

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI
INDUSTRIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali**

**USO DI PROCESSI A MEMBRANE
ALL'INTERNO DEL CICLO PRODUTTIVO
DI UN'INDUSTRIA FARMACEUTICA**

Relatore: Ch.mo Prof. Lino Conte

Correlatore: Ing. Michele Tomio

Laureando : MARCO PITTARLIN

ANNO ACCADEMICO 2013 – 2014

Riassunto

L'interesse da parte di F.I.S. – Fabbrica Italiana Sintetici S.p.A., azienda operante nel settore chimico-farmaceutico, per la tecnologia a membrane è stato il motivo che ha ispirato questa tesi. L'interesse aziendale è primariamente incentrato sulla possibilità di impiegare questa tecnologia per ridurre i costi di smaltimento dei reflui prodotti, ma è anche rivolto all'opportunità di migliorare i propri processi produttivi. Grazie all'impiego di un impianto pilota per la filtrazione tangenziale su membrane è stato possibile formulare delle risposte alle esigenze aziendali. È stato affrontato dapprima il problema dei cloruri sullo scarico in rete fognaria individuando il contesto migliore in cui inserire un trattamento di osmosi inversa. Questo permetterà all'azienda di rispettare i limiti allo scarico anche nell'eventualità non remota in cui questi venissero ridotti. Quindi l'attenzione è stata rivolta alle acque esauste di processo, individuando nell'unione tra ultrafiltrazione e stripping con vapore una valida alternativa all'incenerimento. Per concludere è stato preso in considerazione un aspetto legato ai processi produttivi ovvero il recupero di catalizzatori.

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1 – Le membrane	3
1.1 FONDAMENTI DEI PROCESSI A MEMBRANE	3
1.1.1 Generalità sulle membrane	5
1.1.2 Struttura e materiali delle membrane	6
1.1.3 Caratterizzazione delle membrane	9
1.1.4 Moduli industriali	9
1.1.5 Parametri di processo	14
1.2 FENOMENI DI TRASPORTO NELLE MEMBRANE	15
1.2.1 Forze motrici	15
1.2.2 Trasporto attraverso le membrane	17
1.2.2.1 Membrane porose	17
1.2.2.2 Membrane non porose	18
1.2.3 Fenomeni di sporco e di resistenza al flusso	20
1.2.3.1 Polarizzazione per concentrazione e modello del gel	21
1.2.3.2 Flusso limite	23
1.2.3.3 Riduzione dello sporco	25
1.3 PROCESSI A GRADIENTE DI PRESSIONE	27
1.3.1 Microfiltrazione (MF)	29
1.3.2 Ultrafiltrazione (UF)	30
1.3.3 Nanofiltrazione (NF) e Osmosi inversa (RO)	31
CAPITOLO 2 – Regolamentazione dello scarico di acque reflue industriali.....	35
2.1 LA NORMATIVA AMBIENTALE IN ITALIA	35
2.1.1 Stato : D.Leg. 152/06 – Parte III	36
2.1.2 Regioni : Piano di tutela dell’acqua della regione veneto	37
2.2 I LIMITI ALLO SCARICO IN RETE FOGNARIA	38
2.3 REGIME SANZIONATORIO	39

CAPITOLO 3 – L’impianto pilota	41
3.1 GENERALITÀ DELL’IMPIANTO PILOTA	41
3.2 MODULI A MEMBRANE	43
3.3 CARATTERIZZAZIONE DELLE MEMBRANE	44
3.3.1 Caratterizzazione delle membrane per UF	44
3.3.2 Caratterizzazione delle membrane per NF e RO	45
CAPITOLO 4 – Scopo della tesi	49
4.1 TRATTAMENTO DI ACQUE SALINE	49
4.2 TRATTAMENTO DI ACQUE ESAUSTE E DI PROCESSO	50
4.3 RECUPERO DI CATALIZZATORI ESAUSTI	51
CAPITOLO 5 – Parte sperimentale	53
5.1 TRATTAMENTO DI ACQUE SALINE	53
5.1.1 Fonti di alogenuri	53
5.1.2 Determinazioni sperimentali	57
5.1.3 Modellazione dell’osmosi inversa	61
5.1.4 Analisi delle condizioni di processo	65
5.1.5 Analisi e ottimizzazione dei costi	71
5.2 TRATTAMENTO DI ACQUE ESAUSTE E DI PROCESSO	76
5.2.1 In via di definizione	76
5.2.2 Determinazioni sperimentali	77
5.2.3 Analisi economica	83
5.3 RECUPERO DI CATALIZZATORI ESAUSTI	87
5.3.1 Determinazioni sperimentali	87
CONCLUSIONI	91
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	93

Introduzione

Il presente lavoro è stato svolto presso la *F.I.S. – Fabbrica Italiana Sintetici* di Alte di Montecchio Maggiore (VI). L'azienda, operante nel settore della chimica farmaceutica dal 1958, è specializzata nelle *custom synthesis* ovvero la produzione di intermedi, intermedi avanzati e principi attivi per conto delle case farmaceutiche detentrici del brevetto. L'attività di F.I.S. non è rivolta unicamente alla produzione su scala industriale ma investe anche molte risorse nel campo della ricerca. Nasce in quest'ottica la collaborazione con *Me.Te. – Membrane Technology*, un'azienda anch'essa italiana specializzata nella progettazione e nella realizzazione di impianti di separazione a membrane.

Le motivazioni che hanno spinto F.I.S. a coltivare l'interesse rispetto a questa “nuova” tecnologia sono, oltre che allo spirito di innovazione, la volontà di migliorare continuamente i propri processi al fine di mantenersi competitiva a livello internazionale insieme alla necessità di ricercare un diverso modello di approccio al trattamento dei reflui industriali. Quest'ultima tematica è infatti di grande interesse per l'azienda, in particolar modo come possibile trattamento dei così detti *reflui salini*. Con questo termine si fa riferimento a quegli effluenti liquidi caratterizzati dalla presenza di acqua (superiore al 10%) che necessitano di essere avviati alla termodistruzione. Com'è noto trattare l'acqua in termodistruttori non si può definire un'attività economica, tanto è vero che l'onere legato allo smaltimento di questi reflui è la prima voce di costo nell'ambito del settore di *ecologia & utilities* di stabilimento; per rendere l'idea basta considerare che nell'arco del 2013 il trattamento dei soli reflui salini prodotti nello stabilimento di Montecchio Maggiore ha richiesto un esborso di oltre 4 milioni di euro.

È in questo panorama che si colloca questa tesi volta a valutare l'applicabilità dei processi di filtrazione su membrane all'interno del ciclo produttivo di F.I.S., riservando particolare interesse, almeno in prima battuta, alla riduzione dei costi legati al trattamento dei reflui. Nel primo capitolo verranno richiamate sinteticamente le nozioni di base sulle membrane, con particolare riferimento ai fenomeni di trasporto e di sporcamento che caratterizzano i processi a gradiente di pressione. Saranno quindi affrontate brevemente le tematiche ambientali, considerate dal punto di vista normativo, richiamando le fonti di legge ed i limiti allo scarico. Il terzo capitolo è dedicato alla descrizione del funzionamento e delle potenzialità offerte dell'impianto pilota installato presso

F.I.S., nonché alle prove sperimentali effettuate per la caratterizzazione di membrane ceramiche e polimeriche. Nel quarto capitolo verranno introdotte le tematiche prese in considerazione e che sono state oggetto delle prove sperimentali. Queste ultime sono descritte nell'ultimo capitolo corredate da considerazioni di carattere economico derivanti dall'applicazione delle tecnologie a membrane ai processi di F.I.S..

Capitolo 1

Le membrane

Il primo capitolo di questa tesi 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.

1.1 FONDAMENTI DEI PROCESSI DI SEPARAZIONE A MEMBRANE

La separazione dei componenti di una miscela, siano essi solidi, liquidi o gassosi, è una pratica indispensabile alla realizzazione di moltissime attività industriali, in particolare quelle chimiche. I processi di separazione permettono, ad esempio, di eliminare le impurezze dalle materie prime, di ottenere prodotti raffinati, di rimuovere gli inquinanti presenti negli effluenti o di operare ricicli di materia riducendo così i costi economici e ambientali dei processi. In Tabella 1.1 sono riportate le principali tecniche di separazione suddivise in base alla proprietà chimico-fisica interessata :

Tabella 1.1 *Processi di separazione suddivisi in base alle proprietà chimico-fisiche interessate.*

Proprietà	Processo di separazione
Dimensione	Filtrazione, Microfiltrazione, Ultrafiltrazione, Dialisi, Separazione di gas
Tensione di vapore	Distillazione, Distillazione a membrane
Punto di congelamento	Cristallizzazione
Affinità chimica	Estrazione, Adsorbimento, Osmosi inversa, Separazione di gas, Pervaporazione
Carica elettrica	Scambio ionico, Elettrodialisi, Elettroforesi, Dialisi per diffusione
Densità	Centrifugazione, Flottazione, Sedimentazione

In maniera del tutto generale si possono identificare quattro categorie che sintetizzano gli obiettivi di un processo di separazione :

- *Concentrazione* rimozione di tutto o di parte del solvente in cui si trova miscelato il prodotto;
- *Purificazione* eliminazione di impurità o prodotti indesiderati;
- *Frazionamento* recupero di uno o più componenti da una loro miscela;
- *Controllo di reazione* allontanamento selettivo dei prodotti di una reazione.

Affinché un processo di separazione trovi sbocco in un applicazione pratica di tipo industriale ci sono almeno due criteri di base che devono essere sempre rispettati. Il processo di separazione deve essere infatti tecnicamente realizzabile ed economicamente vantaggioso.

Se relativamente al primo criterio non vi sono dubbi, in quanto un processo che non produce l'effetto desiderato non trova ragione per essere applicato, il secondo è invece fortemente legato al valore economico del prodotto stesso. Quest'ultimo concetto viene espresso al meglio in Figura 1.1, in quello che viene chiamato *diagramma di Sherwood*, dove viene messa in evidenza la dipendenza del costo specifico del prodotto finale con la concentrazione delle materie prime.

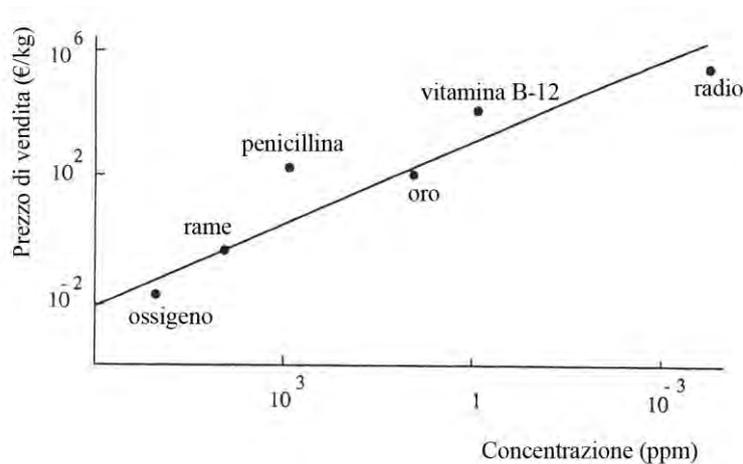


Figura 1.1 Prezzo di vendita in relazione al grado di diluzione della materia prima.

Appare evidente dunque come un prodotto ad alto valore aggiunto veda il costo legato alla fase di separazione incidere in modo lieve rispetto al costo totale del prodotto. Per prodotti a basso valore

aggiunto la sola spesa energetica legata alla separazione può arrivare ad essere la principale voce di costo. A questi criteri primari ne andrebbero sommati degli altri di carattere politico e ambientale che fanno sì, per esempio, che le acque reflue debbano essere trattate prima di poter essere scaricate. L'attenzione di questa tesi è rivolta ai processi di separazione a membrane dei quali verranno discusse le generalità.

1.1.1 Generalità sui processi a membrane

Lo sviluppo tecnologico dei processi a membrana ha avuto inizio a partire dai primi anni '60 del secolo scorso con la realizzazione dei primi impianti ad alta efficienza di *osmosi inversa* (RO) ed è arrivato ai giorni nostri ad annoverare svariate tipologie di processi quali: microfiltrazione (MF), ultrafiltrazione (UF), nanofiltrazione (NF), elettrodialisi (ED), distillazione a membrana (MD), pervaporazione (PV), separazione di gas (GS). La rappresentazione più generale di un processo a membrana è schematizzata in Figura 1.2.

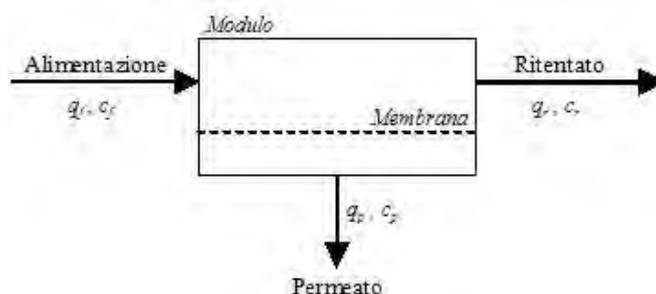


Figura 1.2 Rappresentazione schematica di un processo a membrana.

In questa configurazione si può riconoscere la caratteristica tipica di questa famiglia di processi, ovvero quella di dividere la corrente in ingresso, alimentazione, in due correnti in uscita che prendono il nome di *ritentato* e di *permeato*. Gli appellativi che sono stati riservati alle due correnti in uscita rendono l'idea del fatto che parte di ciò che viene alimentato *attraversa* fisicamente la membrana (permeato) mentre il resto viene trattenuto (ritentato). Appare inoltre evidente come a seconda delle esigenze del processo entrambe le correnti in uscita possano risultare il prodotto principale della separazione. Ad esempio, nel caso in cui si desideri concentrare una soluzione il ritentato diverrà il prodotto principale mentre nel caso in cui si voglia purificare una miscela da un'impurezza sarà l'affinità tra quest'ultima e la membrana a decretare quale sarà il prodotto principale.

Con il termine *modulo* si indica l'elemento di base che compone il processo di separazione. Il modulo è costituito da un impaccamento più o meno denso di membrane che, come si vedrà nel

seguito, possono essere planari o tubolari e da altri elementi accessori. Più moduli possono essere disposti in serie o in parallelo a seconda delle esigenze del processo, realizzando uno stadio.

Si possono elencare i benefici provenienti dall'applicazione di processi a membrane come segue :

- sono adatti sia per processi batch che continui;
- richiedono generalmente bassi consumi energetici;
- possono essere facilmente integrati con altre tecnologie di separazione;
- vengono generalmente condotti in condizioni di processo piuttosto blande;
- lo scale-up è di semplice realizzazione;
- le proprietà delle membrane sono estremamente variegata e possono essere adattate alle necessità del processo;
- necessitano dell'impiego di additivi in piccola quantità o non ne necessitano affatto.

Gli inconvenienti principali legati all'impiego delle membrane, che ne riducono le performance o ne scoraggiano l'applicazione, sono :

- tendenza allo sporcamento;
- alti costi;
- fenomeni di polarizzazione per concentrazione;
- basso tempo di vita;
- basso flusso/selettività;

Questa eterogeneità nelle caratteristiche dei processi a membrana riflette le differenze che esistono tra i vari processi, dovute alle diverse proprietà chimico-fisiche sfruttate per la separazione oppure ai meccanismi di trasporto di materia.

1.1.2 Struttura e materiali delle membrane

Con il termine membrana ci si riferisce ad una *“formazione macroscopica, varia per origine, struttura e funzione, caratterizzata dalla prevalenza della superficie sullo spessore...”* della quale non esiste tuttavia una definizione univoca. Si può definire una membrana come *“un materiale attraverso il quale un tipo di sostanza può passare più facilmente rispetto ad altre, presentando in tal modo la base di un processo di separazione”*⁽¹⁾. Una rappresentazione grafica di questo concetto si può osservare in Figura 1.3.

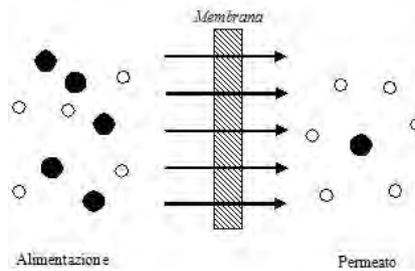


Figura 1.3 Rappresentazione grafica della definizione di membrana.

È interessante notare come questa definizione sia di tipo macroscopico e non contenga al suo interno alcuna informazione in merito alla struttura o ai principi di funzionamento delle membrane. La ragione di questa apparente genericità è tuttavia la forza stessa della definizione. Esistono infatti svariate tipologie di membrane che possono essere suddivise in base ad alcune loro caratteristiche. Una prima distinzione può essere fatta sulla tipologia di materiale; esistono infatti membrane *naturali* e *sintetiche* che possono presentarsi sia allo stato *solido* che *liquido*. Le membrane naturali, così come quelle liquide non sono oggetto di questa tesi e pertanto non verranno prese in considerazione. Di maggior interesse per lo sviluppo del presente lavoro è la distinzione tra le membrane *organiche* e quelle *inorganiche*.

Le *membrane organiche*, da un punto di vista prettamente teorico, potrebbero essere fatte con un qualsiasi genere di polimero, ma vista l'eterogeneità delle caratteristiche chimico-fisiche di questi ultimi solamente pochi di essi vengono realmente utilizzati nella pratica. Nell'ambito di questa tipologia di membrane è possibile fare un'ulteriore distinzione sulla base della struttura del polimero che compone la membrana, distinguendo tra *membrane dense* e *membrane porose*.

Le prime sono caratterizzate da uno strato di polimero denso ma molto sottile che generalmente viene supportato da uno strato di polimero poroso per aumentarne la resistenza meccanica. Vengono utilizzate principalmente nella separazione di gas, nella pervaporazione, nell'osmosi inversa ed in generale in quei processi nei quali la selettività della membrana è legata alla diffusione delle molecole all'interno della membrana stessa. Ne risulta che la scelta del materiale è fortemente dipendente dal tipo di applicazione e dei componenti presenti nel processo, pertanto trovano spazio una vasta gamma di polimeri, più comunemente poliossidiazoli e politriazoli.

Le membrane porose sono invece caratterizzate dalla presenza di pori di dimensione prefissata e la selettività del processo è affidata a proprietà di tipo dimensionali. I materiali impiegati per la realizzazione di questa tipologia di membrane sono determinati principalmente in base alla condizioni di processo (pH, resistenza alla temperatura, resistenza ai solventi, etc...) e alle dimensioni dei pori che è possibile ottenere dalle diverse tecniche di realizzazione delle membrane.

Tali pori possono spaziare nel range 0,1 - 10 μm per le membrane di MF e tra 2 - 100 nm per quelle di UF. Per andare incontro a queste esigenze nella realizzazione di membrane di MF vengono utilizzati polimeri idrofobi come, ad esempio, *politetrafluoroetilene* (PTFE), *polivinilidene fluoruro* (PVDF) e *polipropilene isotattico* (PP). Questi materiali hanno una buona resistenza sia ai solventi che alla temperatura ma presentano tuttavia una spiccata tendenza all'adsorbimento di soluti sulla superficie della membrana. Dal momento che questo fenomeno genera un'ulteriore resistenza al flusso attraverso le membrane e ne accorcia la vita, qualora sia possibile, è possibile utilizzare materiali idrofili come la *cellulosa* ed alcuni suoi derivati che limitano l'adsorbimento superficiale. Di contro questi ultimi presentano una minore resistenza alla temperatura e richiedono di operare mantenendo un pH tra 4 e 6,5. Le membrane di UF vengono realizzate principalmente con materiali quali *polisolfoni* (PSU), *polietersolfone* (PES) e *poliacrilonitrile* (PAN) al fine di riuscire a creare dei pori del diametro desiderato. In Figura 1.4 sono riportati a titolo esemplificativo alcuni esempi di membrane organiche di tipo denso e poroso fotografate al microscopio.

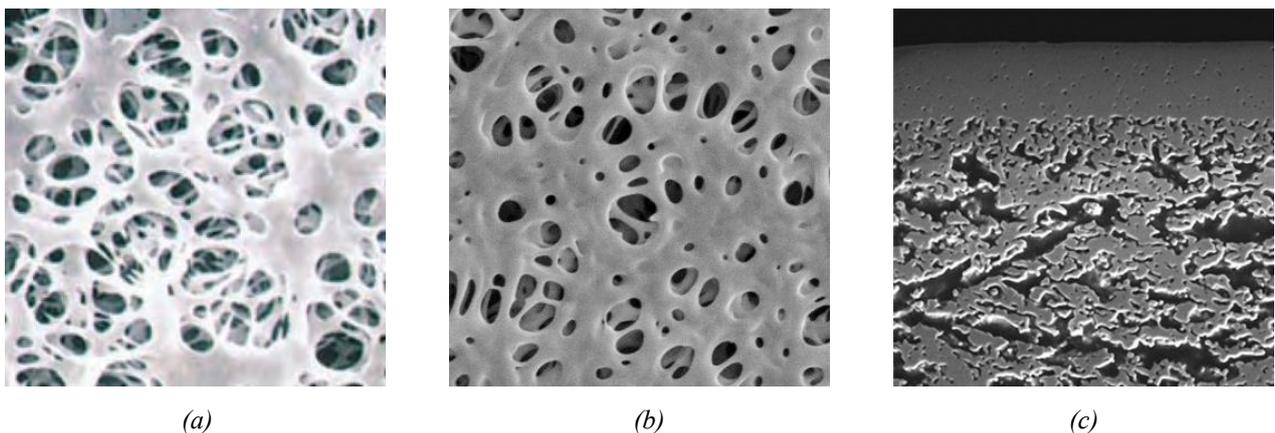


Figura 1.4 Fotografie al microscopio elettronico di membrane organiche porose e simmetriche in acetato di cellulosa (a) e in polisolfone (b). Membrana organica asimmetrica (c).

Le membrane inorganiche trovano applicazione quasi unicamente nella MF e nell'UF ed i materiali in cui vengono realizzate sono principalmente *l'allumina* ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) e lo *zirconio* (ZrO_2). Dette membrane vengono classificate come *ceramiche* e data la particolare natura dei materiali presentano un'elevatissima resistenza alla temperatura e possono essere applicate a contatto con qualsiasi genere di solvente ed in qualsivoglia condizione di pH. Il fatto di essere composte di materiali duri e fragili ne limita fortemente la resistenza meccanica.

Oltre alle distinzioni basate sul tipo di materiale se ne possono fare altre basandosi sul tipo di struttura. Osservando trasversalmente la sezione di una membrana, come riportato in Figura 1.4, è possibile distinguere tra membrane *simmetriche* o *asimmetriche*. Tipicamente le prime presentano

una sorta di simmetria rispetto ad un piano ortogonale allo spessore della membrana e sono caratterizzate inoltre dalla presenza di canali, ovvero i pori. Le membrane asimmetriche sono costituite da uno strato più denso, tipicamente dello spessore di qualche decimo di micrometro, poggiato su di una struttura di sostegno. Un'ulteriore tipologia di membrane dette *composite* consiste nell'ottenere membrane asimmetriche composte dall'accoppiamento di due diversi materiali. In questo modo è possibile ottimizzare la resistenza meccanica del supporto accoppiandola con una selettività specifica data dallo strato denso.

Si parla di membrane *passive* quando il flusso è dovuto esclusivamente ad una forza motrice data da un gradiente (potenziale chimico o elettrico). Si parla invece di membrane *attive* quando sono presenti i cosiddetti *carriers* responsabili in parte o del tutto dell'attraversamento della membrana. Con quest'ultima tipologia di membrane è possibile creare dei flussi opposti a quelli che si svilupperebbero naturalmente (i.e. trasporto nelle cellule viventi).

1.1.3 Caratterizzazione delle membrane

La caratterizzazione può essere fatta sulla base di parametri cosiddetti strutturali oppure di permeabilità. Nella prima classe rientrano misurazioni come lo spessore, la rugosità superficiale, le dimensioni dei pori e come questi sono distribuiti e riguardano principalmente le membrane di tipo poroso. I parametri di permeabilità vengono determinati principalmente per le membrane dense tramite delle prove di laboratorio. Il parametro principale è quello che viene denominato *cut-off*, spesso utilizzato anche commercialmente per caratterizzare le membrane. Con *cut-off* si intende il peso molecolare corrispondente a quelle molecole che vengono ritenute per il 90%, in ben determinate condizioni di pressione, temperatura, velocità tangenziale, concentrazione iniziale e conversione. Per esempio, le membrane per la RO vengono caratterizzate in base alla ritenzione di sali monovalenti come il cloruro di sodio, mentre per quelle di NF si utilizzano sali bi-valenti come il solfato di sodio. Il *cut-off* non è tuttavia un parametro univoco, specialmente quando si ha a che fare con soluzioni complesse che differiscono fortemente da quelle di test in quanto le diverse proprietà delle specie in soluzione tendono ad influenzarsi mutuamente. Ad oggi l'unico vero metodo di caratterizzazione in queste situazioni è l'approccio *trial-and-error*.

1.1.4 Moduli industriali

L'arrangiamento più semplice possibile di un modulo, Figura 1.5, implica di operare una filtrazione cosiddetta “*dead-end*”. Questo genere di operazione è esemplificata nella classica filtrazione di laboratorio, in cui la soluzione da filtrare viene versata sopra il mezzo filtrante, per esempio una membrana, il quale è posto al di sopra ad un supporto. Al procedere della filtrazione si viene a formare al di sopra della membrana uno strato detto *cake* che promuove la ritenzione delle particelle indissolte ma aumenta la resistenza al flusso di solvente. L'alternativa consiste nel realizzare una filtrazione in “*cross-flow*” ovvero pompare la soluzione parallelamente alla superficie del mezzo filtrante.

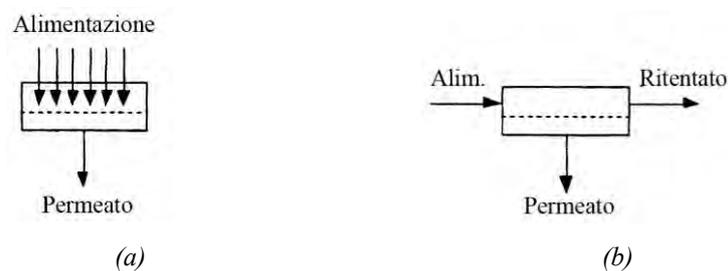


Figura 1.5 Rappresentazione schematica di una filtrazione “*dead-end*” (a) e “*cross-flow*” (b).

Questa seconda configurazione di processo presenta notevoli vantaggi rispetto alla precedente; infatti i fenomeni di sporcamiento e di polarizzazione per concentrazione vengono ridotti dall'elevata turbolenza che si riesce a generare in prossimità della membrana. Di contro la realizzazione pratica di un sistema di filtrazione cross-flow risulta più complesso. Ciascun modulo per la filtrazione in cross-flow è caratterizzato da una singola entrata e da due uscite e viene normalmente alloggiato all'interno di un contenitore in pressione a formare uno “*stadio*”, all'interno del quale trovano generalmente spazio più moduli collegati tra di loro. All'interno del modulo la membrana può assumere diverse tipologie di configurazioni, mirate a massimizzare il rapporto superficie/volume ed a limitare i fenomeni di sporcamiento. In base al tipo di configurazione adottata si distingue tra *membrane tubolari* (moduli tubolari, capillari ed a fibre cave) e *membrane piane* (moduli plate-and-frame ed a spirale avvolta).

