nel rispetto dell'ambiente.
- [2] Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catal. Today*, 53 (1), 51-59.
- [3] Savall A., 1995. Electrochemical treatment of industrial organic effluents, *CHIMIA International Journal for Chemistry*, 49, 23-27.
- [4] Cañizares P., Carmona M., Lobato J., Martínez F.,Rodrigo M.A., 2005. Electrodeposition of Aluminium Electrodes in Electrocoagulation Processes.*Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44,4178-4185.
- [5] Pouet M.F., Grasmick A., 1995. Urban wastewater treatment by electrocoagulation and flotation. *Water Science and Technology*, 31(3-4), 275-283.
- [6] Merzouk B., Gourich B., Sekki A., Madani K., Chibane M., 2009. Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation-electroflotation technique: A case study, *Journal of Hazardous Materials*, 164 (1), 215-222.
- [7] Khemis, M.; Tanguy, G. ; Leclerc, J.-P. ; Valentin, G. ; Lopicque, F. (2005). Electrocoagulation for the treatment of oil suspensions: relation between the electrode generations and the waste content. *Process Safety and Environmental Protection*, 83 (B1), 50-57.
- [8] Ochoa J.R., 1995. Técnicas electroquímicas para el tratamiento de efluentes industriales, *Ingeniería Química*, 312, 125-131.
- [9] Hoffman, M. R., Martin, S. T., Choi, W. Bahnemann, D., 1995, «Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis». *Chem. Rev.*, 69, 95.
- [10] Doménech, X., Jardim, W. F., Litter, M. I., 2004, “Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea”. Capítulo 1. Documentos Ciemat. Editorial Ciemat, Madrid.
- [11] Fox, M. A., Dulay, M. T., 1993, “Heterogeneous photocatalysis”. *Chem. Rev.*, 93, 341.

- [12] R. Bauer, G. Waldner, H. Fallmann, S. Hager, M. Klare, T. Krutzler, S. Malato, P. Maletzky., The Photo-Fenton Reaction and the TiO₂/UV Process For Waste Water Treatment- Novel Developments., *Catalysis Today* 53 (1999) 131-144
- [13] B.Bayarri, J. Giménez, D. Curcó, S. Espulgas, Photocatalytic degradation of 2,4- dichlorophenol by TiO₂/UV: Kinetics, actinometries and models, *Catalysis Today*. (2005). In Press.
- [14] Malato S. Solar Detoxification, chapter 4, Edition of UNESCO, 2002.
- [15] Blesa, Miguel A., Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, 2001, ISBN 987-43-3809-1
- [16] Sixto Malato, Julian Blanco, Alfonso Vidal, Christoph Richter, Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview, *Applied Catalysis B: Environmental* 37(2002) 1–15
- [17] E. Kusvuran et al., “Comparison of several advanced oxidation processes for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 109, no. 1-3, pp. 85-93, 2004.
- [18] W. Sadik et al., “Photodecolourization of ponceau 4R by heterogeneous photocatalysis,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 189, no. 1, pp. 135-140, 2007.
- [19] Nadine Schmeling, Roman Konietzny, Daniel Sieffert, Patrick Rölling and Claudia Staud. “Functionalized copolyimide membranes for the separation of gaseous and liquid mixtures”. *Beilstein Journal Organic Chemistry*, n° 6 (2010), p. 789-800.
- [20] Membrane Filtration: Aquafiel-Technologies [On Line]. Aquafiel Services.[Consulta: 22 di gennaio 2015]. Disponibile in: <http://www.aquafiel.com/index.php/technologies/membrane-filtration>
- [21] Chirs A. Buckley and Quentin E. Hurt. “Membrane Applications: A contaminant-Based Perspective”. In: Joël Mallevalle,P. E and dendaal,Mark R. Wiesner. *Water Treatment Membrane Processes*. South Africa: McGraw-Hill,1996, p.3.2.
- [22] Stephenson T. (2000) *Membrane bioreactors for wastewater treatments*. IWA Publishing London, UK ISBN1900222078
- [23] Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., (1998). *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria* (3rd ed.). Prentice Hall PTR, New Jersey (U.S.A.).