Moduli “Plate-and-Frame”

In questa configurazione le membrane vengono accoppiate le une con le altre alternate a dei separatori che ne evitano il contatto e quindi lo schiacciamento. I separatori, “*spacers*”, sono delle maglie metalliche che oltre a svolgere il ruolo di supporto hanno anche la funzione di rendere tortuoso il percorso del fluido in transito promuovendone la turbolenza e di conseguenza il trasporto di materia. Di contro i continui cambi di direzione si ripercuotono in

un aumento di perdite di carico. Normalmente con questa tipologia membrane di possono ottenere dei moduli con una superficie specifica tra 100 e 400 m² m⁻³. In Figura 1.6 sono riportate una rappresentazione grafica di un modulo Plate-and-Frame e di una generica sezione di un modulo a membrane piane.

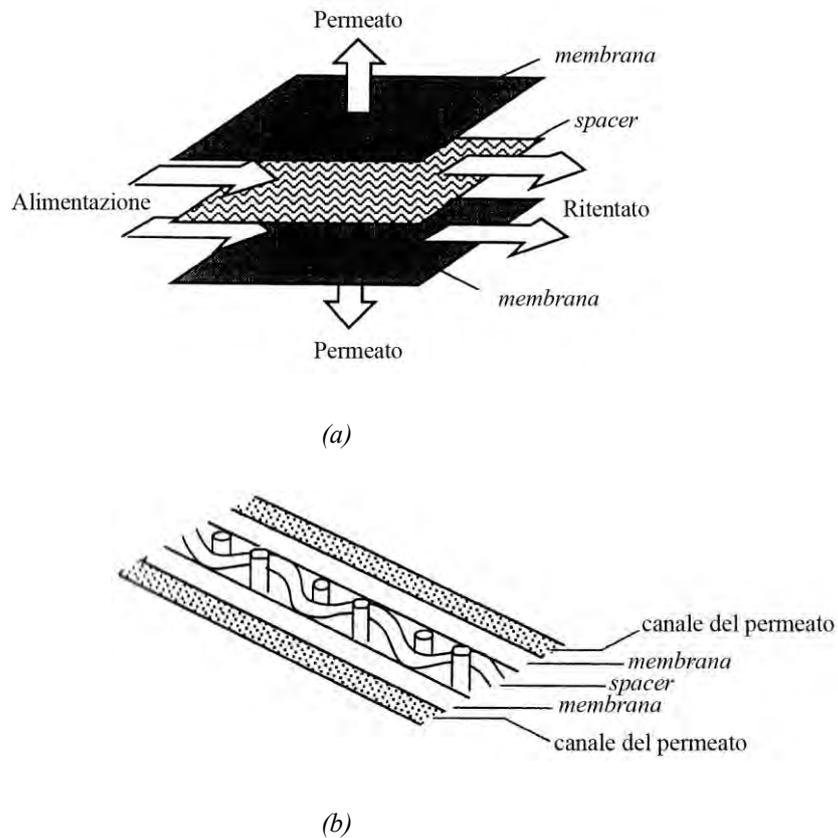


Figura 1.6 Rappresentazione grafica di un modulo Plate-and-Frame (a) e di una sezione trasversale di un tipico modulo a membrane piane (b).

Moduli “a Spirale avvolta”

I moduli a spirale avvolta sono composti da due membrane piane arrotolate intorno ad un collettore rigido centrale per la raccolta del permeato. Le due membrane sono separate da uno spacer e sono incollate tra di loro su tre lati mentre il quarto è collegato al collettore centrale. Una rappresentazione schematica è riportata in Figura 1.7.

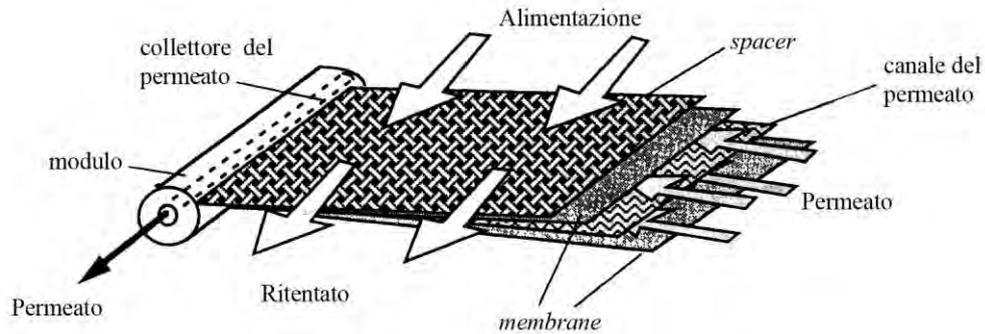


Figura 1.7 Modulo con membrane piane a spirale avvolta.

Rispetto alla configurazione Plate-and-Frame con quella a spirale avvolta si ottengono gradi di impaccamento più elevati, ottenendo valori di superficie specifica nel range $300 - 1.000 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$. Generalmente, un certo numero di moduli a spirale avvolta vengono disposti in serie all'interno di un singolo pressure-vessel. I collettori del permeato vengono interconnessi mentre nel lato di alimentazione/ritentato la tenuta è assicurata con degli o-ring. Un esempio di questo arrangiamento è riportato in Figura 1.8.

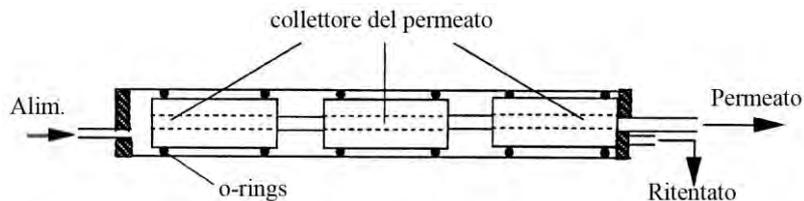


Figura 1.8 Pressure-vessel equipaggiato con tre moduli a spirale avvolta.

Moduli "Tubolari"

A differenza delle altre membrane di tipo tubolare, in questo particolare arrangiamento le membrane non sono in grado di auto-sostenersi, e per questo motivo vengono posizionate all'interno di una struttura di supporto porosa realizzata in materiale plastico o ceramico. Diversi tubi possono essere disposti parallelamente in una configurazione del tutto simile a quella di un fascio tubiero. Il diametro interno dei tubi di supporto si aggira normalmente sui 10 mm il che rende possibile realizzare moduli con bassi valori di superficie specifica, generalmente minore di $300 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$, e quindi relativamente costosi. L'accoppiamento tra la membrana vera e propria ed il supporto risulta essere il punto debole di questi moduli ed a causa di ciò il fluido da trattare deve essere sempre pompato lato tubi come in Figura 1.9. Questa tipologia di modulo trova la sua principale applicazione con le membrane ceramiche.

La realizzazione è fatta depositando un sottile strato del materiale prescelto all'interno delle cavità tubolari ricavate in un monolite. Quest'ultimo, rappresentato in Figura 1.10, è generalmente composto di un materiale, per esempio l' α -allumina (α -Al₂O₃), anch'esso ceramico ma con dei pori più aperti per favorire il transito del permeato.

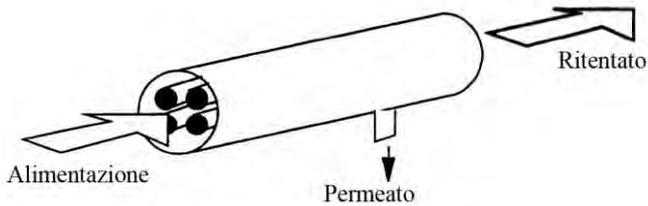


Figura 1.9 Schema di flusso di un modulo a membrane tubolari.

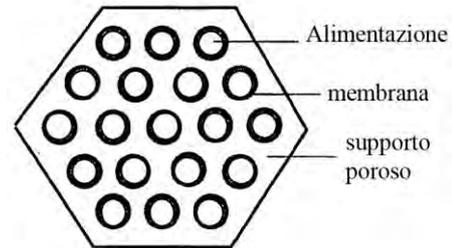


Figura 1.10 Sezione trasversale di un modulo a membrane ceramiche tubolari a monolite.

Moduli “Capillari” ed “a Fibre cave”

Concettualmente molto simili, queste tipologie di moduli consistono in un grande numero di capillari, le cui estremità sono attaccate insieme a formare una struttura analoga a quella dei fasci tubieri. Queste tipologie di moduli sono auto-supportanti e pertanto possono essere implementate soluzioni impiantistiche cosiddette “inside-out” ed “outside-in”, dove l'alimentazione viene inviata rispettivamente all'interno e all'esterno del capillare. Entrambe le tipologie di moduli richiedono un'alimentazione priva di solidi sospesi e pertanto trovano maggiore applicazione nelle applicazioni “pulite” come GS o PV, anche se non di rado si possono incontrare questi moduli in applicazioni quali NF o RO a patto di avere a monte del trattamento di filtrazione un sistema di pretrattamento. Quello che segna la differenza tra le due tipologie di moduli è il diametro medio dei capillari che è dell'ordine di grandezza del millimetro nei moduli capillari e del micrometro in quelli a fibre cave. Con questi ultimi si possono ottenere valori di superficie specifica fino a $30.000 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$, mentre i valori tipici per i capillari sono tra 600 e $1.200 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$. Se lo sporcamento per occlusione dei pori causato dai solidi sospesi può essere mitigato a monte del processo, il fenomeno di polarizzazione per concentrazione può essere limitato adottando flussi trasversali piuttosto che tangenziali. In questo modo i capillari stessi agiscono come promotori della turbolenza. Altra problematica legata a questa tipologia di moduli è il cosiddetto *channelling*, ovvero la tendenza del flusso a svilupparsi lungo percorsi preferenziali, che può essere ostacolato da particolari accorgimenti costruttivi.

Nonostante vi siano delle peculiarità che fanno sì, per esempio, che i moduli tubolari siano preferibili sebbene più costosi in applicazioni sporcanti, la scelta del modulo più adatto è frutto dell'esperienza. Un confronto qualitativo tra le tipologie di moduli è riportato in Tabella 1.2.

Tabella 1.2 *Confronto qualitativo delle caratteristiche principali delle diverse configurazioni.*

	Tubolari	Plate-and-Frame	A spirale avvolta	Capillare	A fibre cave
<i>Superficie specifica</i>	<i>Bassa -----> Molto alta</i>				
<i>Investimento iniziale</i>	<i>Alto -----> Basso</i>				
<i>Tendenza allo sporcamento</i>	<i>Bassa -----> Molto alta</i>				
<i>Pulibilità</i>	<i>Buona -----> Scarsa</i>				
<i>Membrane sostituibili</i>	<i>Si/No</i>	<i>Si</i>	<i>No</i>	<i>No</i>	<i>No</i>

1.1.5 Parametri di processo

Flusso

Il flusso attraverso una membrana, indicato talvolta come *velocità di permeazione*, è la quantità di materia che permea attraverso la membrana nell'unità di tempo per unità superficie. Indicato con la lettera maiuscola J il flusso ha unità di misura $\text{m}^3 \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$, ovvero m s^{-1} . La definizione si applica perfettamente nel caso in cui ci si stia riferendo ad un flusso di solvente, indicato come J_w nel caso dell'acqua. Nel caso in cui si voglia definire il flusso di un soluto quest'ultimo verrà indicato come J_s e le unità di misura adottate saranno $\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-2}$, moltiplicando quest'ultimo per la concentrazione si ottiene il flusso di solvente.

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

Conversione

La conversione, indicata anche come *recupero* o *resa*, " S " è definita come il rapporto tra la quantità permeata q_p e quella alimentata q_f :

$$S \equiv \frac{q_p}{q_f} \quad (1.1)$$

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).

Ritenzione

La ritenzione o *coefficiente di ritenzione* “ R ” esprime una misura della quantità di soluto trattenuto dalla membrana :

$$R = \left(\frac{c_f - c_p}{c_f} \right) \cdot 100\% = \left(1 - \frac{c_p}{c_f} \right) \cdot 100\% \quad (1.2)$$

dove con c_p e c_f si intendono rispettivamente la concentrazione del permeato e dell'alimentazione. 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 $\alpha_{i,j}$:

$$\alpha_{i,j} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad (1.3)$$

dove con x_i e y_i si intendono rispettivamente le frazioni molari del componente i -esimo. 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.

1.2 FENOMENI DI TRASPORTO NELLE MEMBRANE

1.2.1 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. Ovvero, indicando con F la forza motrice, con X il potenziale e con z un ipotetico asse normale al piano su cui si sviluppa la membrana :

$$F = \frac{\Delta X}{\Delta z} \quad (1.4)$$

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 :

$$\text{Flusso} = (\text{Fattore di proporzionalità}) \cdot (\text{Forza motrice}) \quad (1.5)$$

ovvero, indicando con A il fattore di proporzionalità :

$$J = A \cdot \Delta X \quad (1.6)$$

In maniera del tutto generale è possibile identificare due differenze di potenziale in grado di generare una forza motrice: la differenza di *potenziale chimico* ($\Delta\mu$) e la differenza di *potenziale elettrico* (ΔE). I processi a membrana che coinvolgono differenze di potenziale elettrico sono l'elettrodialisi (ED) 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 $\Delta\mu_i$ che, in condizioni isoterme, può essere suddiviso in due contributi dati dalla pressione e dalla concentrazione :

$$\Delta\mu_i = RT \Delta \ln a_i + v_i \Delta P \quad (1.7)$$

dove il pedice i è riferito alla specie mentre con a si intende l'attività, con v il volume molare, con P la pressione con T la temperatura ed infine con R la costante universale dei gas. 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 A . Esso dipende in effetti da svariate proprietà dei componenti e della membrana.

1.2.2 Trasporto attraverso le membrane

La distinzione fatta tra membrane porose e non porose (membrane dense) rappresenta un punto di partenza ottimale per descrivere i fenomeni di trasporto ad esse associati. 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 dense 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.

1.2.2.1 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 1.11. 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.

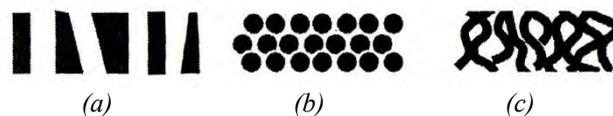


Figura 1.11 *Morfologie dei pori in una membrana porosa.*

La rappresentazione più semplice è quella di assimilare i pori della membrana a dei cilindri come in Figura 1.10a. 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 :

$$J = \left(\frac{\varepsilon r^2}{8 \mu \tau} \right) \frac{\Delta P}{\Delta z} \quad (1.8)$$

dove μ è la viscosità della soluzione, τ la tortuosità dei pori ed ε la porosità superficiale. Quest'ultima viene calcolata come $\varepsilon = n_{pori} \pi r^2 / Area_{memb.}$. L'equazione 1.8 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 1.8 con l'equazione 1.6 si può notare una corrispondenza tra il fattore di proporzionalità A e la parte tra parentesi della 1.8. 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 1.10b, 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* :

$$J = \left(\frac{\varepsilon^3}{K \mu A_{int}^2 (1 - \varepsilon)^2} \right) \frac{\Delta P}{\Delta z} \quad (1.9)$$

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 1.10c è altrettanto comune ed il flusso può essere rappresentato con entrambi i modelli.

1.2.2.2 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⁽²⁾. 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.

Modello di Kedem Katchalsky

A titolo di esempio per i modelli fenomenologici viene riportato il modello proposto da Kedem e Katchasky a tre parametri :

$$J = L_p(\Delta p - \sigma \Delta \pi) \tag{1.10a}$$

$$J_s = (1 - \sigma)J C_{ml} + \omega \Delta \pi \tag{1.10b}$$

dove L_p è il coefficiente di filtrazione ed σ il coefficiente di riflessione. Il parametro ω rappresenta la permeabilità del soluto in assenza di flusso di solvente ed infine C_{ml} corrisponde alla concentrazione media logaritmica fra i due lati della membrana. In questi modelli viene assunta una dipendenza lineare tra flussi e forze e si ammettono gli effetti incrociati, ovvero che una forza motrice coniugata ad un flusso influenzi anche un altro flusso.

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 :

$$J_w = A_w(\Delta P - \Delta \pi) \tag{1.11a}$$

$$J_s = B_s \Delta C \tag{1.11b}$$

dove A e B_s sono chiamati rispettivamente coefficiente di permeazione del solvente e del soluto. Nella 1.11a 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.

Sebbene i due modelli siano sostanzialmente equivalenti dal punto di vista dell'interpretazione dei risultati (tanto è vero che ponendo $\sigma = 1$ nel modello di Kedem-Katchalsky e ammettendo una

relazione lineare tra pressione osmotica e concentrazione si ottiene il modello soluzione-diffusione), il modello soluzione-diffusione è preferibile in quanto è possibile assegnare un significato fisico ai due parametri. Si ha infatti che :

$$A = \frac{D_w c_{w,m} V_m}{RT\ell} \quad (1.12a)$$

$$B = \frac{D_s K_s}{\ell} \quad (1.12b)$$

avendo indicato con D 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.

1.2.3 Fenomeni di sporramento e di resistenza al flusso

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 sporramento 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 :

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_{TOT}} \quad (1.13)$$

dove la resistenza totale al flusso è pari a $R_{TOT} = (R_m + R_{occ} + R_{ads} + R_{pc} + R_g)$. La resistenza offerta dalla membrana R_m altro non è che quanto già citato al paragrafo 1.2.2.1 e, 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 (i.e. adsorbimento su carboni attivi, cartucce filtranti, etc...) oppure dall'impiego di reagenti chimici (i.e. antincrostanti). L'andamento qualitativo del flusso nel tempo dovuto a questi fenomeni è rappresentato in Figura 1.12. Le resistenze R_{pc} ed R_g , dovute rispettivamente alla polarizzazione per concentrazione e alla formazione dello strato di gel, verranno discusse in dettaglio nel seguito. La diminuzione del flusso ha ovviamente conseguenze negative sull'economia globale del processo, pertanto questi fenomeni devono essere compresi e, laddove sia possibile, prevenuti.

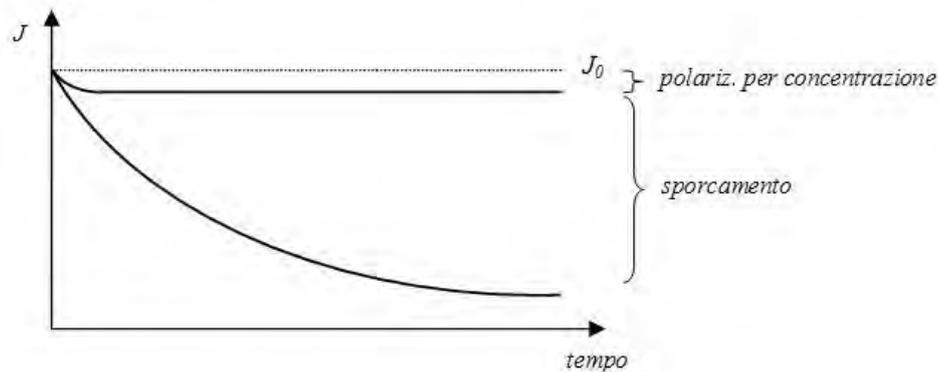


Figura 1.12 Contributo dei fenomeni di sporcamento (1) e della polarizzazione per concentrazione (2) alla riduzione del flusso nel tempo.

1.2.3.1 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 1.13. Questo fenomeno prende il nome di *polarizzazione per concentrazione*, e le sue conseguenze possono essere riassunte come segue:

- 1) Riduzione della ritenzione Tipico fenomeno che si origina in presenza di soluti di piccole dimensioni (i.e. sali inorganici) a causa del fatto che la concentrazione sulla membrana è maggiore rispetto a quella del bulk.

- | | |
|-----------------------------|---|
| 2) Aumento della ritenzione | Accade in presenza di macromolecole (i.e. proteine) le quali formano una sorta di seconda membrana detta “dinamica” che aumenta la ritenzione nei confronti delle molecole a peso molecolare inferiore. |
| 3) 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. |

La polarizzazione per concentrazione può essere semplicemente modellata scrivendo un bilancio di materia lungo l’asse y rappresentato in Figura 1.13 :

$$\mathcal{D} \frac{dc}{dy} = J(c_p - c) \quad (1.14)$$

dove con \mathcal{D} si intende il coefficiente di diffusione, con J il flusso e con c la concentrazione della specie in soluzione. 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 :

$$\ln \left(\frac{c_m - c_p}{c_b - c_p} \right) = \frac{J}{k} \quad (1.15)$$

avendo indicato con $k = \mathcal{D}/\delta$ 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*.

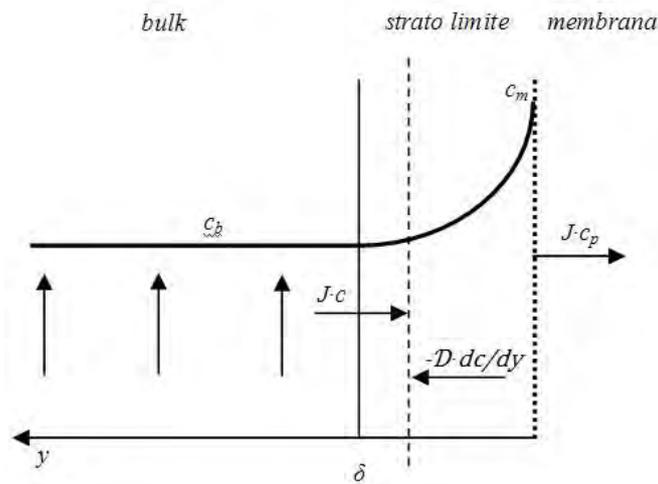


Figura 1.13 Profilo di concentrazione adiacente alla superficie di una membrana. A causa della polarizzazione per concentrazione la concentrazione sulla superficie della membrana c_m è maggiore della concentrazione nel bulk c_b .

1.2.3.2 Flusso limite

A causa dei numerosi fenomeni di resistenza al flusso che si originano sulla superficie di una membrana, l'andamento della relazione tra flusso e pressione sarà tutt'altro che ideale. Una rappresentazione qualitativa della relazione flusso-pressione è riportata in Figura 1.14. In questo diagramma la retta 1 rappresenta l'andamento del legame tra flusso e pressione relativo ad un solvente puro. Come si può dedurre dall'equazione 1.11a, qualora non siano presenti soluti il termine relativo alla pressione osmotica va rimosso e la pendenza di quella che risulta essere una retta centrata nell'origine è pari all'inverso del coefficiente di permeazione del solvente (A). Il significato fisico del coefficiente di permeazione è qui ancora più chiaro: si tratta infatti della resistenza idrodinamica della membrana. La curva 2 rappresenta invece l'andamento *teorico* di una soluzione composta da uno o più soluti ed un solvente. Ancora dall'equazione 1.11a è possibile spiegare formalmente come sia necessario fornire una pressione pari almeno alla pressione osmotica perché si venga a creare un flusso di permeazione. Le curve 3 e 4 rappresentano invece un andamento *reale*, dove l'insorgere di non linearità è dovuta a fenomeni quali la polarizzazione per concentrazione. La differenza tra le due curve dovrebbe trovare spiegazione in motivazioni di tipo fluidodinamico, come per esempio diverse velocità tangenziali dell'alimentazione.

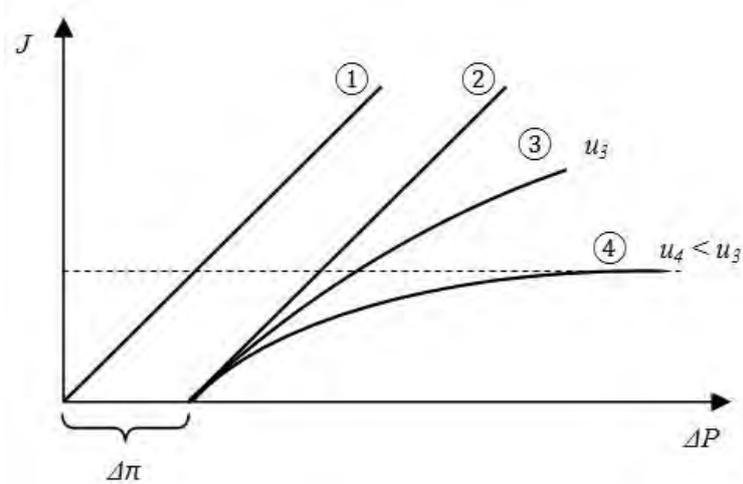


Figura 1.14 Andamento qualitativo del legame flusso-pressione nei casi: (1) solvente puro, (2) solvente con soluto teorico, (3) solvente con soluto reale e velocità tangenziale u_3 e (4) solvente con soluto reale e velocità tangenziale $u_4 < u_3$.

È inoltre possibile ricavare un'espressione per il flusso dall'equazione 1.15 ottenendo :

$$J = k \ln(c_m - c_p) - k \ln(c_b - c_p) \quad (1.16)$$

Nel caso in cui si ha massima ritenzione, ovvero c_p è pari a zero, si ottiene un'espressione per il flusso limite :

$$J_\infty = k \ln c_m - k \ln c_b \quad (1.17)$$

In Figura 1.15 è riportato l'andamento qualitativo del flusso limite, tipico dei processi di MF e di UF.

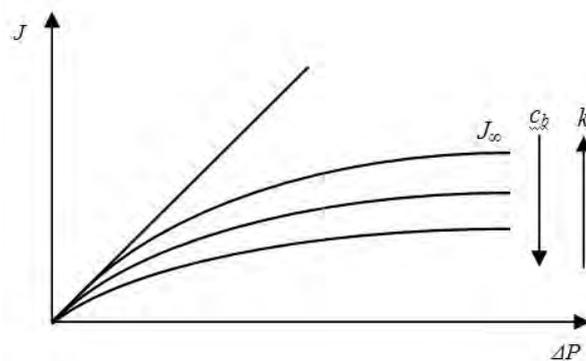


Figura 1.15 Andamento qualitativo del flusso limite in funzione della concentrazione nel bulk c_b e del coefficiente di trasporto di materia k .

In questi processi la polarizzazione per concentrazione è infatti molto severa in quanto il flusso attraverso la membrana è molto alto, la diffusività delle macromolecole è generalmente bassa e la

ritenzione di queste ultime è normalmente molto alta. Nei processi quali NF e RO l'insorgere di questi fenomeni risulta trascurabile rispetto allo sporcamiento della membrana.

Il flusso limite che si origina in conseguenza alla formazione dello strato di gel viene modellato secondo due teorie :

Modello dello strato di gel

Nelle ipotesi di flusso limite è possibile che la concentrazione dei soluti aumenti con la pressione fino al raggiungimento di una concentrazione critica c_g , detta *concentrazione di gel*. Il raggiungimento di detta concentrazione avviene in corrispondenza alla formazione a ridosso della membrana di uno stato limite detto appunto strato di gel. Questo fenomeno è di difficile previsione teorica in quanto dipendente dal tipo di molecole, delle loro caratteristiche chimico-fisiche e dalle condizioni del bulk. La formazione dello strato di gel può essere reversibile o irreversibile ma in entrambi i casi l'idrodinamica che lo caratterizza è quella di una resistenza aggiuntiva al flusso. L'approccio teorico a questo fenomeno segue uno sviluppo macroscopico nel quale si suppone, trascurando l'effetto della pressione osmotica delle macromolecole, che la resistenza dello strato di gel R_g aumenti con la pressione in modo tale da mantenere costante il flusso.

Modello della pressione osmotica

Quando si ha a che fare con macro-soliti la pressione osmotica che questi esercitano è tale da poter essere trascurata. Al contrario, i micro-soliti esercitano una pressione osmotica che è generalmente non trascurabile. Alla base di questo modello vi è l'ipotesi che quando si è presenza di macro-soliti in elevata concentrazione, come sulla superficie di una membrana, la pressione osmotica da loro esercitata non sia più trascurabile. Tenendo conto di tale contributo le equazione del flusso 1.8 e 1.9 devono essere riscritte come :

$$J = \frac{(\Delta P - \Delta \pi)}{\mu R_m} \quad (1.18)$$

dove con il termine R_m si intende la resistenza complessiva dovuta alla membrana. La forza motrice del processo, la differenza di pressione ΔP , viene parzializzata dal termine di pressione osmotica $\Delta \pi$ dipendente solamente dalla concentrazione sulla superficie della membrana e non da quella del bulk.

1.2.3.3 Riduzione dello sporciamento

Particolare attenzione deve essere rivolta ai campi di applicazione delle membrane stesse, tenendo sotto controllo parametri quali solidi sospesi, solventi e pH. Tuttavia i metodi per contrastare efficacemente i fenomeni sopracitati sono estremamente specifici e possono essere ottimizzati solo caso per caso. Si pensi ad esempio ai pretrattamenti relativi ad un impianto di RO: questo può essere efficacemente difeso dai solidi sospesi o dall'attacco chimico dei solventi grazie all'introduzione a monte rispettivamente di uno stadio di microfiltrazione su membrane ceramiche e di uno di adsorbimento su carbone attivo. In particolar modo quando si ha a che fare con membrane organiche è bene considerare l'effetto sull'adsorbimento dei materiali. Nel caso della separazione delle proteine è sconsigliabile l'utilizzo di un materiale idrofilo in quanto accentua i suddetti fenomeni. Il design del processo è altresì molto importante al fine di prevenire fenomeni come la polarizzazione per concentrazione che, in ultima analisi, è favorita da basse velocità tangenziali. A meno di non installare una pompa di ricircolo del ritentato è bene tenere in considerazione che all'interno del modulo, proprio per effetto della permeazione, la velocità dell'alimentazione tende a diminuire. Per far fronte a questo inconveniente si tende a progettare moduli con basse conversioni per passaggio, tipicamente tra il 15 ed il 20%. Solo di recente sono stati sviluppati dei moduli in grado di operare a conversioni fino al 50% grazie a particolari conformazioni interne che favoriscono la turbolenza a discapito però delle perdite di carico. Alcune tra le più classiche configurazioni di processo sono riportate in Figura 1.16.

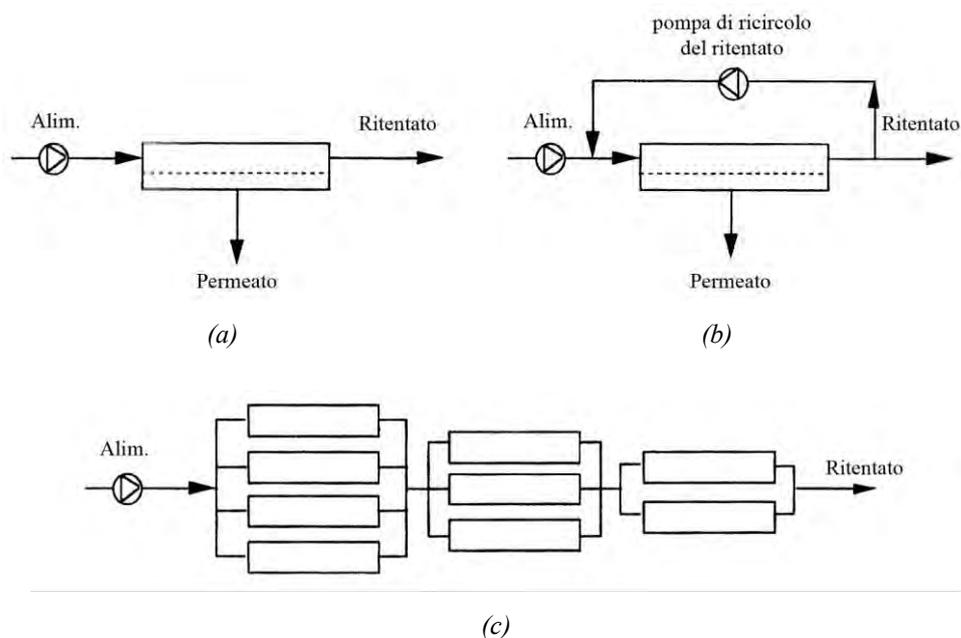


Figura 1.16 Confronto tra configurazioni di processo: a singolo passaggio (a), con ricircolo del ritentato (b) a cascata (c).

Di fondamentale importanza è infine la pulizia sistematica delle membrane, operazione che non prescinde dagli accorgimenti sopracitati ma che può essere ridotta al minimo da un buon design. Le tecniche di pulizia si dividono in tre categorie : idraulica, chimica e meccanica. La pulizia idraulica è basta sull'operare per un breve periodo tempo con flusso inverso, ossia diretto dal lato permeato verso il lato ritentato. L'operazione è mirata a rimuovere incrostazioni ed occlusioni e l'efficienza ne viene aumentata utilizzando un flusso pulsante nel lato ritentato come raffigurato in Figura 1.17.

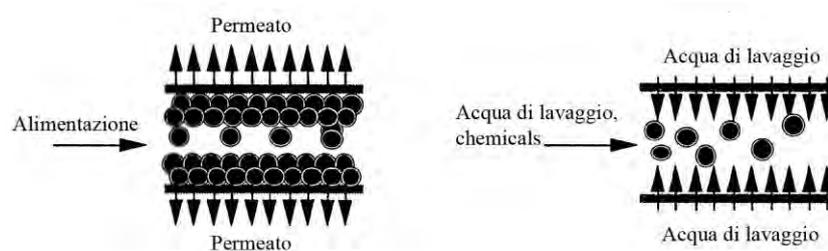


Figura 1.17 Pulizia idraulica delle membrane. Si realizza un lavaggio con flusso inverso unitamente ad un flusso pulsante nel lato di alimentazione della membrana.

La pulizia chimica è il metodo più largamente diffuso, e spesso si può trovare affiancato ad operazioni di tipo idraulico. Le sostanze chimiche utilizzabili dipendono dal tipo di agente sporcante che si desidera rimuovere e dal materiale della membrana e possono essere acidi(acido fosforico, acido acetico, acido cloridrico), basi, detersivi, disinfettanti(H_2O_2 , $NaClO$) e vapore. La pulizia meccanica infine è applicabile solo nel caso di moduli tubolari e prevede l'utilizzo di particolari spazzole.

1.3 PROCESSI A GRADIENTE DI PRESSIONE

Lo scopo di questi processi è generalmente quello di concentrare o di purificare una soluzione. 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, come raffigurato in Figura 1.18.

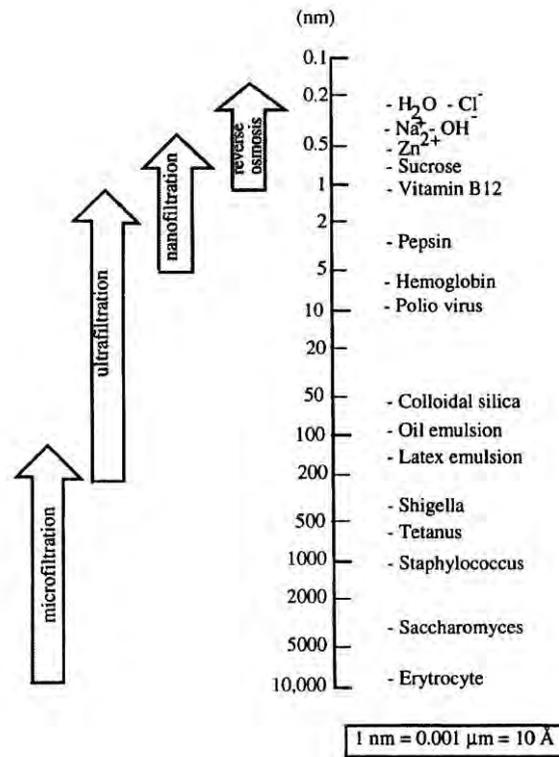


Figura 1.18 Rappresentazione grafica dell'applicazione dei processi a gradiente di pressione.

La pressione osmotica riveste un ruolo fondamentale in questi processi. Per i formalismi matematici si rimanda a testi specialistici^[3]. La più semplice relazione per la pressione osmotica di una soluzione ideale si deve a *Van't Hoff*:

$$\pi = \frac{c_s RT}{M_W} = M_s RT \quad (1.19)$$

dove c_s e M_s sono la concentrazione del soluto rispettivamente in g/l e mol/l ed M_W il peso molecolare del soluto. La pressione osmotica è dunque direttamente proporzionale alla concentrazione del soluto ed inversamente proporzionale al suo peso molecolare. Qualora si abbia a che fare con soluti che si dissociano quali per esempio i sali, la formulazione della pressione osmotica deve essere corretta introducendo il coefficiente di Van't Hoff:

$$\pi = i M_s RT \quad (1.20)$$

dove i è il coefficiente di Van't Hoff, pari al numero di ioni in cui il soluto è dissociato. La condizione di soluzione ideale viene meno al crescere della concentrazione o quando si abbia a che

fare con macromolecole; in questi casi la pressione osmotica viene calcolata mediante un'espansione viriale:

$$\pi = \frac{RT}{M_W} c_s + B c_s^2 + \dots \quad (1.21)$$

dove B è detto secondo coefficiente viriale della pressione osmotica.

È indispensabile ricordare inoltre che la pressione osmotica è una proprietà additiva e pertanto l'equazione di Van't Hoff può essere generalizzata al caso di più soluti come :

$$\pi = RT \sum_i \frac{c_i}{M_{W_i}} = RT \sum_i M_i \quad (1.22)$$

dove il pedice i si intendono i diversi soluti.

In Figura 1.19 è riportato un confronto tra la pressione osmotica reale e la formulazione originale di Van't Hoff per una soluzione di NaCl a 25°C. Si può osservare come la dipendenza lineare tra pressione osmotica e concentrazione risulti realistica in tutto il campo di applicazione della RO, ovvero fino a 100 bar.

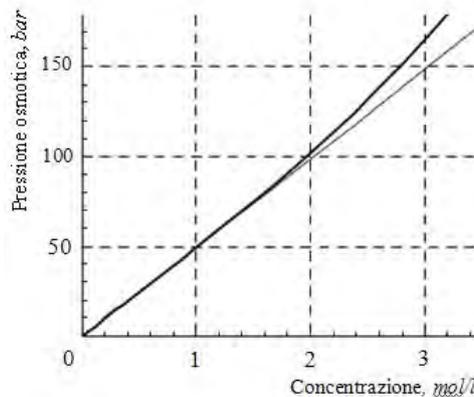


Figura 1.19 Andamento della pressione osmotica contro la pressione per una soluzione di NaCl a 25°C reale (linea curva) e secondo Van't Hoff (linea retta).

1.3.1 Microfiltrazione (MF)

La MF risulta essere la tecnica più simile alla filtrazione tradizionale, sia per le caratteristiche delle particelle separabili da una miscela sia per le condizioni operative. Tipicamente i processi di MF

vengono condotti a basse pressioni utilizzando membrane con pori che vanno dai 10 agli 0,05 μm , con lo scopo di eliminare solidi sospesi, colloidali, emulsioni, batteri e microorganismi. Visti i campi di applicazione, quando è possibile, è preferibile optare per membrane ceramiche per i più ampi range di temperatura e pH, magari non tanto utili per il processo quanto più per la pulizia periodica. Il flusso di solvente attraverso queste membrane è ben descritto dalla legge di Darcy $J = A \cdot \Delta P$, dove il coefficiente di proporzionalità A è stimabile dalle formulazioni di *Kozeny-Carman* o di *Hagen-Poiseuille* descritte nel paragrafo 1.2.2.1. Tuttavia il problema caratteristico della MF è la diminuzione del flusso con il tempo, che richiede una trattazione matematica più complessa come illustrato al paragrafo 1.2.3. In Tabella 1.3 sono riassunte le caratteristiche principali della MF.

La MF viene oggi largamente impiegata su scala industriale per svariate attività quali per esempio la sterilizzazione a freddo di bevande e farmaci, la separazione di cellule nei bioreattori, la chiarificazione di prodotti liquidi dell'industria alimentare (succhi di frutta, vino, birra), la produzione di acqua ultra-pura nell'industria dei semiconduttori, il recupero di metalli come soluzioni colloidali di ossidi e idrossidi, la fermentazione in continuo, la separazione di emulsioni acqua-olio.

Tabella 1.3 *Sommario delle caratteristiche della microfiltrazione (MF)*

<i>Morfologia delle membrane</i>	simmetriche e porose
<i>Materiali impiegati</i>	polimerici, ceramici
<i>Spessore effettivo</i>	10 – 150 μm
<i>Dimensione caratteristica dei pori</i>	0,05 – 10 μm
<i>Pressione di esercizio</i>	< 2 bar
<i>Principio di separazione</i>	setacciatura meccanica
<i>Principali applicazioni</i>	<ul style="list-style-type: none"> - sterilizzazione - chiarificazione - rimozione di solidi sospesi

1.3.2 Ultrafiltrazione (UF)

I processi di UF si collocano nel mezzo tra la più recente tecnologia di NF e la MF. A differenza della MF nell'UF vengono utilizzate membrane porose ma asimmetriche. Questo permette di ottenere membrane con pori molto più piccoli, normalmente tra 1 e 50 nm, in grado di arrivare a ritenere molecole dell'ordine di grandezza di poche centinaia di Dalton. Tipicamente le membrane di UF sono polimeriche e più raramente trovano applicazione i materiali ceramici. Così come per la MF anche per l'UF il flusso di solvente segue una legge tipo Darcy, con dei valori tipici del coefficiente di proporzionalità A più bassi. Per questo motivo nell'UF si può arrivare fino ai 10 bar di pressione. Ancor più severi sono lo sporco e la polarizzazione per concentrazione, che vincolano ad una modellazione matematica che tenga in debito conto le resistenze introdotte da questi fenomeni.

Industrialmente l'UF viene impiegata in quei processi che richiedono di separare macromolecole da molecole a basso peso molecolare, come per esempio il recupero di proteine o la concentrazione del latte. Di più recente sviluppo sono le membrane di UF in grado di resistere ai solventi, sviluppate per i processi a base non acquosa tipici dei processi farmaceutici. In Tabella 1.4 sono riportate le caratteristiche principali dell'UF.

Tabella 1.4 *Sommario delle caratteristiche dell'ultrafiltrazione (UF)*

<i>Morfologia delle membrane</i>	asimmetriche e porose
<i>Materiali impiegati</i>	polimerici (polisulfone, poliacrilonitrile), ceramici (ZrO ₂ , Al ₂ O ₃)
<i>Spessore effettivo</i>	0,1 - 1 μm
<i>Dimensione caratteristica. dei pori</i>	1 - 50 nm
<i>Pressione di esercizio</i>	1 - 10 bar
<i>Principio di separazione</i>	setacciatura meccanica
<i>Principali applicazioni</i>	- separazione di macromolecole

1.3.3 Nanofiltrazione (NF) ed Osmosi inversa (RO)

I processi di NF e di RO coinvolgono gli stessi principi di base e pertanto verranno trattati insieme. Queste tecnologie trovano applicazione laddove ci sia la necessità di separare molecole con peso molecolare dell'ordine di qualche centinaio di Dalton da micro-soluti o dal solvente. Per questo fine è

necessario utilizzare membrane polimeriche di tipo denso, con diametro dei micro-pori non superiore al nanometro. Dal momento che il trasporto attraverso queste membrane avviene per solubilizzazione e diffusione risulta fondamentale la scelta dei materiali, che si riflette sui coefficienti di permeazione del solvente A_{solv} e dei soluti $B_{s,i}$. Tipicamente il valore del coefficiente di permeazione del solvente varia tra 10^{-6} e 10^{-8} per la RO e tra 10^{-5} e 10^{-6} per la NF, valori espressi in $m^3 m^{-2} s^{-1} bar^{-1}$. Il coefficiente di permeazione del soluto non ha un vero e proprio range di variabilità a causa della grande varietà di molecole e polimeri che possono essere presi in considerazione. Nel caso della RO il coefficiente di permeazione per il cloruro di sodio ha un valore tipicamente compreso tra 10^{-6} e $10^{-8} m s^{-1}$. L'effetto delle condizioni operative è altrettanto importante. La temperatura ha infatti un effetto diretto sui coefficienti di diffusione ed un suo incremento provoca generalmente un aumento dei coefficienti di permeazione, diminuendo la ritenzione. Un aumento della pressione genera l'effetto opposto: partendo dalla definizione di ritenzione data nell'equazione 1.2 e assumendo che $c_p = J_s/J_w$ è possibile ricavare grazie alle equazioni 1.11 una relazione diretta tra pressione e ritenzione :

$$R = \frac{A(\Delta P - \Delta\pi)}{A(\Delta P - \Delta\pi) + B} \quad (1.23)$$

Questa equazione è di primaria importanza nella determinazione delle condizioni operative ottimali di un processo di RO o di NF. I tipici valori di pressione adottati nei processi di NF variano tra i 10 ed i 25 bar mentre nei processi di RO si può arrivare fino a 100 bar. In Tabella 1.5 è riportato un confronto tra i valori tipici di cut-off per i processi di NF e di RO.

Tabella 1.5 Confronto tra i tipici valori di cut-off della nanofiltrazione (NF) e dell'osmosi inversa (RO).

Soluto	NF	RO
Ioni monovalenti (Na, K, Cl, NO ₃)	>50%	>98%
Ioni bivalenti (Ca, Mg, SO ₄ , CO ₃)	>90%	>99%
Batteri e virus	>99%	>99%
Micro-molecole (MW > 100)	>50%	>90%
Micro-molecole (MW < 100)	0-50%	0-99%

In campo industriale questi processi trovano come principali applicazioni la desalinizzazione ed il trattamento delle acque reflue. Nelle Tabelle 1.6 e 1.7 sono riportate rispettivamente le principali caratteristiche dei processi di NF e di RO.

Tabella 1.6 *Sommario delle caratteristiche della nanofiltrazione (NF)*

<i>Morfologia delle membrane</i>	composite
<i>Materiali impiegati</i>	polimerici (poliammidi)
<i>Spessore effettivo</i>	0,1 - 1 μm
<i>Dimensione caratteristica. dei pori</i>	< 1 nm
<i>Pressione di esercizio</i>	10 - 25 bar
<i>Principio di separazione</i>	soluzione-diffusione
<i>Principali applicazioni</i>	<ul style="list-style-type: none"> - separazione di micro-molecole - addolcimento dell'acqua - trattamento acque reflue - de-colorazione

Tabella 1.7 *Sommario delle caratteristiche dell'osmosi inversa (RO)*

<i>Morfologia delle membrane</i>	composite, asimmetriche
<i>Materiali impiegati</i>	polimerici (cellulosa triacetato, poliammidi e poliammidi aromatiche)
<i>Spessore effettivo</i>	0,1 - 1 μm
<i>Dimensione caratteristica. dei pori</i>	< 1 nm
<i>Pressione di esercizio</i>	20 - 100 bar
<i>Principio di separazione</i>	soluzione-diffusione
<i>Principali applicazioni</i>	<ul style="list-style-type: none"> - desalinizzazione dell'acqua - produzione di acqua ultra-pura - concentrazione di bevande

Capitolo 2

Regolamentazione dello scarico di acque reflue industriali

2.1 LA NORMATIVA AMBIENTALE IN ITALIA

A partire dagli anni '70 la Comunità Europea ha emanato molteplici direttive volte alla tutela dell'ambiente e alla lotta all'inquinamento, concentrandosi in particolare sulle risorse idriche. L'Italia fu uno tra i primi paesi a recepire tali direttive tramite la Legge n°319/76, detta anche Legge Merli, con la quale vennero fissate le prime disposizioni in materia di salvaguardia delle risorse idriche nazionali, introducendo il concetto di utilizzo razionale delle stesse e regolamentando gli scarichi delle acque reflue con precisi valori-limite. L'attuazione della Direttiva 271/91 è avvenuta con il D.Leg. n°152/99, che con le successive modificazioni ha portato all'attuale D.Leg. n°152/06. Quest'ultimo meglio noto come Testo Unico Ambientale (TUA) rappresenta oggi il riferimento legislativo in materia di ambiente ed è suddiviso in sei parti:

- Parte I* Disposizioni comuni;
- Parte II* Procedure per le valutazioni ambientali (VAS e VIA) e le autorizzazioni (AIA);
- Parte III* Norme in materia di difesa del suolo e lotta alla desertificazione del suolo, di tutela delle acque dall'inquinamento e di gestione delle risorse idriche;
- Parte IV* Norme in materia di rifiuti e di bonifica dei siti inquinati;
- Parte V* Norme in materia di tutela dell'aria e di riduzione delle emissioni in atmosfera;
- Parte VI* Norme in materia di tutela risarcitoria contro i danni ambientali, di prevenzione e ripristino ambientale e di risarcimento del danno ambientale.

Il TUA prevede una partecipazione attiva di regioni ed enti locali affidando alle prime il compito di realizzare specifici piani di attuazione degli obiettivi generali e alle seconde il compito di svolgere attività di controllo e monitoraggio.

2.1.1 Stato: D.Leg. 152/06 – Parte III

La regolamentazione degli scarichi è una delle componenti principali al fine della tutela delle acque dall'inquinamento ed è disciplinata nella Parte III del TUA. Le colonne portanti di questo regolamento sono l'obbligo di ricevere una specifica autorizzazione allo scarico (Art.124-127) ed il rispetto dei limiti di emissione. Il legislatore riporta una precisa definizione di scarico (Art.74) come una *“qualsiasi immissione effettuata esclusivamente tramite un sistema stabile di collettamento che collega senza soluzione di continuità il ciclo di produzione del refluo con il corpo ricettore in acque superficiali, sul suolo, nel sottosuolo e in rete fognaria, indipendentemente dalla loro natura inquinante, anche sottoposte a preventivo trattamento di depurazione. [...]”*. Gli scarichi vengono suddivisi sulla base della tipologia delle acque reflue (Art.74) in :

- acque reflue domestiche:* acque reflue provenienti da insediamenti di tipo residenziale e da servizi e derivanti prevalentemente dal metabolismo umano e da attività domestiche;
- acque reflue industriali:* qualsiasi tipo di acque reflue scaricate da edifici od impianti in cui si svolgono attività commerciali o di produzione di beni, diverse dalle acque reflue domestiche e dalle acque meteoriche di dilavamento;
- acque reflue urbane:* acque reflue domestiche o il miscuglio di acque reflue domestiche, di acque reflue industriali ovvero meteoriche di dilavamento convogliate in reti fognarie, anche separate, e provenienti da agglomerato.

Esiste inoltre una quarta categoria di acque reflue assimilate, come definite all'art. 101 comma 7 del D.Lgs. 152/06, o aventi caratteristiche qualitative equivalenti a quelle domestiche. Per ciascuna categoria sono previste specifiche tabelle contenenti i valori-limite per gli scarichi (Allegato 5 alla Parte III), che vengono ulteriormente distinti sulla base del recettore finale (Art. 100 -108). Il decreto prevede infatti che gli scarichi possano avvenire in acque superficiali, nel suolo o nel sottosuolo oppure in rete fognaria. Particolare attenzione deve essere rivolta a quelle zone del territorio definite *“aree sensibili”* (Art. 91-94) in quanto per queste zone, in base ai criteri riportati nell'Allegato 6 alla Parte III, possono essere previste particolari restrizioni. La definizione di tali zone è demandata alle regioni, le quali sono inoltre tenute a realizzare i cosiddetti piani di tutela delle acque (Art.117-123). Il regime sanzionatorio introdotto dal TUA prevede che a seguito del superamento dei valori-limiti o dello scarico in mancanza di autorizzazione vengano applicate sanzioni sia di tipo amministrativo (Art. 133-136) che penali (Art. 137-140).

Nel caso specifico F.I.S. ha ricevuto l'autorizzazione allo scarico di acque reflue industriali in rete fognaria tramite due punti di scarico: lo scarico finale 1 (SF1) a cui vengono convogliate le acque di dilavamento e lo scarico finale 2 (SF2) dal quale vengono recapitate le acque in uscita dal trattamento di ossidazione biologica di stabilimento.

2.1.2 Regioni: Piano di tutela dell'acqua della regione Veneto

Nell'ottica del principio di sussidiarietà, il TUA prevede con l'Art.121 la realizzazione a livello regionale dei cosiddetti Piani di Tutela delle Acque (P.T.A.) da considerarsi in sostituzione ai Piani Regionali di Risanamento delle Acque (P.R.R.A.) che, nati in adempimento alla Legge Merli, rimangono tuttavia in vigore per quanto non in contrasto con il nuovo piano e con la normativa nazionale. Il PTA, similmente al PRRA, è un piano di settore in materia di tutela e di gestione delle acque, le cui norme sono di carattere vincolante per gli enti pubblici, le amministrazioni ed i soggetti privati operanti nel territorio regionale. All'interno del piano sono esplicitate le sintesi degli aspetti conoscitivi relativi ai bacini idrologici regionali ed alle relazioni con le attività antropiche, nonché gli obiettivi e le modalità per il raggiungimento degli stessi. Inoltre la regione viene suddivisa in aree omogenee per sensibilità ambientale, a ciascuna delle quali si applicano limiti differenti.

Per lo scarico di acque reflue industriali viene prescritto l'obbligo di collettamento alla pubblica fognatura qualora non vi siano controindicazioni di carattere tecnico o il costo economico sia eccessivo rispetto ai benefici ambientali conseguibili. Il carico idraulico e di inquinanti conferito con tali scarichi deve essere ritenuto compatibile con le potenzialità e la tipologia dell'impianto di depurazione finale.

Lo scarico di acque reflue industriali è regolamentato dagli Art. 37 e 38 del PTA dove viene fatto esplicito divieto di scaricare al suolo, fatte salve alcune situazioni passibili di deroga riportate al comma 2 dell'Art. 37. I limiti allo scarico vengono prescritti nell'allegato B che riprende esattamente l'Allegato 5 alla Parte III del TUA.

2.2 I LIMITI ALLO SCARICO IN RETE FOGNARIA

Nel D.Leg. 152/06 i limiti allo scarico vengono riportati nell'Allegato 5 della Parte III. I valori-limite per le acque reflue industriali sono riportati nella Tabella 3 dell'Allegato 5, suddivisi in base al recettore finale: acque superficiali oppure rete fognaria. Nella Tabella 3/A dell'Allegato 5 vengono invece indicati limiti di emissione per unità di prodotto riferiti a specifici cicli produttivi (i.e. fabbricazione dei composti del cadmio, produzione HCH). Nel caso in cui il ricettore delle acque reflue industriali sia la rete fognaria (Art.107 della Parte III del TUA), oltre al parere della regione viene fatto esplicito riferimento alle norme tecniche adottate dall'autorità d'ambito competente, ovvero il gestore dell'impianto di trattamento a valle della rete fognaria. È compito di quest'ultimo fissare limiti e verificarne periodicamente l'ottemperanza (Art.128-132 della Parte III del TUA). Al fine di poter conferire nella rete fognaria è necessario dunque sottostare ai cosiddetti *regolamenti di fognatura* dei veri e propri contratti che vengono stipulati tra l'ente locale competente e l'utilizzatore. In questi regolamenti vengono riportati i valori-limite ultimi a cui l'utilizzatore deve sottostare. Va sottolineato che i limiti definiti nell'Allegato 5 alla Parte III del TUA possono essere modificati sia come concentrazione che come portate massime ammissibili, fermo restando che non potranno mai essere imposti dei limiti meno restrittivi di quelli dati dal decreto. È inoltre importante sottolineare come il rispetto dei limiti di emissione non possa essere conseguito per mezzo di diluizione né con acque prelevate allo scopo né con acque di raffreddamento o di lavaggio.