- [24] Belfort G. Alena F.W. (1983) Toward an inductive understanding of membrane fouling. *Desalination*. 47, 105-127
- [25] Sheikholeslami R. (2007) *Fouling in Membranes and thermal Units. A unified approach - its principles, assessment control and mitigation*. Balaban Desalination Publications ISBN 0-86689-066-1
- [26] Kyllonen H., Pirkonen P., Nystrom M., Nuortila-Jokinen J., Gronroos A. (2006) Experimental aspects of ultrasonically enhanced cross-flow membrane filtration of industrial wastewater. *Ultrasonics Sonochemistry* 13, 295–302.
- [27] Metcalf & Eddy (2006) *Ingegneria delle acque reflue. Trattamento e riuso*. Mc Graw Hill. ISBN 883866188-X
- [28] Lee H., Amy G., Cho J., Yoon Y., Moon S.-H., Kim I. S. (2001) Cleaning strategies for flux recovery of an ultrafiltration membrane fouled by natural organic matter. *Wat. Res.* 35 (14), 3301–3308
- [29] Liikanen R., Yli-Kuivila J., Laukkanen R. (2002) Efficiency of various chemical cleanings for nanofiltration membrane fouled by conventionally-treated surface water. *Journal of Membrane Science* 195, 265–276
- [30] Muthukumar S., Yanga K., Seuren A., Kentish S., Ashokkumar M., Stevens G. W., Grieser F. (2004) The use of ultrasonic cleaning for ultrafiltration membranes in the dairy industry. *Separation and Purification Technology* 39, 99–107.
- [31] Wilf M. (2010) *The guidebook to membrane technology for wastewater reclamation*. Balaban Desalination Publications. ISBN 0-86689-067-X
- [32] www.osmosi-inversa.com
- [33] www.lenntech.com
- [34] Bowen, W.R., N. Hilal, M. Jain, R.W. Lovitt, A.O. Sharif, and C.J. Wright, The effects of electrostatic interactions on the rejection of colloids by membrane pores – visualization and quantification, *Chemical Engineering Science* 54 (1999) 369 – 375
- [35] Field, R.W., Wu, D., Howell, J.A., and Gupta, B.B. (1995) Critical flux concept for microfiltration fouling. *J. Memb. Sci.*, 100, 259–272.
- [36] Defrance, L., and M.Y. Jaffrin, Comparison between filtrations at fixed transmembrane pressure and fixed permeate flux: application to a membrane bioreactor used for wastewater treatment, *Journal of Membrane Science* 152 (1999) 203 – 210
- [37] Decloux, M. and L. Tatoud, Importance of the control mode in ultrafiltration: case of raw cane sugar remelt, *Journal of Food Engineering* 44 (2000) 119 – 126

- [38] Pearce, G.K. and Field, R.W. (2007) Development of the sustainable flux concept to provide guidelines for fouling control in UF/MF system design. Paper presented at the Proceedings of the AWWA Membrane Technology Conference, Florida, pp. 1–9.
- [39] Stoller, Marco and Ochando-Pulido, Javier M.(2014) About Merging Threshold and Critical Flux Concepts into a Single One: The Boundary Flux. Scientific World Journal. Volume 2014, Article ID 656101.
- [40] B. Espinasse, P. Bacchin, and P. Aimar, “On an experimental method to measure critical flux in ultrafiltration,” *Desalination*, vol. 146, no. 1–3, pp. 91–96, 2002.
- [41] Munir Cheryan. Ultrafiltration and Microfiltration, Handbook. CRC Press LLC, 1998.
- [42] R. van Rels, E. M. Goodrich, L.N. Frautschy C.L. Yson, R. Whiteley, and A.L. Zydney. Constant wall ultrafiltration process control. *Membrane Science*, 130:123–140, 1996