Nel caso in oggetto l'ente locale di riferimento è Acque del Chiampo s.p.a., società che si occupa in modo centralizzato dei servizi di acquedotto, fognature, depurazione e smaltimento dei fanghi in discarica. In Tabella 2.1 si riporta un confronto tra i valori-limite associati ad alcuni parametri di interesse per lo svolgimento di questa tesi così come imposti dal TUA e dal regolamento di fognatura di Acque del Chiampo s.p.a..

Tabella 2.1 Confronto tra alcuni valori-limiti imposti dal D.Leg. 152/06 e dal regolamento di fognatura di Acque del Chiampo s.p.a.

Parametro	u.d.m.	Reg. di fognatura		D.Leg.152/06	
		Rete fognaria	Rete fognaria	Rete fognaria	Acque superficiali
pH		5,5 - 9,5	5,5 - 9,5	5,5 - 9,5	5,5 - 9,5
colore		-	non percettibili con diluizione 1:40	non percettibili con diluizione 1:20	non percettibili con diluizione 1:20
odore		-	non deve essere causa di molestie	non deve essere causa di molestie	non deve essere causa di molestie
BOD ₅	mg/l	250	250	250	40
COD	mg/l	500	500	500	160
Cloruri come Cl ⁻	mg/l	1200	1200 ⁽¹⁾	1200 ⁽¹⁾	1000 ⁽¹⁾
Solfati come SO ₄ ²⁻	mg/l	1000	1000 ⁽¹⁾	1000 ⁽¹⁾	1200 ⁽¹⁾
Fluoruri come F ⁻	mg/l	12	12	12	6
Idrocarburi totali	mg/l	10	10	10	5
Solventi organici aromatici	mg/l	0,4	0,4	0,4	0,2
Solventi clorurati	mg/l	1	2	2	1

⁽¹⁾ Tali limiti non valgono per lo scarico in mare, in tal senso le zone di foce sono equiparate alle acque marine costiere, purché almeno sulla metà di una qualsiasi sezione a valle dello scarico non vengono disturbate le naturali variazioni della concentrazione di solfati o di cloruri.

2.3 REGIME SANZIONATORIO

Al mancato rispetto dei valori-limite previsti dal TUA, oppure dei diversi valori stabiliti dalla ragione o dall'autorità competente, è prevista l'applicazione di sanzioni amministrative da un minimo di tremila ad un massimo di trentamila euro. Nel caso in cui il fuori limite riguardi uno degli inquinanti elencati nelle Tabella 3/A e 5 dell'Allegato 5 alla Parte III del TUA la pena è l'arresto da un minimo di 3 ad un massimo di 36 mesi.

Nel caso specifico dell'autorità d'ambito territoriale "Valle del Chiampo" (Acque del Chiampo s.p.a.) il regolamento di fognatura prevede la sospensione dell'autorizzazione per le seguenti motivazioni :

- Guasti non segnalati o non riparati;
- Inosservanza delle norme di sicurezza presso le apparecchiature fiscali;
- Superamento limiti allo scarico di parametri pericolosi (quali ad esempio metalli pesanti, solventi clorurati, solventi organici aromatici, idrocarburi totali).

In relazione a quest'ultimo punto è prevista inoltre una sanzione amministrativa fino a diecimila euro. Più in generale è prevista per ogni parametro rilevato come fuori limite una maggiorazione tariffaria M_T così calcolata :

$$M_T[\text{€}] = 0,10 \cdot \left(\frac{c_{mis}}{c_{lim}} \cdot 100 \right) \cdot \dot{q}_{max,aut} \quad (2.1)$$

dove per c_{mis} e c_{lim} si intendono rispettivamente la concentrazione rilevata e quella limite e per $\dot{q}_{max,aut}$ la portata massima giornaliera autorizzata. Solo nel caso dei parametri cloruri e solfati la tariffa applicata è pari al doppio.

Capitolo 3

Impianto pilota

In questo capitolo vengono descritte le caratteristiche principali dell'impianto pilota utilizzato per le prove sperimentali. Vengono inoltre riportati i risultati ottenuti durante la fase di caratterizzazione delle membrane fornite assieme all'impianto.

3.1 GENERALITÀ DELL'IMPIANTO PILOTA

L'impianto pilota utilizzato è stato fornito da *Me.Te.* ed è raffigurato in Figura 3.1.



Figura 3.1 *Impianto pilota multi-purpose a membrane fornito da Me.Te.*

Si tratta di un impianto multi-purpose montato su skid adatto a sperimentare tutti i principali processi di filtrazione tangenziale su membrane a gradiente di pressione. L'impianto è realizzato in acciaio AISI316 ed è adatto ad essere installato in zona classificata (Atex Zona II 2G), pertanto può essere impiegato sia per il trattamento delle acque reflue che per applicazioni di processo che coinvolgono solventi organici e quindi infiammabili. L'impianto 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 10 litri, il quale è servito da una pompa di circolazione munita di valvola di by-pass. Agendo su quest'ultima è possibile regolare la portata di alimentazione alla sezione di filtrazione che viene letta grazie ad un misuratore di portata a galleggiante posto in mandata alla pompa di circolazione. Quest'ultima può essere utilizzata anche per pressurizzare l'impianto qualora si desideri operare con pressioni transmembrana inferiori ai 10 bar. In alternativa è possibile pressurizzare l'impianto servendosi di azoto da bombola previa riduzione alla pressione desiderata. La regolazione della pressione è fatta tramite una valvola a spillo posta sulla sommità del serbatoio grazie alla quale è possibile portare l'impianto fino alla massima pressione ammissibile di 60 bar. L'impianto è protetto da una valvola di sicurezza per la sovrappressione che è tarata a 69 bar. La sezione di filtrazione è il cuore vero e proprio dell'impianto. Quest'ultima è realizzata in modo tale da permettere l'alloggiamento tanto di membrane ceramiche di tipo tubolare quanto di membrane polimeriche a spirale avvolta. Entrambe le configurazioni prevedono la possibilità di installare una coppia di manometri per misurare le perdite di carico attraverso i moduli, all'uscita dei quali è posta la sezione di termoregolazione. Essa è dotata di un piccolo scambiatore a fascio tubiero raffreddato ad acqua con il quale è possibile, agendo su di una valvola manuale, mantenere la temperatura della soluzione al valore desiderato. Il range di temperature consigliato per l'utilizzo è tra i 5 ed i 90°C. Una valvola di laminazione a spillo collega infine l'uscita lato processo dello scambiatore con la sommità del serbatoio di alimentazione. Agendo su quest'ultima valvola è possibile regolare la pressione nei moduli qualora non si utilizzi l'azoto da bombola. Tutti gli accoppiamenti tra le diverse parti e sezioni dell'impianto sono realizzate con *O-rings* in teflon e clamp ad alta resistenza secondo gli standard dell'industria alimentare e farmaceutica; tutte le parti dell'impianto sono dunque facilmente accessibili per la pulizia.

A seconda del tipo di configurazione della sezione di filtrazione (membrane ceramiche o polimeriche a singola o a doppia membrana) il volume morto dell'impianto varia tra i 200 ed i 900 ml. Va sottolineato che volumi morti di questo genere possono in alcuni casi diventare uno svantaggio. Nel caso in cui si voglia valutare l'applicabilità di un processo a membrana all'interno dello scale-up di processo i volumi a disposizione saranno tipicamente piccoli, dalle centinaia di ml a pochi litri. Nel caso in cui si voglia invece ottimizzare un processo industriale esistente la possibilità di operare con

campioni “significativi” è certamente un vantaggio, dal momento che si avrà a che fare con soluzioni eterogenee che mal si prestano ad essere rappresentate da campioni di piccola scala (decine di ml) adatti ad un impianto da laboratorio (bench-plant). Questa seconda condizione è il caso di questa tesi.

3.2 MODULI A MEMBRANE

La sezione di filtrazione è intercambiabile e può essere equipaggiata con diverse tipologie di membrane. In Figura 3.2a è rappresentato lo schema della sezione di filtrazione equipaggiata con membrane ceramiche di tipo tubolare. Questa configurazione permette di installare fino ad un massimo di due membrane in altrettanti moduli collegati in serie tra di loro. Ciascun modulo è dotato di una propria connessione per la raccolta del permeato, il che permette di testare due membrane simultaneamente. I moduli sono realizzati per ospitare membrane tubolari a singolo foro con diametro interno da 1/6” e una lunghezza complessiva di 500 mm, cui corrisponde un’area utile per la permeazione di circa 93 cm².

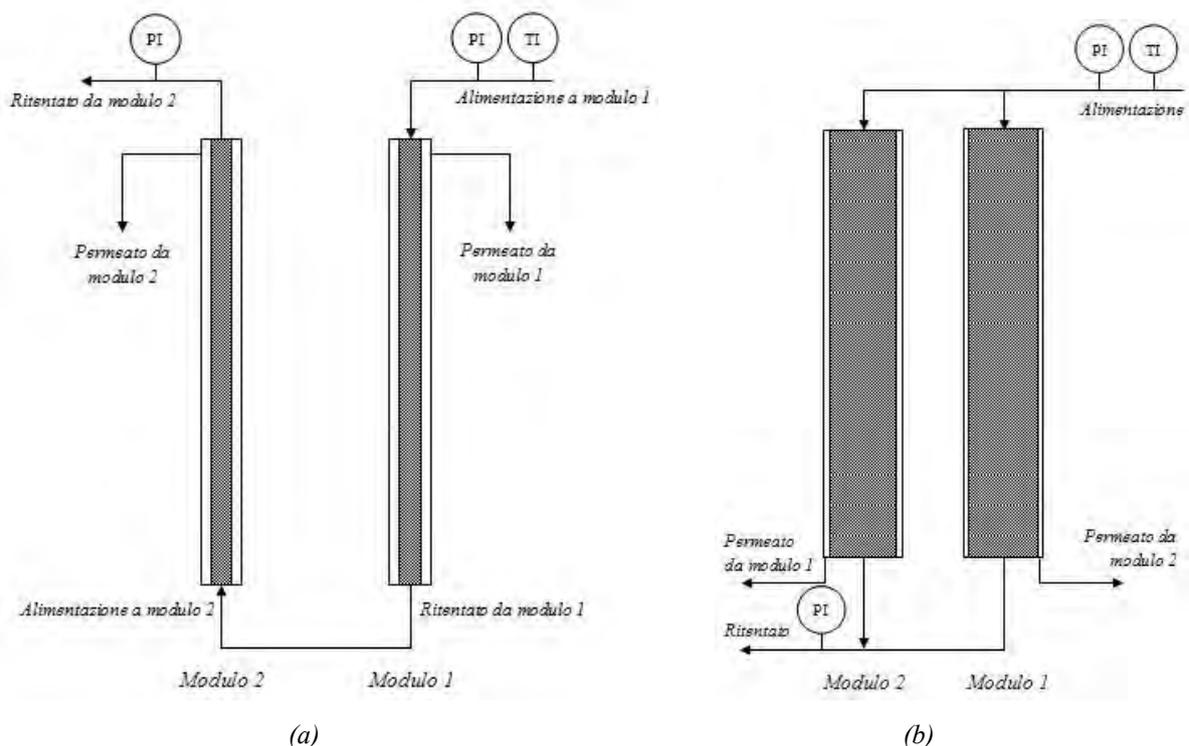


Figura 3.2 Sezione di filtrazione equipaggiata con membrane ceramiche di tipo tubolare (a) e con membrane polimeriche a spirale avvolta (b).

In Figura 3.2b è riportata la seconda configurazione possibile per l’impianto, ovvero quella che permette l’installazione di membrane polimeriche a spirale avvolta. Anche in questa configurazione è

possibile installare fino a due membrane per volta in altrettanti moduli che sono tuttavia connessi tra di loro in parallelo a causa delle maggiori perdite di carico. Ciascun modulo è dotato di un proprio punto di raccolta del permeato ed è stato progettato per ospitare membrane a spirale avvolta 1812. La sigla 1812 è riferita all'area disponibile per la filtrazione, che è pari a 18 x 12 pollici, ovvero 216 pollici quadrati pari a circa 0,140 m².

3.3 CARATTERIZZAZIONE DELLE MEMBRANE

Di fondamentale importanza è la determinazione delle caratteristiche “proprie” di una membrana ovvero delle caratteristiche di flusso e reiezione quando la membrana è nuova. Ad ogni sperimentazione infatti la membrana subisce delle modificazioni che possono essere reversibili o irreversibili e che ne compromettono le prestazioni. Ogni qualvolta ci si appresta ad effettuare una nuova sperimentazione è bene essere certi delle condizioni in cui versa la membrana. La caratterizzazione delle membrane viene in aiuto soprattutto quando si ha a che fare con fenomeni di sporcamento di tipo reversibile. In questi casi possono essere necessari diversi cicli di pulizia per riportare la membrana quanto più possibile vicino alle condizioni originali.

3.3.1 Caratterizzazione delle membrane per UF

Le condizioni che si possono incontrare nei processi di UF sono molto variegatae. Per questo motivo, a meno che non si disponga di elementi campione, è difficile eseguire dei test che non siano di carattere più che generale. Un test molto semplice, ma al contempo affidabile è quello di misurare la portata (o il flusso) di permeato attraverso la membrana utilizzando come solvente acqua purificata. Questo test è valido sia per le membrane ceramiche che per quelle polimeriche ed è stato eseguito per tutte le membrane rientranti in questa fascia di filtrazione. Nella Tabella 3.1 sono riportate le condizioni operative e le portate di permeato misurate per le diverse membrane.

Tabella 3.1 Risultati della caratterizzazione delle membrane per UF.

Tipo	Cut-off [kD]	P [bar]	T [°C]	q [ml/s]	J [m ³ h ⁻¹ m ²]
Ceramica - UF	5	2	20	1,25	0,484
Ceramica - UF	10	2	20	1,33	0,515
Polimerica - UF	0,5 – 1	2	20	1,41	0,036

3.3.2 Caratterizzazione delle membrane per NF e RO

La caratterizzazione delle membrane per la RO e la NF è basata sulla ritenzione di un sale che deve essere rispettivamente mono e bi-valente, pertanto nelle prove di caratterizzazione sono stati utilizzati cloruro di sodio e solfato di sodio. Oltre alla concentrazione iniziale delle soluzioni è necessario identificare tre condizioni di processo: la temperatura, la pressione e la conversione. La temperatura e la pressione sono direttamente misurabili per mezzo degli indicatori locali posti sull'impianto mentre per quanto riguarda la conversione è necessaria una misura indiretta. La portata di permeato è stata misurata come nel caso della caratterizzazione delle membrane di UF ed è stata messa a rapporto con la portata di alimentazione. Per quanto riguarda la determinazione della concentrazione del sale nel permeato sono state impiegate delle misure conduttimetriche. La conducibilità misurata è stata poi messa in relazione con la concentrazione determinando la conducibilità di soluzioni a concentrazione nota. Queste ultime sono riportate nella Tabella 3.2 per il cloruro ed il solfato di sodio in acqua a 20°C.

Tabella 3.2 Conducibilità a 20°C di soluzioni a concentrazione nota.

Cloruro di sodio		Solfato di sodio	
[ms/cm]	[mg/l]	[ms/cm]	[mg/l]
0,007	0,01	0,015	0,01
0,189	0,1	0,063	0,1
2,010	1	0,488	1
17,332	10	4,423	10

Le misure sperimentali riportate in Tabella 3.2 sono state interpolate ottenendo le seguenti espressioni :

$$c_{NaCl} = -0,0322 \cdot C^2 + 2,057 \cdot C - 0,0149 \quad (3.1)$$

$$c_{Na_2SO_4} = -0,0039 \cdot C^2 + 0,4796 \cdot C - 0,0125 \quad (3.2)$$

dove C è la conducibilità elettrica a 20°C espressa in mS/cm mentre le c_i sono le concentrazioni in mg/l. Nella Tabella 3.3 sono riportate le condizioni operative e le concentrazioni del permeato misurate per le diverse membrane.

Tabella 3.3 Risultati della caratterizzazione delle membrane per NF (solfato di sodio) e RO (cloruro di sodio).

Tipo	Cut-off [kD]	c_f [g/l]	P [bar]	T [°C]	S [% v/v]	C [μS/cm]	c_p [g/l]
Polimerica - NF	0,2- 0,3	2	10	20	5,6	14	0,019
Polimerica - RO	-	2	10	20	4,1	25	0,037

Nell'esecuzione di questa prova come anche nelle successive prove sperimentali, il costruttore consiglia di mantenere la portata di alimentazione prossima ai 150 litri/h. Nel caso delle membrane di UF non è possibile indagare circa l'effetto della polarizzazione per concentrazione dal momento che la soluzione utilizzata per la caratterizzazione è acqua pura.

Nel caso della membrana di RO si è invece tentato di quantificare l'entità del fenomeno, realizzando una prova che mettesse in luce la relazione tra qualità del permeato e portata di alimentazione. La prova è stata condotta alla pressione di 30 bar utilizzando una soluzione acquosa con 4 g/l di cloruro di sodio e misurando la conducibilità dell'alimentazione e del permeato per diverse portate di alimentazione. Le misure di conducibilità convertite in concentrazioni sono riportate nella Figura 3.5. Per evidenziare l'effetto di questo fenomeno i punti sperimentali sono stati confrontati con la previsione teorica ottenuta previa determinazione del coefficiente di permeabilità del cloruro di sodio in acqua, B_{NaCl} , nelle condizioni di alimentazione consigliate dal costruttore, ovvero 150 l/h.

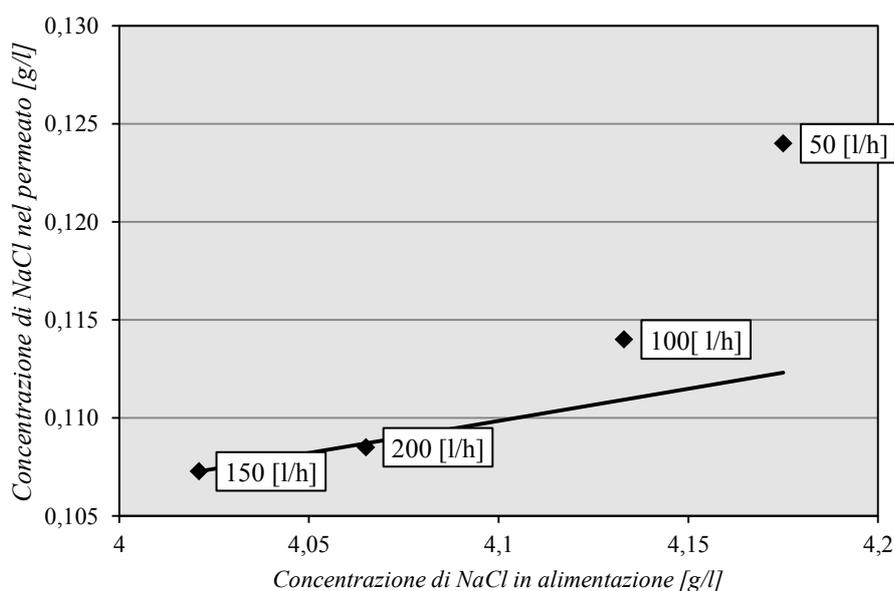


Figura 3.5 Punti sperimentali: concentrazione di alimentazione e permeato a diverse portate di alimentazione. Linea continua : previsione teorica centrata sulla misura sperimentale a 150 l/h.

Come si può notare osservando Figura 3.5 l'aver aumentato la portata di alimentazione da 150 a 200 l/h non ha comportato grossi cambiamenti: la concentrazione del permeato è infatti molto simile a quella attesa. Al diminuire della portata di alimentazione la concentrazione del permeato tende invece ad aumentare rispetto al valore teorico. L'aumento della concentrazione del cloruro di sodio nel permeato trova spiegazione grazie all'equazione 1.15; la riduzione della velocità tangenziale comporta una diminuzione del coefficiente di mass-transfer k che a sua volta comporta un aumento della concentrazione di parete $c_{m,NaCl}$. Sebbene sia evidente l'effetto della polarizzazione per concentrazione, la conseguenza sulla qualità del permeato è piuttosto blanda nell'intorno delle condizioni di processo consigliate dal costruttore. Allontanandosi da queste condizioni, ovvero riducendo di molto la portata di alimentazione, la concentrazione del permeato arriva a scostarsi di oltre il 10% rispetto a quella teorica. È evidente che in queste condizioni il fenomeno della polarizzazione per concentrazione non è trascurabile, tuttavia operando con un design ottimale è ragionevole trascurarlo. Sulla base di questa evidenza sperimentale il fenomeno in oggetto non verrà preso in considerazione nel modello per l'osmosi inversa.

3.4 TECNICHE ANALITICHE

Di seguito verranno brevemente richiamate le tecniche analitiche impiegate. Per la determinazione della concentrazione dei sali nelle soluzioni acquose sono state utilizzate due tecniche analitiche. La prima è la cromatografia a scambio ionico (IC) che, basandosi sulle diverse attrazioni tra ioni di cariche opposte, è in grado di separare le componenti di una miscela. Nel caso della determinazione degli anioni in una soluzione è bene tenere in considerazione che per avere la garanzia di una risposta lineare non è consigliabile superare la concentrazione di 10.000 ppm. Nel caso in cui il campione presenti una concentrazione maggiore è necessario diluirlo con acqua distillata. Lo strumento impiegato è il modello ICS-2100 della Dionex. La seconda tecnica analitica è la misura di conducibilità, che è stata impiegata per misurazioni più rapide. Dal momento che la conducibilità di un liquido dipende da tutto quello che vi è disciolto questa tecnica è stata utilizzata solamente per la caratterizzazione delle membrane, quando i componenti della soluzione erano noti. Lo strumento impiegato è il conduttimetro portatile della *Mettler Toledo*. Per la determinazione delle sostanze organiche volatili, dal momento che l'identità dei composti era nota, si è fatto ricorso alla gascromatografia (GC). Lo strumento utilizzato è il modello 6850 di *Agilent Technologies* corredato di auto-campionatore. Per la determinazione delle quantità ponderali delle varie sostanze è stato creato un metodo dedicato che è stato poi calibrato utilizzando uno standard esterno. Per la determinazione

del tenore di acqua è stato impiegato il titolatore volumetrico basato sul metodo di Karl Fischer modello 703-Titrino della *Metrohm*. La determinazione del residuo all'evaporazione è stata eseguita utilizzando un evaporatore rotante. Infine per la determinazione dei metalli è stata impiegata la spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente ICP/MS, impiegando lo strumento 7700x di *Agilent Technologies*.

Capitolo 4

Scopo della tesi

In questo capitolo sono introdotte le tematiche affrontate in questa tesi tracciandone i contorni generali e mettendo in luce le motivazioni che le hanno rese dei casi di interesse. Nei primi due casi viene approfondita la possibilità di impiegare le membrane per trattare diversi tipi di reflui mentre nel terzo sono state prese in considerazione problematiche legate ad un processo di sintesi.

4.1 TRATTAMENTO DI ACQUE SALINE

L'impianto di trattamento delle acque reflue installato presso F.I.S., cui ci si riferirà nel seguito con il termine *Biologico*, viene alimentato con reflui compatibili con il trattamento di ossidazione biologica ed il suo scarico è collettato con la rete fognaria. Quest'ultima confluisce all'impianto di depurazione consortile di *Acque del Chiampo* situato nel comune di Montecchio. La portata giornaliera scaricata da F.I.S. varia tra i 1.500 ed i 2.000 m³/gg in funzione delle campagne produttive in corso e delle precipitazioni, a fronte di una portata massima autorizzata pari a 2.500 m³/gg. Le quantità scaricate da F.I.S. sono tali da incidere in modo importante sulla portata media giornaliera in entrata all'impianto di depurazione consortile. Questa condizione fa sì che anche piccole oscillazioni sulla qualità dello scarico abbiano una grossa ripercussione sul trattamento a valle, in particolar modo per quanto concerne il parametro di legge relativo ai *cloruri*. Al momento dello svolgimento del presente lavoro il regolamento di fognatura, in accordo con il TUA, impone a F.I.S. di non superare il limite di 1.200 mg/l di cloruri anche se in via formale le viene richiesto di mantenere lo scarico al di sotto dei 600 mg/l. Quella che oggi si presenta come una richiesta rischia di diventare obbligo a causa dell'istanza inoltrata alla *Regione Veneto* dal gestore dell'impianto consortile di abbassare il limite allo scarico imposto a F.I.S. a 600 mg/l. L'adozione di un limite più restrittivo metterebbe F.I.S. nelle condizioni di avvicinarsi molto al valore di soglia, e a volte di superarlo. A titolo di esempio è riportato in Figura 4.1 l'andamento della concentrazione di cloruri allo scarico rilevati durante il mese di ottobre 2013 e limitato ai giorni lavorativi dal lunedì al venerdì.

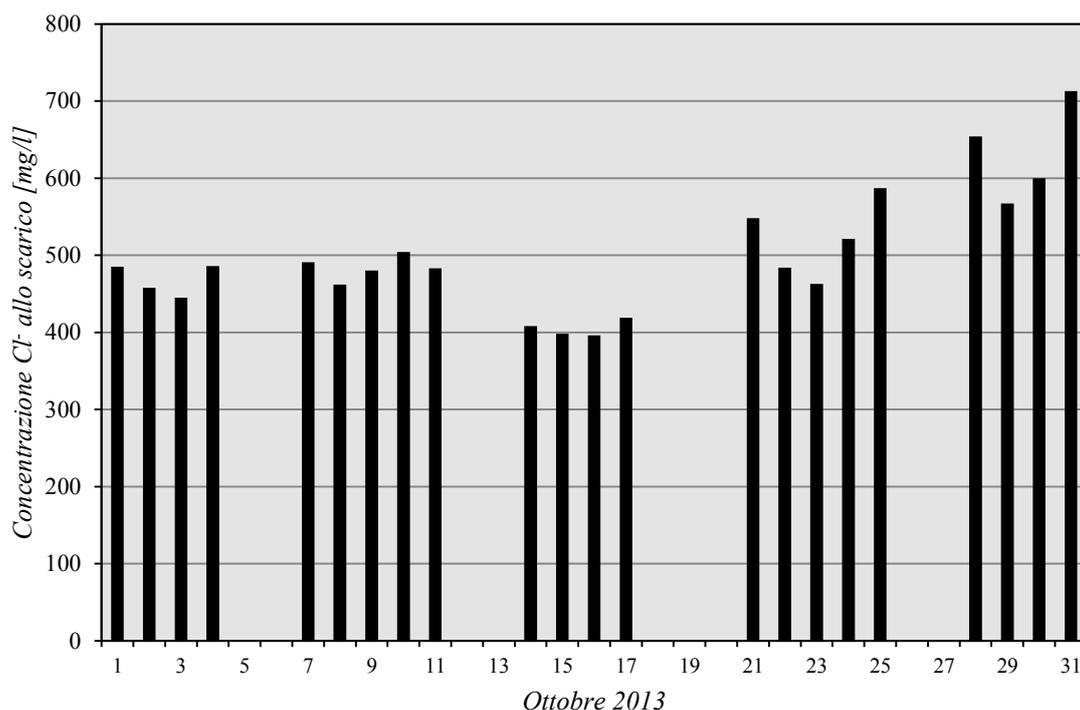


Figura 4.1 *Andamento della concentrazione dei cloruri misurata allo scarico dell'impianto di trattamento biologico delle acque reflue di F.I.S.*

Come si può osservare la media è di poco superiore ai 500 mg/l con dei picchi localizzati a fine ottobre che arrivano a superare i 700 mg/l. Se nelle sopracitate occasioni il limite allo scarico fosse stato effettivamente dimezzato rispetto a quello attuale, F.I.S. avrebbe dovuto corrispondere al gestire una maggiorazione sul costo di depurazione, calcolabile tramite l'equazione 2.1, ammontante a quasi 14.000 € e sarebbe stata passibile di sospensione dell'autorizzazione allo scarico. Visti i presupposti appare sensato lo sforzo di ricerca di una soluzione per controllare o limitare l'afflusso di cloruri all'impianto biologico.

4.2 TRATTAMENTO DI ACQUE ESAUSTE E DI PROCESSO

Accanto al problema potenziale dei cloruri ce n'è uno di carattere sostanziale e particolarmente avvertito dall'azienda legato allo smaltimento dei *reflui salini*. All'interno dello stabilimento è infatti installato un inceneritore che viene impiegato sia come termocombustore degli sfiati di processo che come termodistruttore di rifiuti, sia solidi che liquidi. Com'è noto nell'industria chimica fine le specialità vengono prodotte in piccoli volumi utilizzando impianti multifunzionali di tipo batch che nell'arco di un anno possono essere impiegati per la produzione di svariate tipologie di prodotti. Al contrario dei processi continui, tipici dei prodotti di larga scala, i livelli di efficienza ottenibili con

operazioni di tipo batch sono generalmente piuttosto modesti, sia dal punto di vista energetico che da quello dei sottoprodotti. Nella produzione di specialità farmaceutiche l'attenzione è infatti interamente rivolta al prodotto principale e tutti i sottoprodotti sono di fatto dei reflui. All'interno di F.I.S. i reflui liquidi vengono suddivisi e raccolti separatamente in quattro categorie. I *reflui clorurati* sono caratterizzati dalla presenza di alogeni in forma organica e vengono raccolti separatamente per ragioni normative, mentre i *reflui acidi* sono invece raccolti separatamente per ragioni tecniche. Oltre a queste due categorie, che rappresentano la parte minoritaria, i reflui vengono distinti in base al tenore di acqua. I cosiddetti *reflui solventi* hanno un contenuto di acqua inferiore al 10% in peso e, trattandosi principalmente di solventi organici, vengono impiegati a sostegno della combustione. Grazie ad essi è possibile risparmiare sui costi del metano necessario a termo-distruggere i *reflui salini*, la cui produzione supera tuttavia la capacità dell'inceneritore. Nel corso dell'anno 2013 sono infatti state prodotte circa 23.000 tonnellate di reflui salini, delle quali solamente il 50% è stato smaltito internamente. Per la parte eccedente F.I.S. è costretta a rivolgersi a ditte terze, le quali ritirano i reflui al costo medio di 190 €/ton, onere che viene di norma attribuito a tutti i reflui salini. Viste le problematiche logistiche e gli alti costi legati allo smaltimento dei reflui salini è stato posto l'obiettivo di verificare la fattibilità tecnica di un trattamento con membrane fatto al fine di deviare alcune fasi acquose esauste dall'inceneritore al trattamento biologico.

4.3 RECUPERO DI CATALIZZATORI ESAUSTI

Nonostante il tema principale di questa tesi fosse il trattamento dei reflui, è stata presa in considerazione anche la possibilità di applicare la tecnologia a membrane ai processi veri e propri. Il tipico processo di produzione di un intermedio farmaceutico richiede infatti che a valle delle reazioni vi sia uno step di separazione, fatto con lo scopo di recuperare il prodotto dalle acque madri di sintesi. Questi processi di separazione prevedono quasi esclusivamente l'impiego di tecniche di filtrazione dead-end in cui il mezzo filtrante vero e proprio è il cake che si deposita su di uno strato di supporto i cui pori hanno dimensioni variabili tra i 10 e 10^{-1} μm . L'inconveniente principale di questa operazione unitaria è la mancanza di selettività. Oltre all'isolamento sono dunque necessari diversi step di purificazione che possono essere ottenuti con diverse modalità e che per loro natura sono in genere molto laboriose e dispendiose. L'impiego di membrane all'interno dell'industria farmaceutica è una novità degli ultimi decenni. Il primo processo ad essere impiegato è stata la RO fatta allo scopo di separare microscoluti, per esempio sali inorganici, dal prodotto principale. Più di recente sono stati sviluppati processi basati sull'impiego di membrane di NF in grado di separare macromolecole sulla

base del loro peso molecolare, anche con differenze di poche centinaia di Da. Il terzo caso di studio prende in considerazione la possibilità di applicare la NF al fine di recuperare un catalizzatore esausto dalla miscela di reazione. Il processo di sintesi preso in considerazione, del quale non può essere citato il nome per ragioni di segretezza industriale, viene prodotto in centinaia di tonnellate l'anno solamente nello stabilimento di F.I.S.. La produzione dell'intermedio, *INT*, prevede tra i vari step una reazione in fase liquida che richiede l'impiego di un catalizzatore e di un legante, che verranno denominati rispettivamente *CAT* e *LIG*. Il catalizzatore è una macromolecola metallorganica del peso molecolare di 493 g/mol che contiene al suo interno due atomi di rodio, metallo di transizione raro e come tale è molto costoso. Anche il legante è una macromolecola metallorganica che però contiene al suo interno un atomo di ferro ed ha un peso molecolare pari a 542 g/mol. Durante la reazione catalizzatore e legante sono chimicamente legati a formare un complesso catalitico il cui peso molecolare è pari a 1035 g/mol. Al termine della reazione è necessario rimuovere il complesso *CAT-LIG* prima di passare all'isolamento dell'intermedio che ha un peso molecolare di 407 g/mol.

La rimozione del complesso catalitico è ottenuta tramite l'aggiunta di un carbone attivo il quale lo adsorbe quasi esclusivamente. La soluzione viene quindi filtrata ed il carbone esausto, dopo essere stato condizionato in modo da risultare idoneo al trasporto su strada, viene avviato al recupero del catalizzatore, presso una ditta specializzata. Il carbone esausto viene termodistrutto ed i metalli preziosi vengono poi recuperati dalle ceneri di combustione e rivenduti a F.I.S.. L'impiego di un carbone attivo è un processo di per sé laborioso e la metodologia di recupero è altresì poco economica in quanto fa sì che il catalizzatore ed il legante debbano essere prodotti ex-novo. A questo si aggiunge il fatto che la resa di recupero non è eccelsa. Dato che l'intermedio ed il complesso catalitico differiscono considerevolmente quanto a peso molecolare si è tentato di sfruttare questa condizione per separare i due composti tramite membrane polimeriche di ultra e di nano-filtrazione.

Capitolo 5

Parte sperimentale

In questo capitolo verranno discussi i tre casi di studio sui quali è stata sviluppata la parte sperimentale.

5.1 TRATTAMENTO DI ACQUE SALINE

Tra le tecnologie per la desalinizzazione oggi disponibili sul mercato la meno costosa, nonché la più diffusa, è certamente l'osmosi inversa (RO). Prima di concentrare l'attenzione sul processo in sé, è fondamentale avere una visione completa dei flussi in gioco.

5.1.1 Fonti di alogenuri

Come è schematizzato in Figura 5.1 la presenza di alogenuri, in particolare cloruri, nelle acque di scarico del biologico è riconducibile sostanzialmente a tre fonti principali: gli sfiati delle apparecchiature contenenti clorurati (AGC) i *reflui salini* cioè i reflui a matrice acquosa, non acidi e non direttamente compatibili con il trattamento di ossidazione biologica ed i *reflui BIO* ovvero i reflui a matrice acquosa direttamente compatibili con il trattamento di ossidazione biologica.

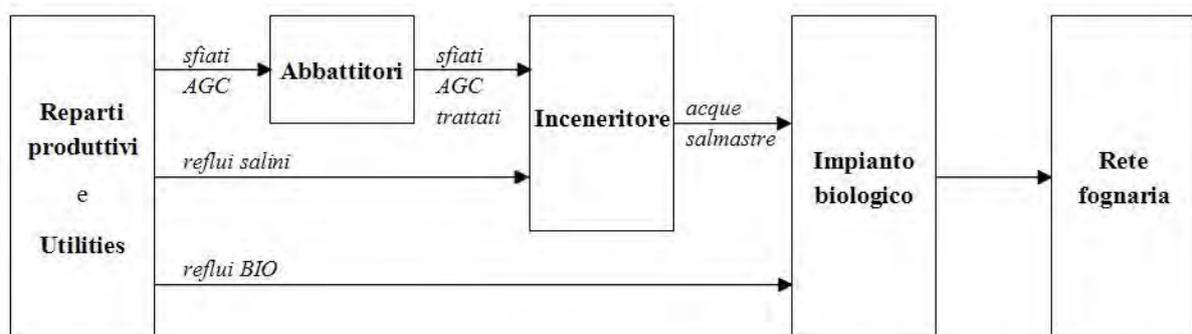


Figura 5.1 Schema a blocchi delle principali fonti di alogenuri organici e inorganici.

A monte di queste fonti si trovano quei processi di sintesi che generano cloruri come sottoprodotti (i.e. cloruro di sodio) oppure processi che impiegano all'interno del loro ciclo produttivo solventi alogenati come il *di-cloro metano* che trova oggi ancora un largo impiego nell'industria farmaceutica. Tipicamente i reflui BIO sono caratterizzati dalla presenza di alogeni in forma inorganica, cosa che li rende compatibili con il trattamento biologico anche se con resa di abbattimento praticamente nulla. Anche quando gli alogeni sono in forma organica l'efficienza dell'ossidazione biologica è praticamente nulla ed è necessario dunque termo-distuggere tali composti per rientrare nei limiti di scarico. Quest'ultimo caso si applica agli sfiati AGC composti principalmente da composti organici clorurati volatili che vengono pretrattati per abbassare la portata specifica di cloro alimentata all'inceneritore. I reflui salini infine sono caratterizzati dalla presenza simultanea di alogenuri organici e inorganici e anche per questa categoria di reflui è necessario ricorrere ad un'ossidazione termica. A seguito del processo di combustione gli alogenuri organici formano acidi alogenidrici mentre i sali alogenati sono raccolti dall'elettrofiltro ed in parte come residuo solido della camera di combustione. I fumi prodotti dalla combustione contengono acido cloridrico e fluoridrico e vengono convogliati ad una torre di lavaggio (IA59) dove sono lavati con una soluzione di acqua e soda, ottenendo così la formazione dei relativi sali inorganici. Le acque di lavaggio devono essere spurgate in continuo onde evitare l'accumulo di detti sali, e lo spurgo è conferito al trattamento biologico previa rimozione dei fluoruri, operazione necessaria al fine di ottemperare ai limiti di legge. Sulla base di quanto detto finora appare centrale il contributo dato dall'inceneritore nei cloruri scaricati. In Figura 5.2 è riportato lo schema dei flussi in uscita dall'inceneritore.

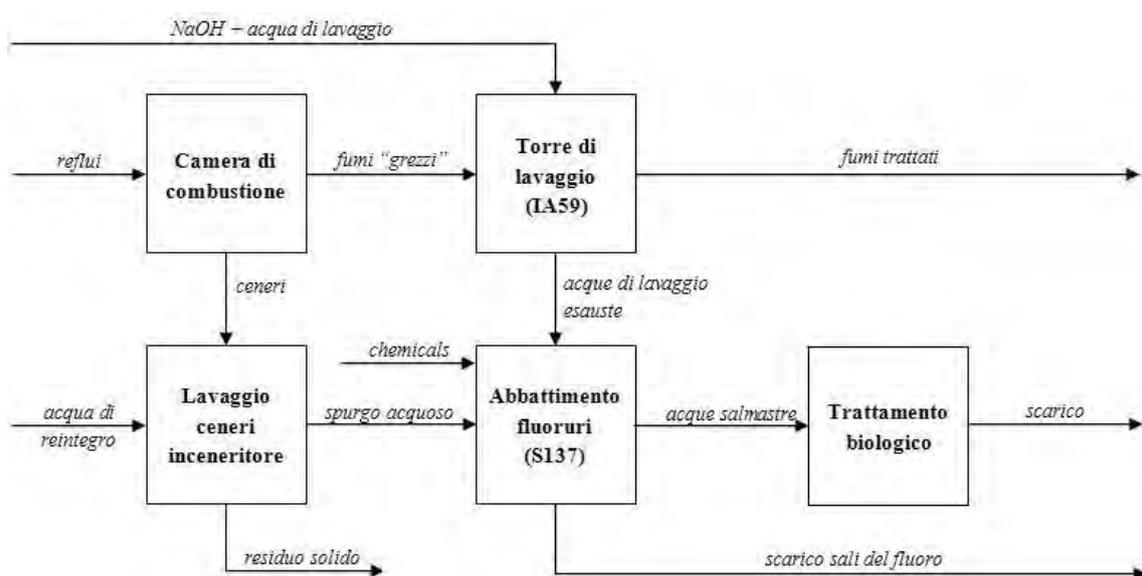


Figura 5.2 Schema a blocchi dei flussi di alogenuri organici e inorganici in ingresso e in uscita dall'inceneritore di F.I.S.

Dalle analisi quotidiane dei cloruri e fluoruri riportate in Tabella 5.1 è possibile calcolare un valore medio mensile della concentrazione dei sali nelle correnti in ingresso e in uscita dal trattamento per l'abbattimento dei fluoruri. Nota la portata media di acque salmastre alimentata al trattamento biologico da S137, pari a 100 m³/gg, e utilizzando le concentrazioni medie mensili risulta che circa il 60% del totale proviene dalla torre di lavaggio (IA59). Dal confronto delle portate ponderali di cloruri si può stimare che il 77% dei cloruri alimentati al biologico proviene dalla torre di lavaggio.

Tabella 5.1 Misurazioni della concentrazione degli anioni durante il mese di ottobre. Le concentrazioni sono espresse in mg/l.

DATA	Torre di lavaggio (IA59)			Lavaggio ceneri inceneritore			Abbattimento fluoruri (S137)		
	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁻
31-ott	1356	11187	1773	18,1	4044	4925	10,8	11156	1071
30-ott	962	19507	1902	11,0	2861	3211	12,7	14148	1510
29-ott	1262	6613	2032	17,8	3370	4020	13,4	7842	946
28-ott	1286	6665	760	26,1	2441	2489	34,6	2437	356
25-ott	1472	11117	2368	11,2	2690	3405	16,7	9664	1915
24-ott	1759	11023	2287	30,3	3001	3565	317	11909	2097
23-ott	2111	8957	1605	18,6	4988	5925	24,4	5763	1136
22-ott	2066	6788	886	23,4	7251	6799	59,0	6867	1372
21-ott	956	4080	450	14,0	2819	3822	10,3	4284	559
17-ott	1174	12494	3331	16,7	4605	5415	9,9	7499	2174
16-ott	1213	9489	2216	17,9	4054	5179	10,8	6889	1808
15-ott	1133	5597	947	15,3	5155	6733	9,1	4385	1040
14-ott	1103	6218	1276	14,7	3803	5108	8,8	3210	719
11-ott	1352	9439	1704	16,1	3923	4220	9,7	8685	1749
10-ott	1209	10637	1927	14,4	5985	5781	13,9	7147	1335
09-ott	1162	8254	1474	13,2	4154	5091	16,0	7138	1293
08-ott	1160	9224	1283	12,7	4742	5212	12,0	5950	1018
07-ott	1255	2926	513	10,1	1387	2389	10,1	1937	440
04-ott	930	9142	1824	12,8	2882	4216	9,4	7098	-
03-ott	1105	7906	1411	14,1	3692	4447	9,4	6519	1377
02-ott	1086	6365	1186	13,6	4366	4778	9,6	2907	667
01-ott	1305	2518	-	13,0	6662	5811	8,7	1957	-
Media	1292	8461	1579	16,1	4040	4661	28,9	6609	1229

È necessario inoltre confrontare il flusso di cloruri nello scarico del trattamento biologico con quello legato alle acque salmastre provenienti dallo stadio di abbattimento dei fluoruri (S137). Note le concentrazioni medie giornaliere di cloruro di sodio e le portate volumetriche medie giornaliere da S137 e sullo scarico, pari rispettivamente a 100 e 1.500 m³/gg, è possibile calcolare le portate

ponderali medie di cloruri. Analizzando l'andamento di queste ultime, riportato in Figura 5.3, è possibile osservare che la portata di cloruri da S137 è molto variabile e che tende ad aumentare durante i giorni lavorativi. Di contro la portata di cloruri nello scarico è molto più costante anche se presenta della variabilità legata alle variazioni di concentrazione di cloruri in ingresso.

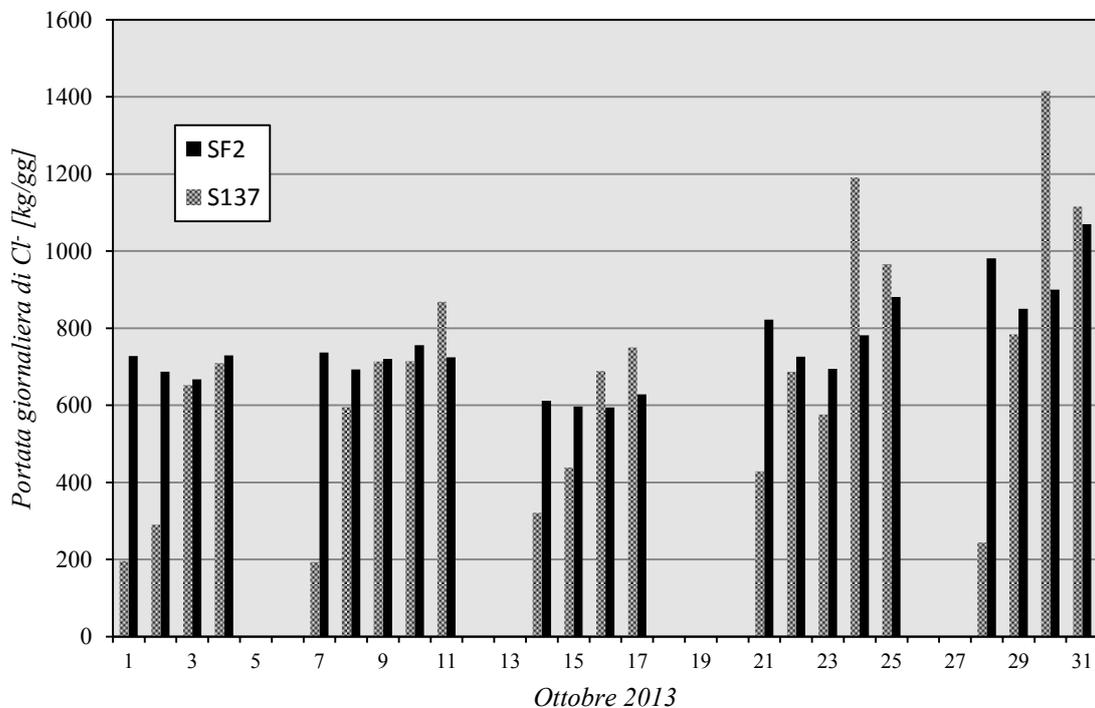


Figura 5.3 Andamento della portata ponderale giornaliera di cloruri in uscita da S137 e sullo scarico.

Per ottenere un'indicazione del contributo di cloruri da S137 sullo scarico finale occorre dunque estendere il confronto a tutto il mese di ottobre, sommando tutti i contributi giornalieri e mettendoli a rapporto. Il risultato ottenuto è molto interessante ed indica che l'87% in peso dei cloruri scaricati nella rete fognaria transita per il trattamento di abbattimento dei fluoruri. Dal momento che l'obiettivo non è quello di eliminare radicalmente i cloruri, bensì quello di limitarne e controllarne l'afflusso allo scarico riducendo al minimo il costo del trattamento, la torre di lavaggio (IA59) è il punto ideale su cui focalizzare l'attenzione. Le acque salmastre provenienti dalla torre di lavaggio contribuiscono infatti per il 67% sul totale dei cloruri in uscita dallo stabilimento. A supporto di questa scelta va inoltre considerato che, a causa dei reagenti chimici utilizzati per l'abbattimento dei fluoruri, il trattamento delle acque salmastre da S137 richiederebbe un pretrattamento.

5.1.2 Determinazioni sperimentali

Al fine di quantificare costi e risultati derivanti dall'applicazione dell'osmosi inversa è conveniente adottare un modello matematico e per svilupparlo è necessario determinare sperimentalmente i coefficienti di permeazione del solvente A_w e degli n soluti presenti in soluzione B_i . Il procedimento sperimentale adottato per determinare i coefficienti di permeabilità prevede l'impiego dell'impianto pilota descritto. Per prima cosa è stato preso in considerazione il coefficiente di permeazione del solvente A_w . Per la determinazione di quest'ultimo è stata utilizzata acqua demineralizzata mantenuta alla temperatura di 20°C . L'impianto pilota è stato equipaggiato con una membrana polimerica per l'osmosi inversa modello Filmtec RO-440 della DOW. La portata di alimentazione al modulo è stata mantenuta costante a circa 150 litri/ora mentre la pressione è stata regolata pressurizzando il vessel con azoto da bombola. Per verificare la linearità del coefficiente di permeazione del solvente sono state eseguite misurazioni della portata di permeato a tre diverse pressioni operative. La portata di permeato \dot{q}_p è stata misurata con un cilindro graduato ripetendo più volte la stessa misurazione al fine di minimizzare gli errori. I risultati sperimentali ottenuti sono riportati in Tabella 5.2.

Tabella 5.2 Valori sperimentali per la determinazione del coefficiente di permeabilità del solvente.

P [bar]	T [°C]	\dot{q}_p [ml/s]
10	20	2,28
20	20	4,83
30	20	6,54

In Figura 5.4 sono riportati in forma grafica i risultati di Tabella 5.2, e come atteso i punti sperimentali tendono ad allinearsi lungo una retta. Sulla base di quest'ultima è stato calcolato il coefficiente di permeabilità del solvente A_w come :

$$A_{w,20^\circ\text{C}} = m_{retta} \cdot \frac{1}{A_m} = 1,62 \cdot 10^{-6} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{s m}^2 \text{ bar}} \right]$$

dove m_{retta} è la pendenza della retta ed A_m la superficie della membrana. Il valore calcolato per il coefficiente di permeazione del solvente rientra nel range di valori tipici (si veda il Paragrafo 1.3.3).

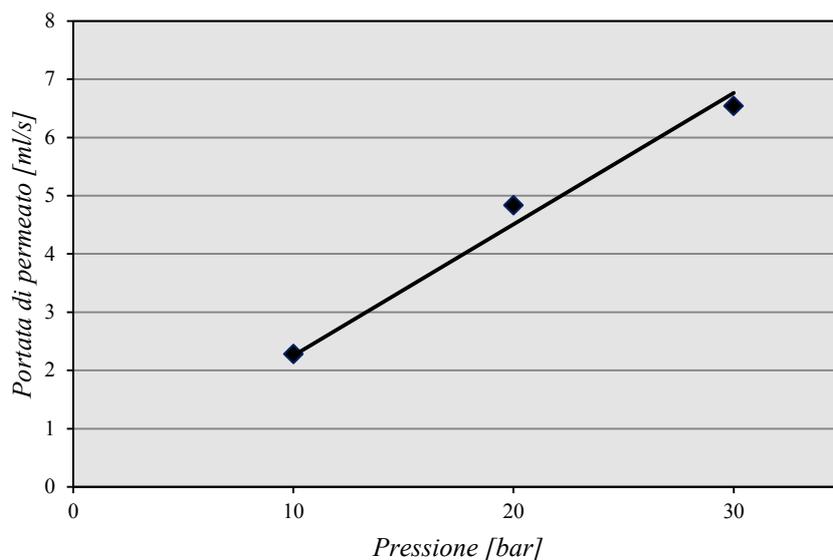


Figura 5.4 Rappresentazione grafica dei risultati presentati nella Tabella 5.2.

I risultati ottenuti sono considerati funzionali allo scopo prefisso: ottenere un modello di una membrana per osmosi inversa con il quale effettuare delle considerazioni principalmente di tipo economico.

Per la determinazione dei coefficienti di permeazione dei soluti si è proceduto in modo analogo, utilizzando la soluzione salmastra della torre di lavaggio. Dal momento che l'impianto è predisposto per funzionare in modo batch e che la conversione del modulo è molto contenuta è ragionevole assumere che la concentrazione dell'alimentazione e quella del ritentato siano uguali. In Figura 5.5 è raffigurato uno schema a blocchi dell'impianto pilota. Pertanto, prelevando simultaneamente un campione dell'alimentazione ed uno del permeato è possibile ottenere con buona approssimazione il valore della differenza di concentrazione tra i due lati della membrana.

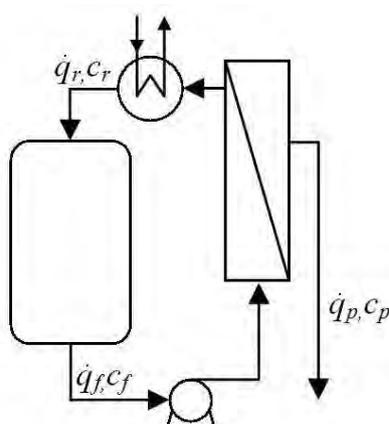


Figura 5.5 Schema a blocchi dell'impianto pilota.

L'impianto pilota è stato dunque caricato con la soluzione prelevata dall'abbattitore IA59, che ai fini dell'esecuzione di questa prova è stato campionato in un momento di "bassa" concentrazione di sali, in modo da poterli poi concentrare durante il test di laboratorio senza la necessità di spingersi a pressioni troppo elevate. La pressione trans-membrana è stata mantenuta costante a 30 bar mentre l'alimentazione al modulo è stata mantenuta al valore di 150 l/h. Durante la permeazione sono stati eseguiti in contemporanea 5 campionamenti dell'alimentazione e del permeato le cui concentrazioni sono riportate in Tabella 5.3.

Tabella 5.3 Risultati analitici dei campioni di alimentazione e permeato prelevati durante la prova per la determinazione dei coefficienti di permeabilità dei soluti.

Campionamenti		1	2	3	4	5
Alimentazione						
Temperatura	[°C]	20	21	22	21	21
Anioni						
Cl ⁻	[mg/l]	5643	8654	12154	15100	22097
F ⁻	[mg/l]	1102	1588	2286	3063	4748
SO ₄ ⁼	[mg/l]	839	1319	2111	2533	4053
Permeato						
Portata	[ml/s]	2,94	1,92	0,76	0,78	0,38
Anioni						
Cl ⁻	[mg/l]	387	851	2450	4479	8231
F ⁻	[mg/l]	38	77	213	453	876
SO ₄ ⁼	[mg/l]	13	28	75	187	255

Per la determinazione dei coefficienti di permeabilità dei soluti è sufficiente osservare che la concentrazione dell'i-esimo soluto nel permeato $c_{p,i}$ è calcolabile come il rapporto tra il flusso del soluto $J_{s,i}$ e quello di solvente J_w , che con l'ausilio della 1.11b, è esprimibile come :

$$c_{p,i} = \frac{J_{s,i}}{J_w} = \frac{B_i \cdot (c_{f,i} - c_{p,i})}{J_w} \quad (5.1)$$

Sostituendo la 1.2 all'interno della 5.1 e riarrangiando l'espressione si ottiene la formulazione impiegata per calcolare i coefficienti di permeabilità dei soluti B_i a partire dai dati sperimentali:

$$B_i = \frac{J_w \cdot (1 - R_i)}{R_i} \quad (5.2)$$

Il risultato di questo calcolo è riportato in forma grafica in Figura 5.6.

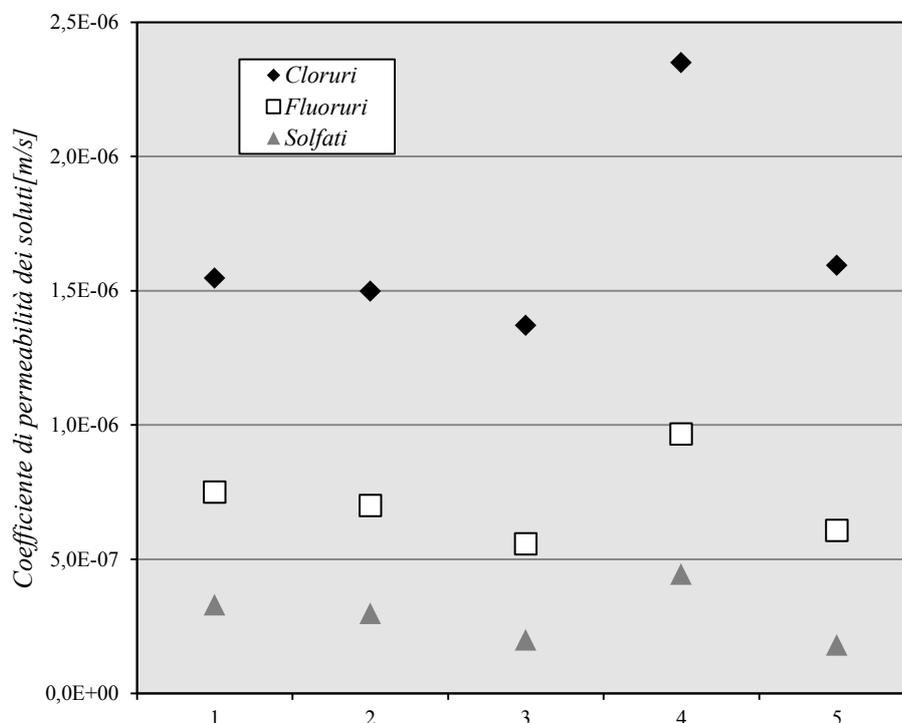


Figura 5.6 Rappresentazione grafica dei coefficienti di permeazione dei soluti ottenuti per via sperimentale.

I parametri ottenuti rientrano nei range tipici (si veda il Paragrafo 1.3.3) e risultano abbastanza allineati tra di loro ad eccezione del quarto punto sperimentale. L'analisi dei campioni di quest'ultimo è stata ripetuta confermando il dato precedentemente ottenuto, il che conduce inevitabilmente ad un errore casuale durante la prova sperimentale. Al fine di determinare i parametri del modello il quarto punto è stato quindi escluso. Dalla media aritmetica dei risultati sperimentali sono stati ottenuti i valori riportati in Tabella 5.4.

Tabella 5.4 Coefficienti di permeazione dei soluti ottenuti sperimentalmente.

Coefficienti di permeabilità dei soluti		
[m/s]		
Cloruri	Fluoruri	Solfati
1,50E-06	6,54E-07	2,52E-07

5.1.3 Modellazione dell'osmosi inversa

Il principio base che regola l'osmosi inversa è che il solvente attraversa la membrana molto più velocemente rispetto a quanto non facciano i soluti. La formulazione matematica di questo concetto si traduce nella condizione che il flusso dei soluti $J_s = \sum_i J_{s,i}$ è molto minore rispetto al flusso del solvente J_w . Il flusso totale attraverso la membrana J_m è pertanto esprimibile come :

$$J_m = J_w + J_s \cong J_w \quad (5.3)$$

Sotto questa ipotesi, la portata di permeato \dot{q}_p è direttamente proporzionale al flusso di solvente J_w e la costante di proporzionalità è l'area della membrana A_m . Dal momento che il flusso di solvente è funzione della differenza "utile" di pressione ai due lati della membrana la portata di permeato \dot{q}_p può essere calcolata come :

$$\dot{q}_p = A_m \cdot J_w = A_m \cdot A_w \cdot (\Delta P - \Delta \pi) \quad (5.4)$$

dove A_m è l'area della membrane mentre A_w è il coefficiente di permeazione del solvente. La pressione osmotica è funzione della concentrazione ed è quindi più corretto considerare l'equazione 5.4 in forma differenziale :

$$d\dot{q}_p = A_w \cdot (\Delta P - \Delta \pi) \cdot dA_m \quad (5.5)$$

In condizioni di stazionarietà l'equazione 5.5 permette di calcolare la portata di permeato $d\dot{q}_p$ associata ad un elemento infinitesimo di una membrana dA_m una volta che siano fissate le condizioni operative e che siano note le concentrazioni dei soluti ai due lati della membrana. Dal momento che nessuno dei termini a destra della 5.5 rimane costante lungo la membrana è necessario inserire delle approssimazioni. Dal momento che normalmente la pressione operativa è di gran lunga superiore rispetto alle perdite di carico è ragionevole considerare costante la pressione trans-membrana inoltre, per piccole porzioni di area, è ragionevole ritenere costanti le concentrazioni e quindi la differenza di pressione osmotica ai due lati della membrana. Si suppone inoltre che i coefficienti di permeabilità dei soluti, B_i , non varino al variare della composizione. Sulla base di queste ipotesi si può pensare ad una membrana come composta da un numero finito di porzioni di area dA_m per ciascuna delle quali, in condizioni di stazionarietà, può essere scritto il bilancio di materia :

$$d\dot{q}_f = d\dot{q}_p + d\dot{q}_r \quad (5.6)$$

$$d\dot{q}_f \cdot c_{f,i} = d\dot{q}_p \cdot c_{p,i} + d\dot{q}_r \cdot c_{r,i} \quad (5.7)$$

Il modello viene risolto per iterazioni partendo dal primo infinitesimo, del quale sono note le condizioni al contorno, ovvero la portata di alimentazione e le concentrazioni di soluti. La soluzione del modello inizia ipotizzando un set di concentrazioni del permeato di primo tentativo, $\hat{c}_{p,guess}$, da cui è possibile calcolare il flusso di permeato del primo infinitesimo di area :

$$\hat{c}_{p,guess} = \hat{c}_p^{(0)}|_k = c_{p,1}^{(0)}, \dots, c_{p,i}^{(0)}, \dots, c_{p,n}^{(0)}|_k$$

$$\pi_p^{(1)}|_k = f(\hat{c}_p^{(0)}|_k)$$

$$\pi_f|_k = f(\hat{c}_f|_k)$$

$$J_w^{(1)}|_k = A_w \cdot \left(\Delta P - \left(\pi_f|_k - \pi_p^{(1)}|_k \right) \right)$$

dove si è indicato con k il k-esimo infinitesimo della membrana. Noto il flusso di solvente di primo tentativo $J_w^{(1)}$ è possibile calcolare le concentrazioni dei soluti come :

$$c_{p,i}^{(1)}|_k = \frac{B_i \cdot c_{f,i}|_k}{J_w^{(1)}|_k + B_i} \quad (5.8)$$

Si noti che la 5.8 è la stessa espressione utilizzata per calcolare il coefficiente di permeazione dei soluti a partire dalle concentrazioni, solo che in questo caso è esplicitata nella concentrazione del permeato. Le concentrazioni così calcolate diventano il punto di partenza per la seconda iterazione e così via fino a quando la differenza tra le concentrazioni calcolate e quelle ipotizzate è inferiore alla tolleranza imposta. Il criterio di convergenza adottato prevede che il massimo tra gli i-esimi scarti quadratici medi debba essere inferiore alla tolleranza :

$$\max_i \sqrt{(c_{p,i}^{(n)} - c_{p,i}^{(n-1)})^2} < toll \quad (5.9)$$

Note le concentrazioni dei soluti nel permeato è possibile risolvere il bilancio di specie dell'infinitesimo di membrana calcolando portata e concentrazioni del ritentato :

$$d\dot{q}_r|_k = d\dot{q}_f|_k - d\dot{q}_p|_k = d\dot{q}_f|_k - dA_m \cdot J_w|_k \quad (5.10)$$

$$c_{r,i}|_k = \frac{d\dot{q}_f \cdot c_{f,i} - d\dot{q}_p \cdot c_{p,i}}{d\dot{q}_r}|_k \quad (5.11)$$

Il ritentato del primo infinitesimo diventa l'alimentazione del secondo infinitesimo e così via fino all'altro capo della membrana. L'uscita dal ciclo iterativo è prevista nel caso in cui si verifichi una delle seguenti condizioni :

$$A_m|_k = k \cdot dA_m > A_{m,max} \quad (5.12)$$

$$S|_k = \frac{\sum_{n=1}^k \dot{q}_p|_n}{\dot{q}_f|_{k=1}} > S_{max} \quad (5.13)$$

$$\Delta P \leq \Delta \pi \quad (5.14)$$

dove con $S|_k$ ed S_{max} ci si riferisce rispettivamente alla conversione totale alla k-esima iterazione ed alla conversione massima desiderata, mentre con $A_m|_k$ ed $A_{m,max}$ sono state indicate rispettivamente l'area alla k-esima iterazione e l'area totale della membrana. Va sottolineato che mentre le 5.12 e 5.13 sono unicamente condizioni di uscita dal ciclo iterativo legate al raggiungimento di una specifica, la 5.14 è una condizione sufficiente a garantire la convergenza del modello. Infatti imporre la condizione $\Delta P > \Delta \pi$ equivale ad imporre la direzione del flusso del permeato, ovvero che $J_w > 0$. Introducendo quest'ultima condizione nella 5.8 si ha che la concentrazione del permeato $c_{p,i}^{(j)}|_k$ sarà sempre un numero positivo. Il metodo iterativo appena descritto è rappresentato graficamente in Figura 5.7

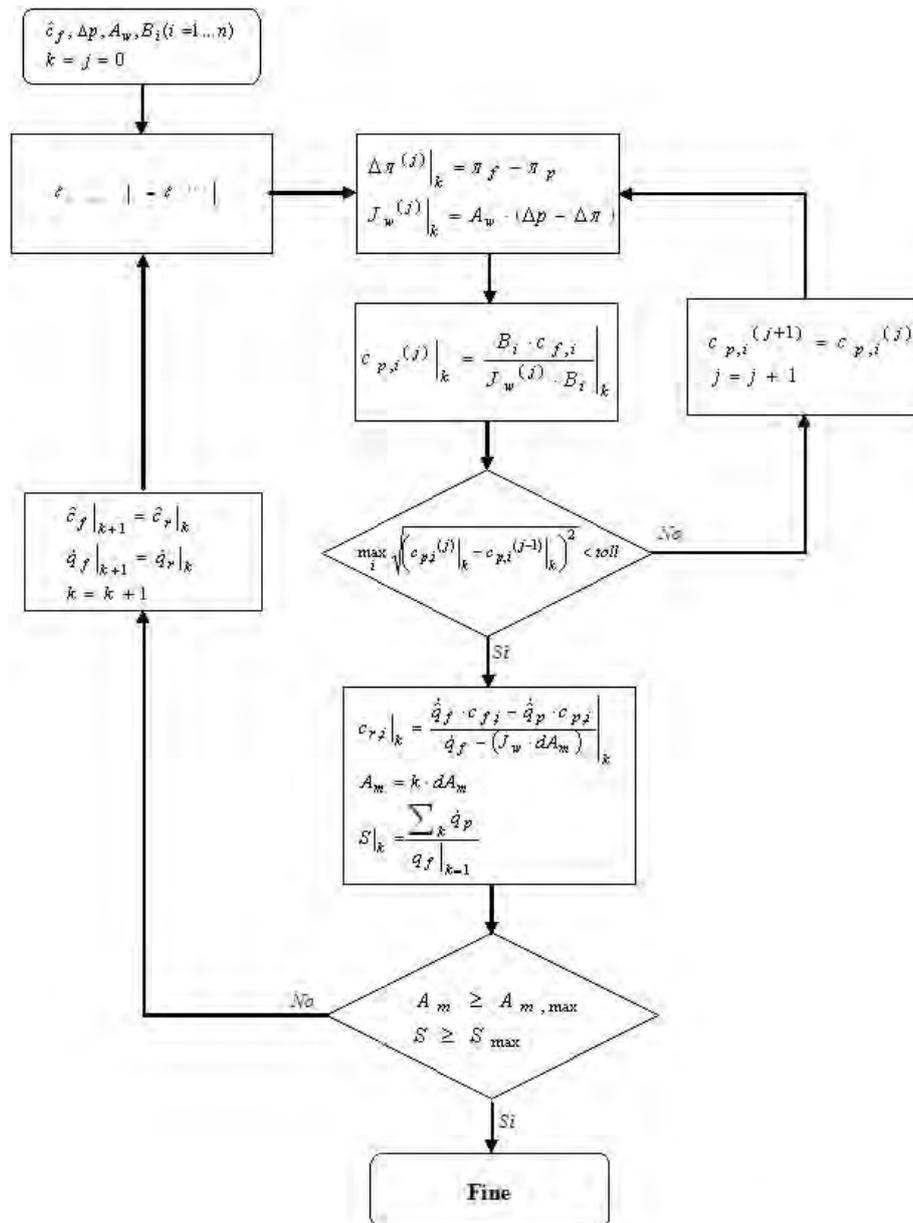


Figura 5.7 Rappresentazione grafica del metodo iterativo utilizzato per il calcolo di una membrana per l'osmosi inversa.

Il modello adottato non prende direttamente in considerazione la concentrazione per polarizzazione sulla base di quanto descritto nel Capitolo 3. Tuttavia dal momento che i parametri del modello sono stati calcolati sulla base di misurazioni sperimentali l'effetto del fenomeno, a parità di condizioni operative, è già contenuto all'interno dei parametri stessi. Relativamente a questi ultimi è doveroso sottolineare come essi siano stati considerati indipendenti gli uni dagli altri ed invarianti con la concentrazione. Questi coefficienti hanno in realtà una reciproca influenza, come si può dedurre confrontando il coefficiente di permeazione dei cloruri B_{Cl^-} calcolato per la soluzione da IA59 ($1,50 \cdot 10^{-6}$ m/s) e quello calcolato per il solo cloruro di sodio al Capitolo 3 ($1,1 \cdot 10^{-6}$ m/s). Nonostante queste approssimazioni il modello adottato, ancorché possa risultare poco accurato nel

calcolo puntuale della concentrazione del permeato, risulta essere un valido strumento per la definizione macroscopica del processo di osmosi inversa e dei risvolti economici ad esso collegati.

5.1.4 Analisi delle condizioni di processo

Per prima cosa è necessario affrontata la questione relativa alla variabilità dell'alimentazione. Quest'ultima è caratterizzata da una portata piuttosto costante e pari a circa 2,5 m³/h, tuttavia come si può osservare dalla Figura 5.8 presenta un profilo di concentrazione dei soluti che sono estremamente variabili nel tempo. Questo fatto è dovuto all'eterogeneità qualitativa e temporale con cui i reflui vengono conferiti all'inceneritore e rappresenta un problema per un impianto di RO.

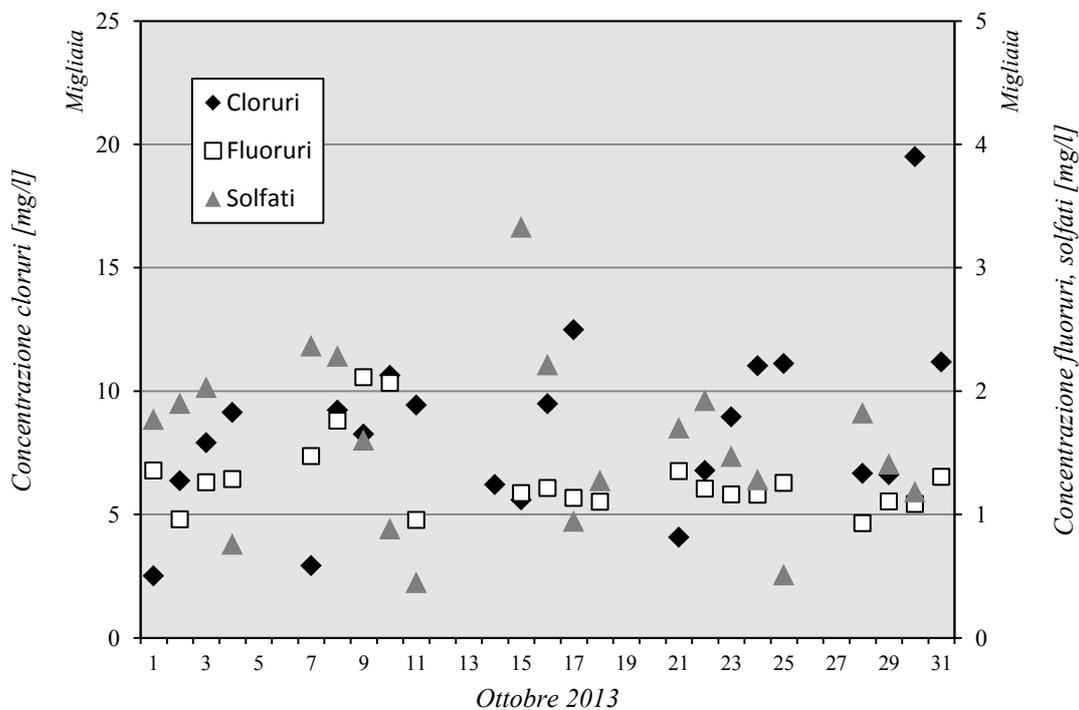


Figura 5.8 Andamento di cloruri, fluoruri e solfati nelle acque salmastre da IA59.

Il problema sta nel fatto che con un'alimentazione così instabile non è possibile operare mantenendo al valore di progetto la conversione dei singoli moduli. Il rispetto di questo parametro è funzionale al fine di tenere sotto controllo la polarizzazione per concentrazione ed ottenere i prodotti con le specifiche desiderate. Ciascun modulo necessita infatti di operare ad un conversione, S_{mod} , consigliata dai costruttori. Normalmente S_{mod} è tra il 15 ed il 20% anche se di recente sono stati sviluppati moduli particolarmente performanti che permettono di arrivare fino al 50% di conversione. Per ottimizzare il costo del trattamento di RO è necessario spingersi quanto più vicino possibile a questi valori limite; questo consente di risparmiare sul numero di moduli (primo acquisto e ricambi) e

anche sui costi di pompaggio (ricircoli). Al fine di individuare l'ottimo economico per il caso in oggetto sono state esaminate le condizioni operative a partire dall'alimentazione.

Per limitare la variabilità della concentrazione sulla portata in ingresso al trattamento di RO sono possibili due opzioni: diluire l'alimentazione oppure concentrarla. La diluizione andrebbe conseguita per mezzo di un abbondante riciclo del permeato prodotto dall'impianto stesso, con un conseguente aggravio dei costi di pompaggio e di pressurizzazione dell'alimentazione. Tralasciando i processi termici, la concentrazione dell'alimentazione richiederebbe di dosare una parte del concentrato finale con il vantaggio che questo potrebbe essere ricircolato già in pressione, a meno delle perdite di carico. Come sarà chiarito in seguito la soluzione ottimale richiede di applicare entrambe le soluzioni, così come sono raffigurate in Figura 5.9.

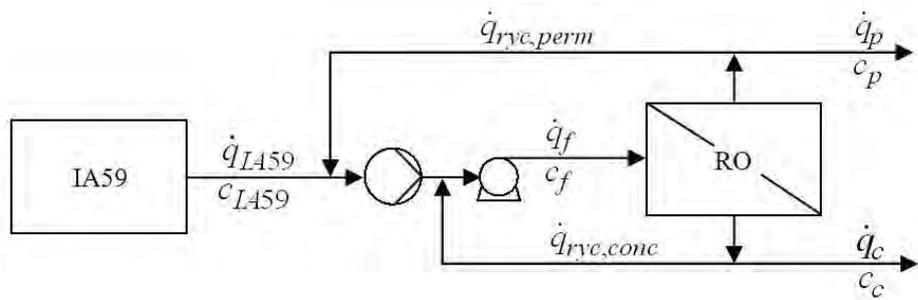


Figura 5.9 Schematizzazione dei ricircoli dei prodotti fatti al fine di stabilizzare la concentrazione dell'alimentazione.

È ragionevole assumere che la spesa energetica associata al ricircolo sia proporzionale a due termini: la somma delle portate di ricircolo $\dot{q}_{RYC} = \dot{q}_{RYC,perm} + \dot{q}_{RYC,conc}$ moltiplicata per le perdite di carico all'interno dei moduli pdc_{mod} e la portata di permeato ricircolata $\dot{q}_{RYC,perm}$ moltiplicata per la pressione operativa ΔP . Rapportando tali quantità al costo di pompaggio della sola \dot{q}_{IA59} si ottiene l'aumento percentuale dei costi di pompaggio dovuti al ricircolo come :

$$\Delta C_{pomp} = \frac{(\dot{q}_{IA59} + \dot{q}_{RYC,perm}) \cdot \Delta P + \dot{q}_{RYC} \cdot pdc}{\dot{q}_{IA59} \cdot \Delta P} \quad (5.15)$$

Le portate di ricircolo saranno a loro volta funzioni della concentrazione c_f con cui si sceglie di alimentare la RO. Al fine di individuare la concentrazione dell'alimentazione ottimale \tilde{c}_f tale per cui è minimo il ΔC_{pomp} sono state ipotizzate le concentrazioni del permeato e del ritentato rispettivamente c_p e c_r pari ad 1 e 60 g/l di sali espressi come cloruri (TDS). L'esattezza di tali valori sarà verificata in seguito. Fissata una c_f di tentativo, ed in base ai rilevamenti riportati in Tabella 5.1, sono state calcolate $\dot{q}_{RYC,perm}^{(j)}$ e $\dot{q}_{RYC,conc}^{(j)}$ come :

$$\dot{q}_{RYC,perm}^{(j)} = \dot{q}_{IA59} \cdot \left(\frac{c_{IA59,j} - c_f}{c_f - c_p} \right) \quad (5.16-a)$$

$$\dot{q}_{RYC,conc}^{(j)} = \dot{q}_{IA59} \cdot \left(\frac{c_{IA59,j} - c_f}{c_f - c_r} \right) \quad (5.16-b)$$

dove l'indice j è riferito ai giorni, mentre gli altri simboli hanno il significato illustrato in Figura 5.9. A seconda che il valore di c_f sia maggiore o minore di $c_{IA59,k}$ solamente una delle 5.16 restituisce un valore positivo, pertanto il valore assoluto della portata mensile di riciclo \dot{q}_{RYC} si ottiene come :

$$\dot{q}_{RYC} = \sum_j \max(\dot{q}_{RYC,perm}^{(j)}; \dot{q}_{RYC,conc}^{(j)}). \quad (5.17)$$

In Figura 5.10 è diagrammato il rapporto tra $\dot{q}_{RYC}/\dot{q}_{IA59}$ inteso come valore medio mensile in funzione di c_f .

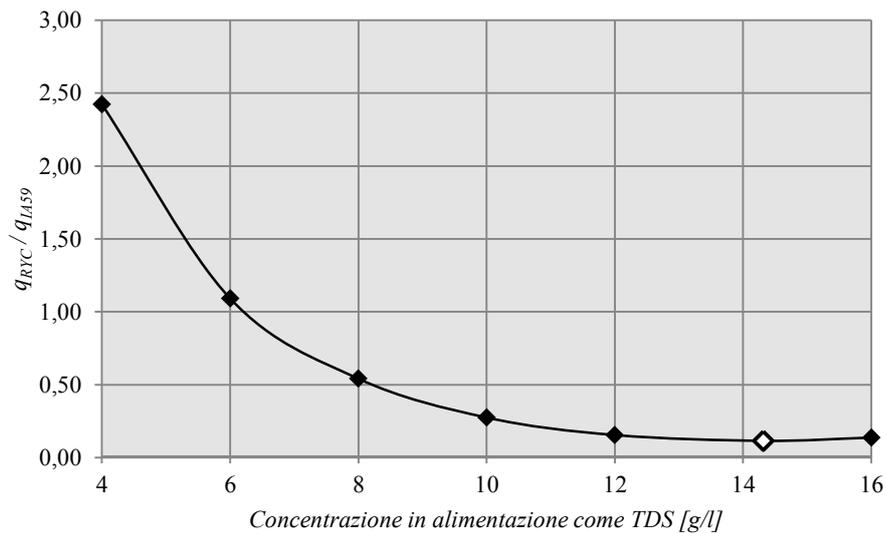


Figura 5.10 Rapporto tra $\dot{q}_{RYC}/\dot{q}_{IA59}$ al variare di c_f .

Come si può riscontrare osservando la Figura 5.10 il rapporto $\dot{q}_{RYC}/\dot{q}_{IA59}$ presenta un minimo in corrispondenza di c_f pari a 12,3. Pertanto dal punto di vista dei ricicli la condizione ottimale a cui alimentare la RO richiede di mantenere una \tilde{c}_f pari a 14,3 g/l come TDS. È auspicabile l'introduzione di un $\Delta\tilde{c}_f$ dal momento che in prossimità del minimo assoluto la curva appare infatti piuttosto piatta. È interessante notare che la concentrazione \tilde{c}_f è superiore rispetto a quella media in uscita da IA59, \bar{c}_{IA59} , che è pari a 11,6 g/l come TDS. Questo fatto sta a significare che nella maggior parte dei casi dovrà essere riciclato il concentrato, a dimostrazione del fatto che è molto più conveniente che ricircolare il permeato. La scelta di riferirsi alla concentrazione come TDS e non a quella dei singoli composti non è casuale ma trova fondamento in due fattori. Per prima cosa la variabilità di solfati e

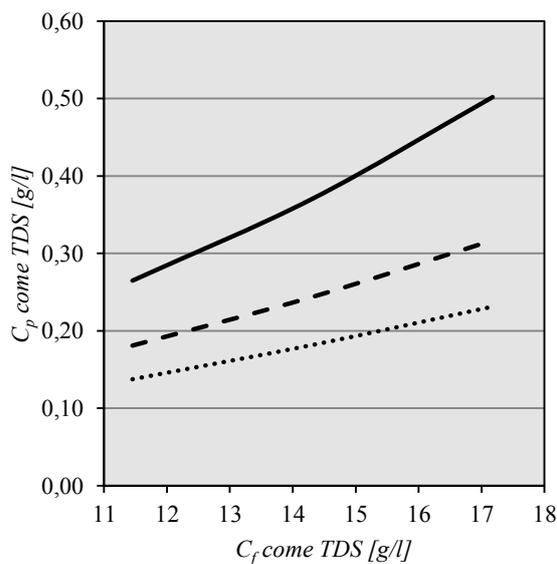
fluoruri è molto più limitata rispetto ai cloruri, pertanto le variazioni di composizione saranno principalmente dovute a questi ultimi. In secondo luogo, assunti i cloruri la causa della variabilità e gli altri sali come una costante di fondo, è possibile creare un automatismo per la regolazione dei ricircoli basato su semplici quanto economiche misure di conducibilità elettrica.

Per determinare quale sia l'effetto del $\Delta\tilde{c}_f$ sono riportati in Tabella 5.5 alcuni valori statistici relativi alla popolazioni espresse come $\dot{q}_{ryc}^{(j)}/\dot{q}_f^{(j)}$ al variare di $\Delta\tilde{c}_f$.

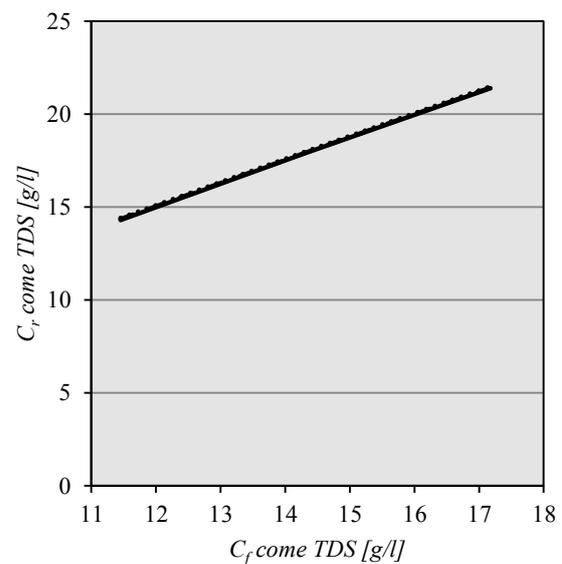
Tabella 5.5 Analisi statistica di $\dot{q}_{ryc}^{(j)}/\dot{q}_f^{(j)}$ al variare di $\Delta\tilde{c}_f$.

	$\Delta\tilde{c}_f = 0$	$\Delta\tilde{c}_f = 1$	$\Delta\tilde{c}_f = 2$ (g/l)
Media	0,120	0,089	0,066
Mediana	0,091	0,067	0,042
Deviazione std	0,127	0,109	0,092
Massimo $\dot{q}_{ryc}^{(j)}/\dot{q}_f^{(j)}$	0,605	0,493	0,395
Minimo $\dot{q}_{ryc}^{(j)}/\dot{q}_f^{(j)}$	0,000	0,000	0,000

Media e mediana sono abbastanza diverse l'una dall'altra, a testimonianza del fatto che le variazioni sono principalmente di tipo impulsivo. Il minimo rimane sempre a zero dato che non è possibile riciclare una portata negativa, mentre il massimo offre un'indicazione della massima portata attesa. Per determinare quale sia il valore più consono di $\Delta\tilde{c}_f$ è stato utilizzato l'algoritmo descritto in precedenza. Sono stati calcolati gli effetti di piccole variazioni di \tilde{c}_f sulle concentrazioni del permeato e del ritentato e sull'area totale della membrana necessaria ad ottenere una data conversione S_{mod} pari al 20%. In Figura 5.11 è rappresentato l'andamento di queste variabili per diverse pressioni operative.



(a)



(b)

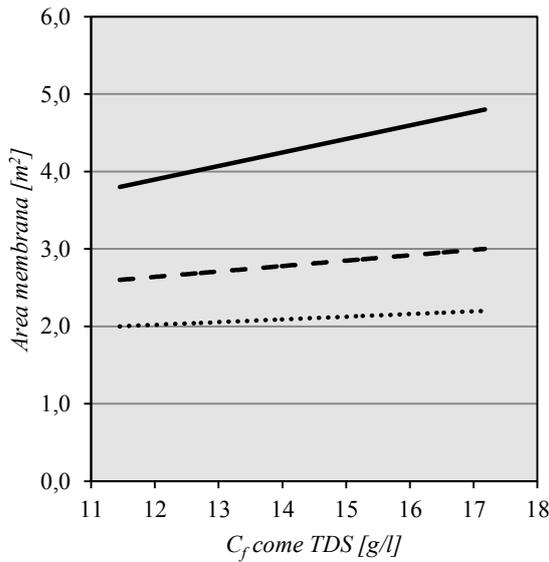


Figura 5.11 Andamento della concentrazione del permeato (a), della concentrazione del ritentato (b) e dell'area totale (c) necessaria per ottenere una conversione S_{mod} del 20% per tre valori di pressione operativa: 60 bar (—), 80 bar(---) e 100 bar (···).

(c)

Come è possibile osservare dalla Figura 5.11(c) la variazione della quantità di area necessaria per ottenere una conversione prestabilita S_{mod} non risente in modo molto marcato di variazioni nella concentrazione in ingresso. Questo significa che dal punto di vista della conversione sono tollerate piccole variazioni di \tilde{c}_f , specialmente all'aumentare della pressione di esercizio. L'influenza della pressione sulla qualità dei prodotti è invece molto importante pertanto è sulla base di questo parametro che andrà ricercato l'ottimo economico della RO.

Va sottolineato che modulare le portate di ricircolo al fine di mantenere quanto più possibile costante c_f porta con sé la conseguenza di rendere variabile la portata \dot{q}_f . D'altro canto volendo realizzare una concentrazione molto spinta è fondamentale assicurare sempre un'ottima fluidodinamica all'interno dei moduli. L'unico modo per garantire questa condizione è quello di utilizzare un impianto multi-stadio con singoli loop di ricircolo come quello schematizzato in Figura 5.11(b).

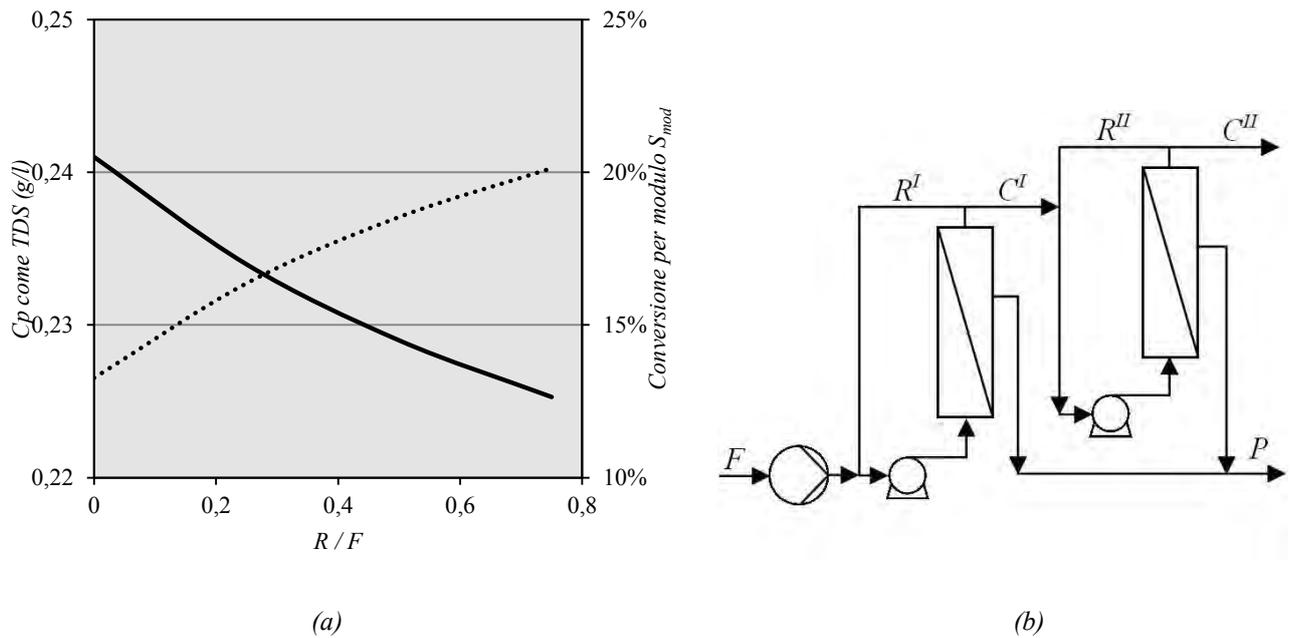
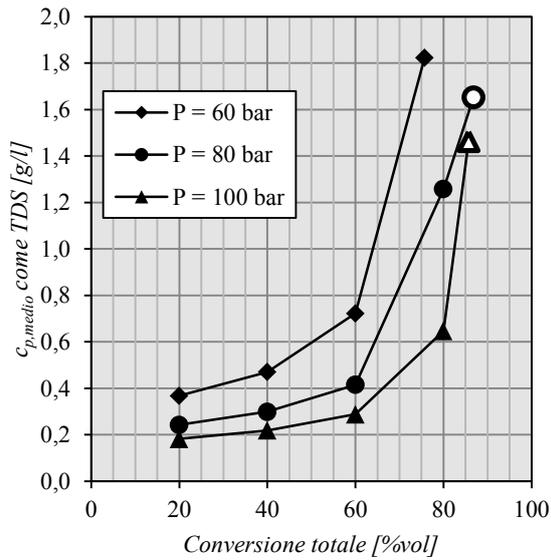


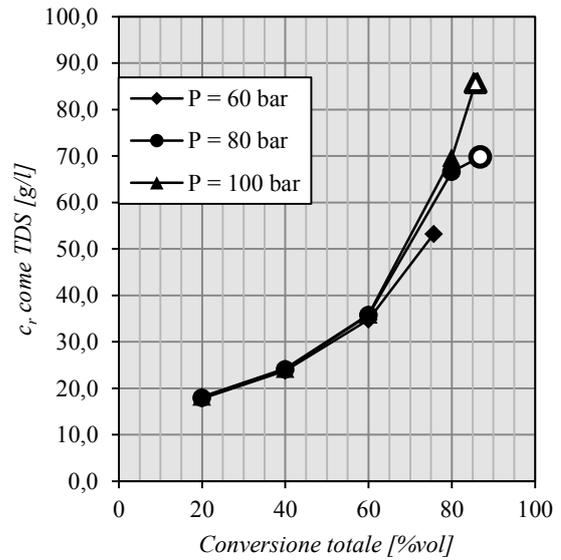
Figura 5.12 Effetto dell'impiego di uno stadio con loop di ricircolo sulla concentrazione del permeato e sulla conversione del modulo (a). Schema di un impianto multi-stadio con loop di ricircolo (b).

La Figura 5.12(a) illustrata l'andamento di alcune variabili di processo in funzione del rapporto R/F , dove con riferimento alla Figura 5.12(b) si intende per R la portata di ricircolo del loop e per F la portata di alimentazione al trattamento. L'effetto su c_p non è molto marcato e appare accettabile visto l'obiettivo prefissato. L'effetto su S_{mod} è invece molto più evidente e allo stesso tempo interessante: a fronte di una variazione di F sarà possibile mantenere costante S_{mod} semplicemente aumentando o diminuendo R .

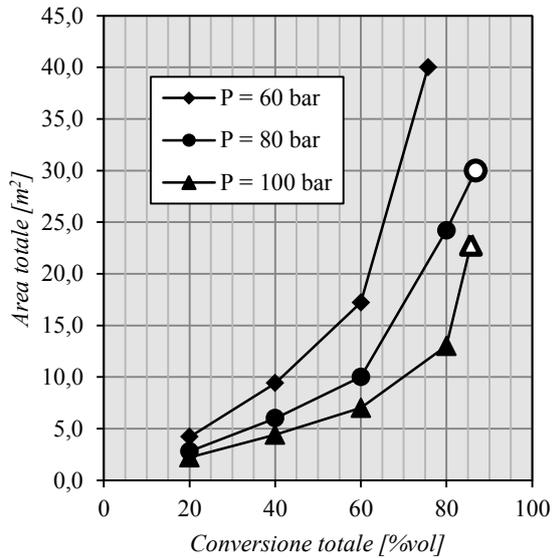
Fissati i criteri per mitigare l'effetto della variabilità dell'alimentazione è necessario focalizzarsi sulle condizioni operative che determinano insieme l'efficienza ed il costo del trattamento. Come si può osservare in Figura 5.13(a) la qualità del permeato è fortemente influenzata dalla pressione, mentre è meno marcata l'influenza della conversione. In prossimità delle condizioni di zero-flusso (rappresentata dai punti bianchi con bordo nero) si osserva tuttavia un repentino innalzamento della concentrazione di soluti nel permeato che porta in definitiva ad una concentrazione finale molto simile indipendentemente dalla pressione applicata. Il concentrato, Figura 5.13(b), mostra un andamento simile anche se l'effetto della pressione è praticamente nullo se non a ridosso della massima concentrazione raggiungibile. Nella Figura 5.13(c) si può osservare infine il legame tra pressione operativa e area necessaria.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.13 Risultati della modellazione della RO per un'alimentazione di 14,3 g/l come TDS a diverse pressioni operative. I punti contrassegnati con un simbolo bianco bordato di nero corrispondono alle condizioni di zero flusso

5.1.5 Analisi e ottimizzazione dei costi

Sulla base di quanto sviluppato fino ad ora è possibile calcolare il punto di funzionamento che minimizza i costi della RO. Verranno considerati come costi fissi solamente le membrane. Per un modulo a spirale avvolta con superficie A_{mod} pari a 2 m² e una vita utile ϑ stimata in 2 anni si suppone un costo C_{mod} pari a circa 1.500 €. Il costo fisso annuo può essere dunque calcolato come :

$$TCF \left[\frac{\text{€}}{\text{anno}} \right] = \frac{A_{m,tot}}{A_{mod}} \cdot \frac{C_{mod}}{\vartheta} \quad (5.18)$$

dove $A_{m,tot}$ è l'area totale necessaria. Il computo dei costi di esercizio è invece limitato alla sola spesa energetica per il pompaggio e la pressurizzazione dell'alimentazione \dot{q}_f , intendendo quest'ultima come somma di \dot{q}_{IA59} e \dot{q}_{ryc} . Dall'equazione 5.15 è possibile ottenere una stima del ΔC_{pomp} dovuto al ricircolo dei prodotti: dalla Tabella 5.6, ipotizzando di operare con un $\Delta\tilde{c}_f$ pari ad 1 g/l come TDS è possibile stimare la \dot{q}_{ryc} come:

$$\dot{q}_{ryc} = 8,9\% \cdot \dot{q}_{IA59} = 8,9\% \cdot 2,5 = 0,223 [m^3/h]$$

Da quest'ultima è possibile ricavare una stima della $\dot{q}_{ryc,perm}$ come :

$$\dot{q}_{ryc,perm} = 31,2\% \cdot \dot{q}_{ryc} = 31,2\% \cdot 0,223 = 0,070 [m^3/h]$$

dove il 31,2% è stato ricavato dalle equazioni 5.16. Ipotizzando che le perdite di carico all'interno dei moduli siano pari a 2 bar il ΔC_{pomp} rimane funzione unicamente della pressione operativa; ipotizzando di operare a 90 bar l'aumento delle spese di pompaggio, calcolato con la 5.15, risulta essere dell'ordine del 3%, valore ampiamente accettabile al fine di stabilizzare il processo. Per la determinazione della potenza elettrica P_{ele} si è fatto ricorso ai *datasheets* dei costruttori, che risulta pertanto esprimibile tramite la seguente formulazione :

$$P_{ele}[kW] = \frac{\dot{q}_f[l/min] \cdot \Delta P[bar]}{285} \cdot \Delta C_{pomp} \quad (5.19)$$

Assumendo un costo C_e per la corrente elettrica pari a 0,15 €/kWh i costi di esercizio sono calcolabili come :

$$TCE \left[\frac{\text{€}}{\text{anno}} \right] = P_{ele} \cdot 7200 \cdot C_e \quad (5.20)$$

dove 7200 sono le ore di marcia dell'impianto considerando 300 giorni di marcia all'anno. Il costo totale della RO, C_{RO} , è ottenuto come somma dei contributi TCF e TCE e rappresenta il costo totale annuo al netto dei costi di investimento. In Figura 5.14 si può osservare che la curva del costo totale, C_{RO} , presenta un minimo al quale corrisponde una pressione operativa tra i 90 ed i 95 bar. Questi valori identificano il range ottimale di pressione. In Figura 5.15 è riportato l'andamento dei costi relativi al trattamento delle acque salmastre provenienti dal trattamento per l'abbattimento dei fluoruri (S137), a conferma che la scelta di limitare il trattamento alle acque saline della torre di lavaggio rappresenta l'ottimo economico.

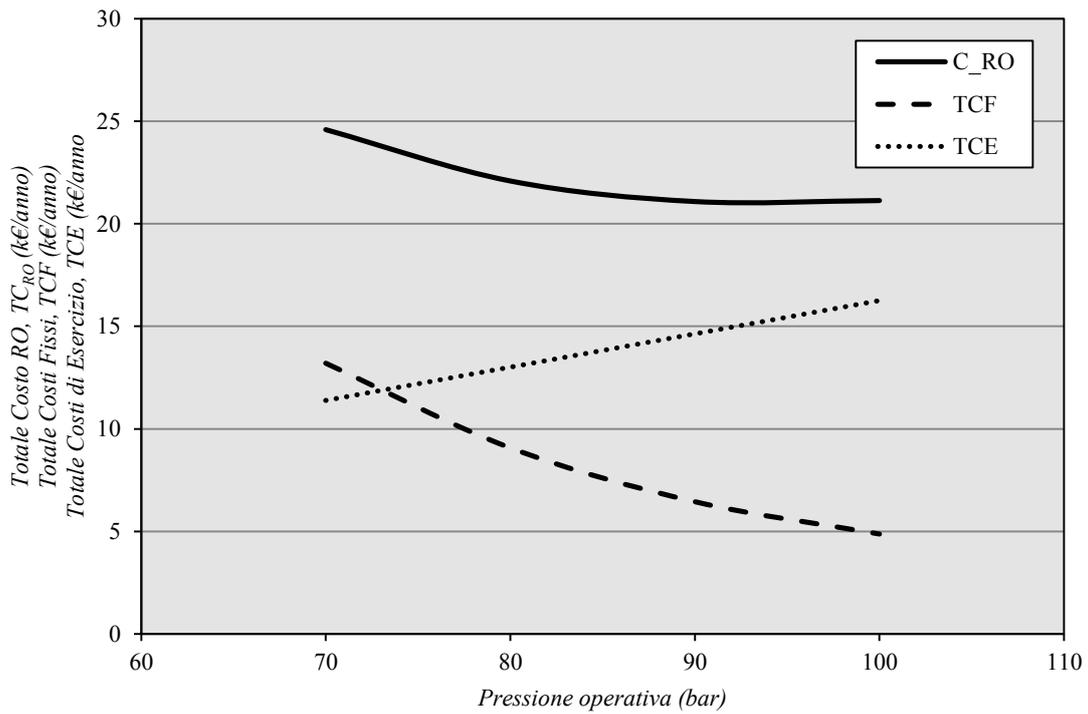


Figura 5.14 Costi della RO per trattare le acque saline dalla torre di lavaggio (IA59).

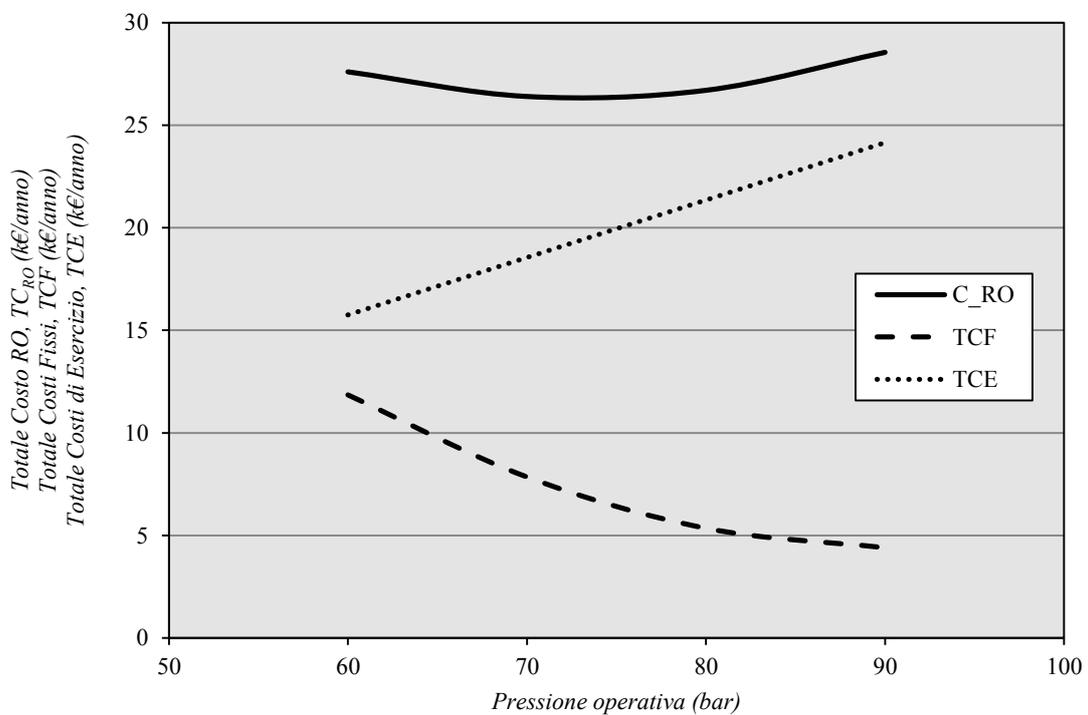


Figura 5.15 Costi della RO per trattare le acque salini dal trattamento dei fluoruri (S137).

Dalla Figura 5.13 è possibile ricavare la conversione totale massima a cui sarà possibile operare, che è pari a circa l'85%. Non è tuttavia consigliabile spingere le condizioni operative vicino al limite di zero-flusso pertanto la conversione massima dovrà essere mantenuta al 90-95% di quella limite. Va sottolineato che questa conversione è espressa come \dot{q}_p/\dot{q}_f e non è pertanto la conversione reale che va invece espressa come \dot{q}_p/\dot{q}_{IA59} . Dato che il rapporto tra \dot{q}_f e \dot{q}_{IA59} è pari a circa 1,089 la conversione massima reale sarà dell'83-88%. Questo risultato è da considerarsi esatto, al netto delle approssimazioni assunte, solamente nel caso in cui il concentrato venga scaricato in fognatura. Qualora fosse necessario smaltire diversamente il concentrato, per esempio, conferendolo esternamente presso un impianto con scarico a mare, l'onere del trasporto dovrebbe essere incluso in questi conteggi. L'ottimo economico risulterebbe dunque influenzato dal costo di smaltimento esterno $C_{s,ext}$ e dal costo di scarico in rete fognaria C_{fogn} . Solamente nel caso in cui $C_{s,ext}$ fosse minore di C_{fogn} questa pratica si tradurrebbe in un risparmio.

Il processo può essere ulteriormente ottimizzato riducendo i costi di pompaggio prendendo in considerazione l'utilizzo di uno *scambiatore di pressione*. Queste apparecchiature consentono di recuperare l'energia meccanica associata ad un flusso in pressione che deve essere laminato. L'energia meccanica viene trasferita ad un secondo flusso che si trova a pressione atmosferica e che viene quindi pressurizzato. Per il dimensionamento di queste apparecchiature è necessario rivolgersi ai costruttori^[5] che tuttavia suggeriscono di adottare per queste considerazioni preliminari la condizione che:

$$\dot{q}_{hp} \cdot \Delta P \cong \dot{q}_{lp} \cdot \Delta P \rightarrow \dot{q}_{hp} \cong \dot{q}_{lp} \quad (5.21)$$

dove per \dot{q}_{hp} e \dot{q}_{lp} si intendono rispettivamente la portata che cede e quella che riceve l'energia meccanica, mentre il ΔP è il salto di pressione dovuto alla laminazione. Ipotizzando di operare ad una conversione globale dell'85%, l'introduzione di uno scambiatore di pressione consentirebbe di risparmiare circa il 15% dei *TCE*, che nelle condizioni di esercizio individuate si traduce in un risparmio di circa 1.600 €/anno, pari a poco meno del 10% del C_{RO} .

Oltre ad un recupero energetico è interessante valutare la possibilità di impiegare il permeato prodotto dalla RO all'interno del ciclo produttivo come acqua tecnica, per esempio negli abbattitori di reparto. Questi ultimi sono degli impianti asserviti alle apparecchiature che trattano prodotti acidi e che generano degli sfiati che necessitano di essere neutralizzati tramite un lavaggio con acqua e soda. La qualità dell'acqua impiegata può dunque non essere eccelsa. Attualmente il costo di questo servizio si può pensare composto di tre voci come è riassunto in Tabella 5.6.

Tabella 5.6 *Voci di costo legate all'impiego di acqua osmotizzata negli abbattitori di reparto.*

Costo materia prima (prelievo acqua di pozzo)	0,04 €/m ³
Costo di produzione (consumo di energia elettrica)	0,08 €/m ³
Costo di smaltimento (tratt. biologico)	5,10 €/m ³
Costo totale	5,22 €/m³

Appare evidente come il costo del servizio sia da imputarsi quasi esclusivamente al solo costo di smaltimento dell'acqua esausta. Dal momento che il permeato rappresenta un sottoprodotto del processo per l'abbattimento dei cloruri il suo impiego all'interno del ciclo produttivo è da considerarsi unicamente come valore aggiunto. L'impiego di questo permeato come acqua tecnica si tradurrebbe dunque in un risparmio netto di circa 5 €/m³. Considerando che il consumo globale di acqua degli abbattitori di reparto è pari a circa 100 m³ alla settimana, sulle 46 settimane lavorate all'anno, l'impiego del permeato come acqua tecnica consentirebbe un risparmio pari al costo totale della RO.

5.2 TRATTAMENTO DI ACQUE ESAUSTE E DI PROCESSO

5.2.1 Analisi delle fasi acquose esauste

I reflui salini sono composti in larga misura da fasi acquose generate dai processi di sintesi ed in minor parte da fasi acquose esauste generate dai servizi a corredo dei reparti di produzione. I diversi flussi confluiscono ad un serbatoio di raccolta indifferenziato tramite il quale vengono ripartiti tra la termodistruzione interna e lo smaltimento esterno. Relativamente alle caratteristiche di questi reflui è possibile avvalersi delle analisi delle singole fasi acquose per ricondursi a dei range di carattere generale. I reflui salini si presentano come delle soluzioni eterogenee molto spesso torbide e colorate, il cui pH è mediamente compreso tra 9 e 14. Tipicamente vi è una certa quantità di composti organici che può variare da qualche migliaia di ppm per i sottoprodotti delle reazioni e per i solventi insolubili in acqua, fino ad oltre il 70% in peso per solventi quali, per esempio, il metanolo. Oltre alle componenti organiche sono spesso presenti anche sali inorganici in quantità molto variabile, tra i quali il più comune è il cloruro di sodio. È possibile che vi siano alogenuri organici fino ad un massimo dell'1% in peso. Normalmente non sono presenti sostanze ossidanti o riducenti e salvo rari casi non sono presenti sostanze biocide ne metalli pesanti.

Da questa prima analisi si possono individuare alcune problematiche legate all'impiego di membrane nel trattamento dei reflui salini. Le membrane polimeriche dense sono in grado di avere una certa efficienza di separazione dei solventi organici da una soluzione acquosa ma non esiste oggi sul mercato una membrana con questa capacità e che sia anche in grado di resistere ad un ambiente fortemente alcalino. In secondo luogo non è possibile pensare di trattare indistintamente i reflui salini in quanto potrebbero essere presenti sostanze incompatibili con il trattamento biologico. Viste queste controindicazioni l'impiego delle membrane come unico trattamento dei reflui salini non appare una soluzione percorribile. È tuttavia possibile pensare ad un processo di trattamento dei reflui salini combinando diverse tecnologie così come raffigurato in Figura 5.16.

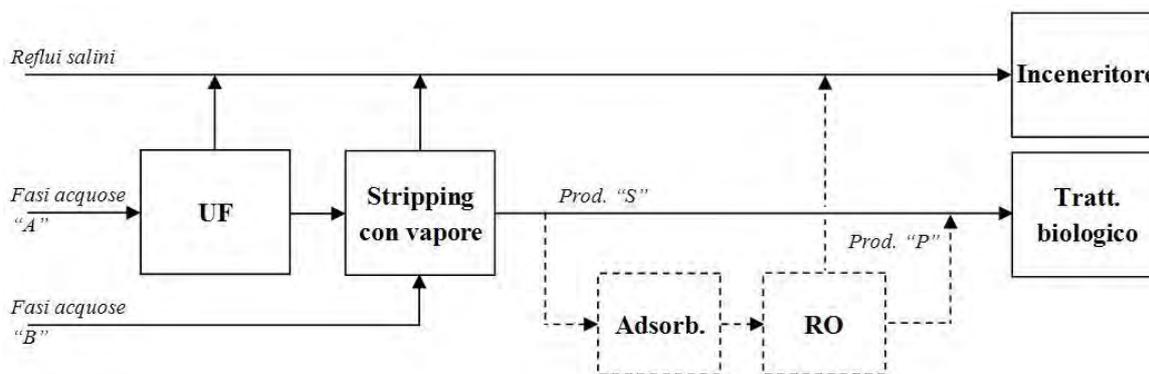


Figura 5.16 Schema a blocchi del processo di trattamento dei reflui salini proposto.

Il processo schematizzato prevede la suddivisione delle fasi acquose in di tre categorie distinte sulla base di alcune loro caratteristiche. Con “A” e “B” vengono indicati quelle fasi acquose che contengono solventi organici volatili in quantità o in qualità non compatibile con il trattamento biologico, e che possono essere rimossi tramite stripping con vapore. Ciò che differenzia le due categorie è che i primi sono delle soluzioni eterogenee caratterizzate dalla presenza di sospensioni e precipitati che necessitano pertanto di un pretrattamento per prevenire lo sporcamento della colonna di stripping. Tutte le fasi acquose che per varie ragioni non rientrano in queste due categorie sono raccolte come reflui salini. A questi ultimi si aggiungono gli spurghi ed i sottoprodotti del trattamento stesso. A valle della torre di stripping il prodotto “S” può essere alimentato direttamente all’impianto biologico di stabilimento anche se è ragionevole considerare l’ipotesi di poter aggiungere un’ulteriore trattamento. Quest’ultimo prevedrebbe un adsorbimento su carbone attivo ed uno di osmosi inversa fatto al fine di limitare le quantità di anioni quali cloruri, solfati e fluoruri nello scarico finale. La funzione del carbone attivo è quella di rimuovere le tracce residue dei solventi così da rendere le acque reflue compatibili con delle comuni membrane polimeriche in poliammidi molto meno costose rispetto a quelle resistenti ai solventi.

Dal punto di vista sperimentale è stata focalizzata l’attenzione sullo stadio di ultrafiltrazione per il quale si vuole valutare la funzionalità delle membrane ceramiche. A questo scopo sono state prese in considerazione diverse fasi acquose ritenute appartenenti alla categoria “A”. A loro volta questi flussi sono stati ulteriormente suddivisi in base alla tipologia di sintesi che gli li ha generati, differenziando tra “*prodotti finiti*” e “*intermedi grezzi*”. La ragione di questa suddivisione sta nel fatto che molto spesso le fasi acquose generate da sintesi di prodotti finiti sono composti da una miscela di acqua/metanolo e contengono sospensioni del prodotto e dei sottoprodotti. Nei processi di produzione di intermedi grezzi le fasi acquose contengono invece più frequentemente sali inorganici e solventi incompatibili con il biologico (diclorometano, tetraidrofurano, toluene, metil-t-butil etere).

5.2.2 *Determinazioni sperimentali*

Per lo svolgimento della parte sperimentale è stato utilizzato l’impianto pilota equipaggiato con una coppia di membrane ceramiche come raffigurato in Figura 3.2(a). Nonostante l’ultrafiltrazione sia un processo relativamente semplice l’approccio utilizzato è del tipo *trial and error* a causa dell’impossibilità di conoscere con esattezza la natura dei sottoprodotti contenuti nelle fasi acquose. Queste ultime possono infatti contenere olii, cere o sali inorganici che possono ostruire i pori delle

membrane. Le prove sperimentali hanno dunque lo scopo di verificare quale sia il comportamento delle fasi acquose su membrane ceramiche con un cut-off pari rispettivamente a 5 ed a 10 kDa. Per ognuno dei campioni presi in considerazione è stato eseguito uno *stress-test* ed una *prova di permeazione*.

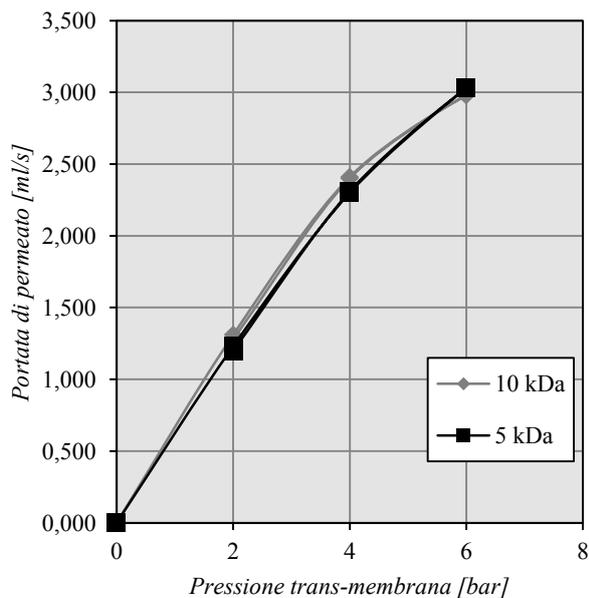
Stress-test

Questo test è stato fatto allo scopo di mettere in evidenza l'insorgenza e la tipologia dei fenomeni di sporramento. Prima di ogni prova è stata effettuata la misurazione del flusso di acqua purificata attraverso le membrane nelle condizioni indicate al paragrafo 3.3.1. La condizione di partenza è stata individuata nell'impianto a riciclo su se stesso con pressione trans-membrana ridotta al minimo. Quest'ultima è stata quindi aumentata per intervalli discreti a distanza di alcuni minuti e allo stesso modo è stata riportata a zero. Per ciascun livello di pressione è stata misurata la portata di permeato riportando i dati così ottenuti in un diagramma portata vs pressione trans-membrana. Al termine della prova le membrane sono state rimosse dall'impianto e sottoposte a pulizia alternando lavaggi con una soluzione diluita di acido cloridrico e contro-lavaggi con acqua.

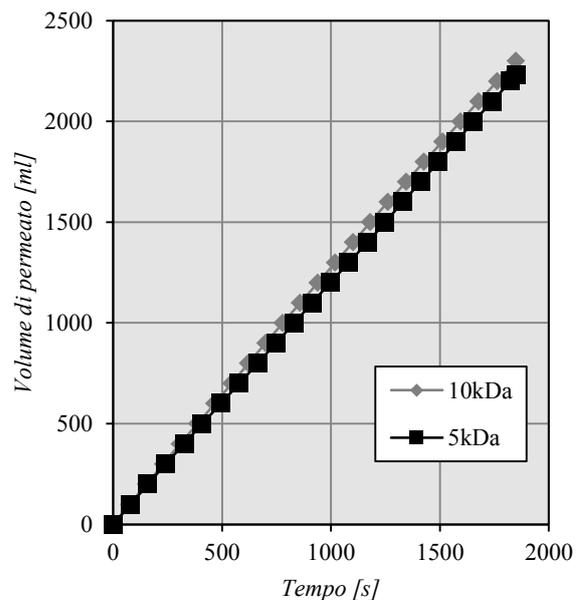
Prova di permeazione

Lo scopo della prova di permeazione è quello di verificare quale sia l'effetto sulla portata di permeato a fronte dell'aumento della concentrazione della frazione ritenuta dalla membrana. Dato che il volume morto dell'impianto in queste condizioni è pari a circa 400-450 ml, il volume iniziale è stato fissato a 5 litri in modo da poter ottenere conversioni globali superiori al 90%. Le prove di permeazione sono state condotte riciclando il ritentato al serbatoio di alimentazione e andando a monitorare la portata di permeato contro il tempo. La portata di alimentazione alla sezione di filtrazione è stata mantenuta tra i 150 ed i 200 l/h e sono stati adottati valori di pressione trans-membrana pari a 1 o 2 bar. Al termine del test di permeazione le membrane sono state rimosse e sottoposte a pulizia. L'intero impianto è stato di volta in volta smontato e lavato al fine di rimuovere tutte le tracce di residui.

I risultati sperimentali riportati nelle Figure 5.17 e 5.18 sono stati ricavati trattando fasi acquose generate da processi di sintesi di prodotti finiti, indicate come fase acquosa 1 e 2, le quali risultano incompatibili con il trattamento biologico a causa dell'elevato carico organico.

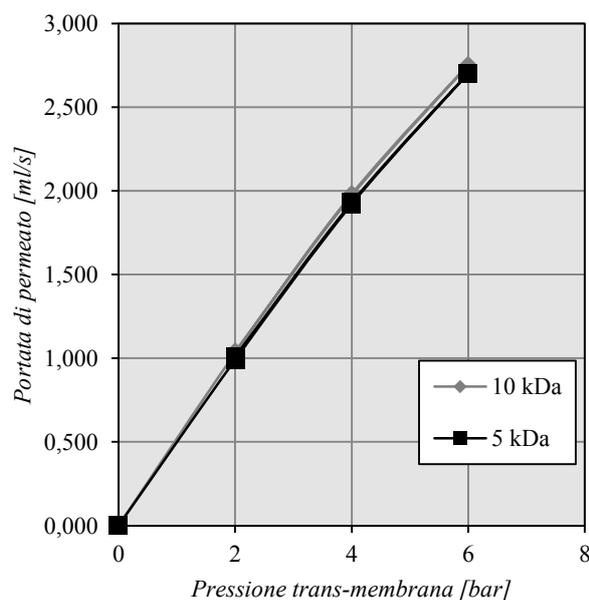


(a)

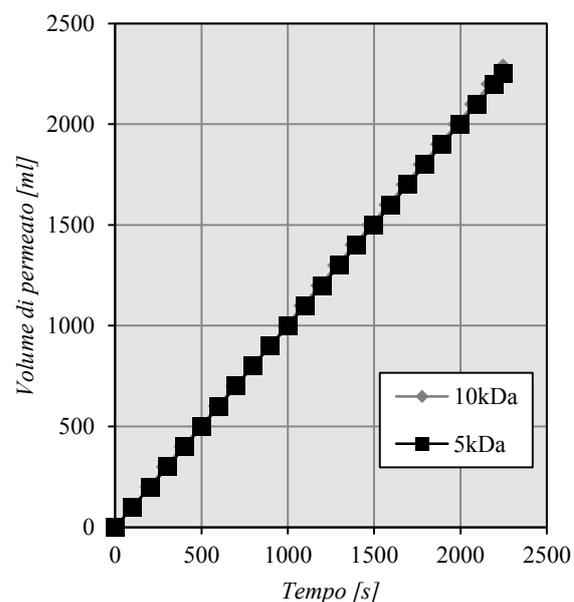


(b)

Figura 5.17 Stress-test (a) e prova di permeazione (b) per la fase acquosa 1 da prodotto finito. La prova di permeazione è stata condotta con pressione trans-membrana di 2 bar.



(a)



(b)

Figura 5.18 Stress-test (a) e prova di permeazione (b) per la fase acquosa 2 da prodotto finito. La prova di permeazione è stata condotta con pressione trans-membrana di 2 bar.

Osservando gli stress-test è possibile affermare che la permeazione di queste fasi acquose è molto simile a quella dell'acqua pura, le cui portate di permeazione sono riportate in Tabella 3.2. Solo nel caso di Figura 5.17 si osserva una leggera diminuzione della pendenza della curva relativa alla

membrana da 10 kDa ma va sottolineato che tale fenomeno avviene in corrispondenza di una pressione trans-membrana molto maggiore rispetto alle normali condizioni di processo ed è quindi trascurabile. In Tabella 5.7 sono riportate le determinazioni analitiche fatte sui prodotti delle prove di permeazione.

Tabella 5.7 Determinazioni analitiche per le prove di permeazione delle fasi acquose 1 e 2 da prodotto finito.

		Fase acquosa		Permeato (5kDa)		Permeato (10kDa)		Concentrato	
		1	2	1	2	1	2	1	2
Metanolo	[% p/p]	14,9	31,2	15,0	31,7	15,0	31,7	14,8	29,2
Acqua	[% p/p]	84,6	67,3	85,0	68,3	85,0	68,3	84,1	62,9
Residuo	[% p/p]	0,51	1,48	0,00	0,00	0,00	0,00	1,10	7,94
Quantità	[L]	5,00	5,00	2,23	2,25	2,30	2,28	0,50	0,47

In entrambi i casi il permeato presenta un residuo solido all'evaporazione che risulta inferiore ai 20 ppm. Tale residuo è composto principalmente da componente organica che tende ad accumularsi sulle pareti del serbatoio e sulla superficie delle membrane dalle quali è facilmente removibile con dei semplici contro-lavaggi. A differenza delle fasi acquose da prodotti finiti quelle che derivano da sintesi di intermedi sono risultate essere in generale più problematiche da trattare. In Figura 5.19 sono riportati lo stress-test e la prova di permeazione per la fase acquosa 3 da intermedio grezzo.

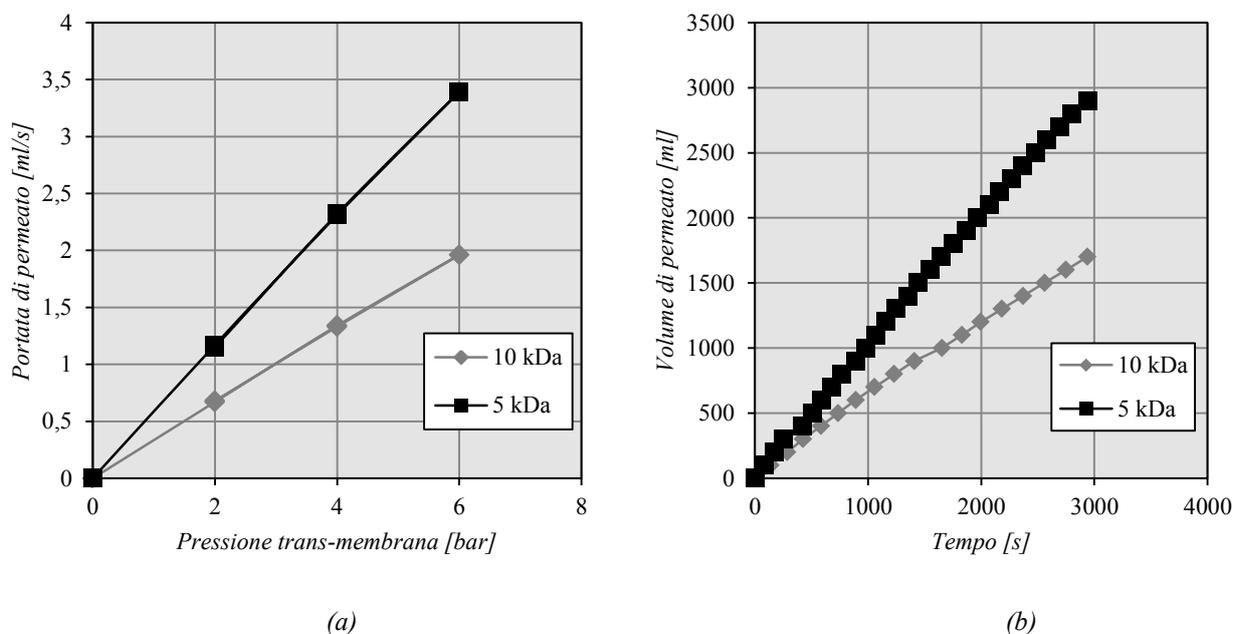


Figura 5.19 Stress-test (a) e prova di permeazione (b) per la fase acquosa 3 da intermedio grezzo. La prova di permeazione è stata condotta con pressione trans-membrana di 2 bar.

Si può affermare che non vi sono particolari fenomeni di sporco anche se in questo caso appare molto evidente la differenza di flusso tra le due membrane. In Tabella 5.8 sono riportate le determinazioni analitiche per i prodotti della prova di permeazione del refluo 3.

Tabella 5.8 Determinazioni analitiche per la prova di permeazione della fase acquosa 3 da intermedio grezzo.

		Fase acquosa	Permeato (5kDa)	Permeato (10kDa)	Concentrato
VOCs	[% p/p]	4,1	4,7	4,7	4,0
Acqua	[% p/p]	81,7	84,0	82,4	81,0
Residuo org.	[% p/p]	2,51	0,12	1,45	2,78
Residuo inorg.	[% p/p]	11,75	11,13	11,43	12,31
Quantità	[L]	5,00	2,86	1,65	0,49

Come si può osservare il residuo inorganico, che è composto principalmente da soda caustica, tende a rimanere costante a differenza invece del residuo organico. Quest'ultimo infatti tende ad attraversare la membrana da 10 kDa ed è probabilmente la causa che ne riduce la produttività. Nonostante tutto si tratta di un minimo inconveniente in quanto le membrane possono essere rigenerate efficacemente con dei semplici contro-lavaggi acquosi. Nelle Figure 5.20 e 5.21 sono riportati altri due esempi di fasi acquose da intermedi grezzi le quali presentano un comportamento alla filtrazione molto diverso rispetto ai casi visti finora.

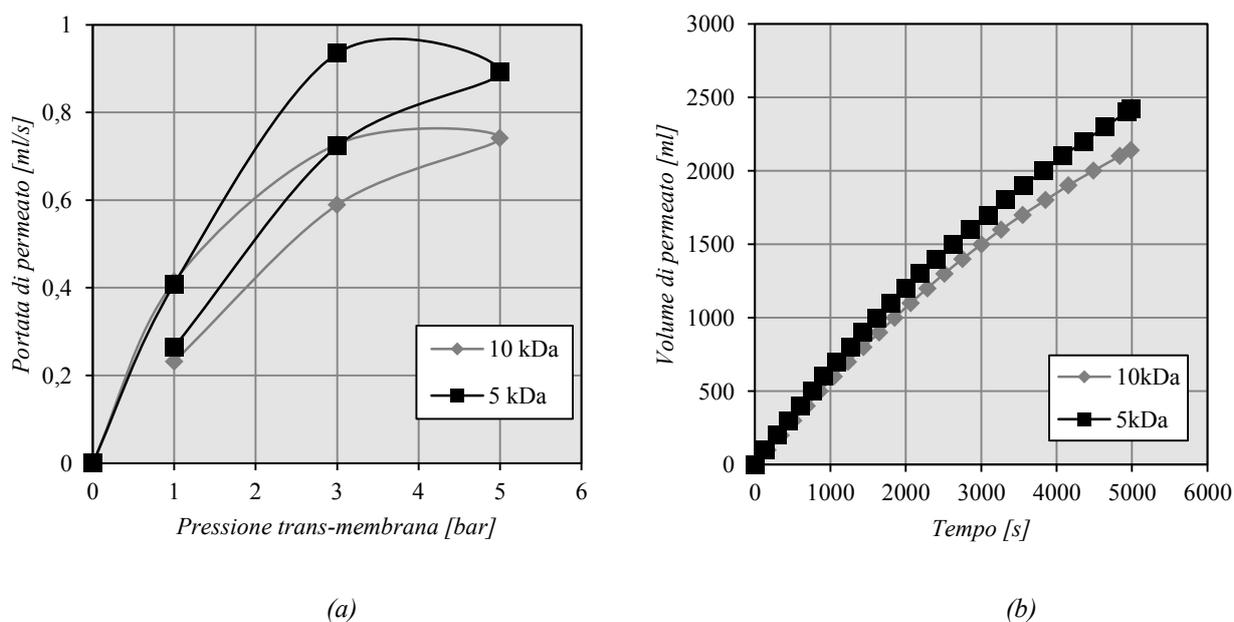


Figura 5.20 Stress-test (a) e prova di permeazione (b) per la fase acquosa 4 da intermedio grezzo. La prova di permeazione è stata condotta con pressione trans-membrana di 2 bar.

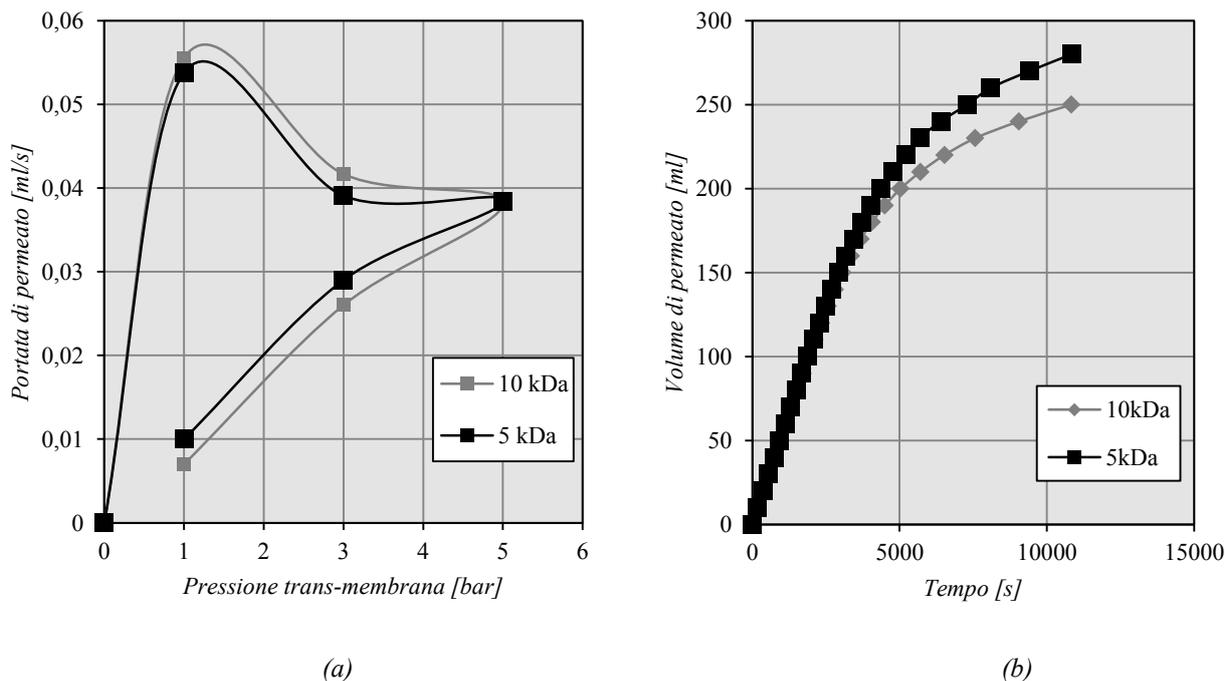


Figura 5.21 Stress-test (a) e prova di permeazione (b) per la fase acquosa 5 da intermedio grezzo. La prova di permeazione è stata condotta con pressione trans-membrana di 1 bar.

Come è possibile osservare nei digrammi relativi agli stress-test entrambi i casi mostrano una marcata tendenza allo sporciamento delle membrane. In tutti e due i casi la portata di permeato tende a diminuire progressivamente rimanendo a valori accettabili solamente nel caso di Figura 5.20. Nel caso della fase acquosa 5 si osserva infatti una notevole diminuzione della portata di permeato, peraltro già modesta fin dall'inizio. A causa del progressivo intasamento dei pori delle membrane il test di permeazione relativo a questa fase acquosa non è stato portato a termine. Da un'analisi più dettagliata delle componenti della fase acquosa è stata individuata nella presenza di sali di stagno la possibile causa del fallimento di questa prova. Questi sali hanno infatti la tendenza a precipitare portando alla formazione un deposito solido che per essere rimosso necessita di un decapaggio acido o meccanico. La scarsa permeabilità è quindi probabilmente dovuta alla deposizione di questi sali all'interno dei pori delle membrane. Questa fase acquosa non appare pertanto idonea al trattamento in esame. In Tabella 5.9 sono riportate le determinazioni analitiche del fatte sui prodotti della prova di permeazione della fase acquosa 4.

Tabella 5.9 Determinazioni analitiche per la prova di permeazione della fase acquosa 4 da intermedio grezzo.

		Fase acquosa	Permeato (5kDa)	Permeato (10kDa)	Concentrato
VOCs	[% p/p]	17,15	17,24	17,12	17,05
Acqua	[% p/p]	82,02	82,47	82,57	81,02
Residuo	[% p/p]	0,83	0,29	0,31	1,93
Quantità	[L]	5,00	2,42	2,14	0,44

La fase acquosa 4 presenta un residuo all'evaporazione piuttosto basso ed è caratterizzato dalla presenza di una sospensione di materiale organico. Sia la fase acquosa tal quale che i permeati presentano un residuo all'evaporazione dalla consistenza oleosa che molto probabilmente è la causa della bassa portata di permeazione osservata per questo refluo. Questo fenomeno è stato riscontrato anche con un'altra fase acquosa della quale non si riportano i diagrammi in quanto non è stato possibile effettuare alcuna misurazione. Durante le prove sperimentali la permeazione tendeva ad annullarsi già dai primi minuti, molto probabilmente a causa della consistente presenza di sostanze oleose.

Alla luce dei risultati sperimentali l'ipotesi di impiegare uno stadio di UF come pretrattamento allo stripping con vapore appare dunque ragionevole. Infatti, delle sei fasi acquose prese in considerazione solamente due si sono dimostrate non compatibili con l'ultrafiltrazione. Non è escluso del resto che fasi acquose che singolarmente risultano non adatti a questo trattamento subiscano positivamente l'effetto della diluizione con altri flussi. Questo genere di considerazioni si prestano meglio ad uno studio di ottimizzazione piuttosto che ad uno di fattibilità.

5.2.3 *Analisi economica*

Dalla stima dei costi di esercizio è possibile ottenere una prima valutazione economica dello schema di trattamento proposto. A questo fine è conveniente scomporre il processo in tre parti. Per quanto riguarda l'UF è ragionevole prendere in considerazione le spese di pompaggio e quelle legate all'acquisto/ricambio delle membrane. Infatti per questo genere di applicazioni è possibile stimare la vita utile delle membrane in 1-2 anni, motivo per cui è doveroso contemplarne l'onere tra i costi di esercizio. Relativamente alle spese di pompaggio anche ipotizzando di dover pompare a 2 bar l'intero ammontare dei reflui salini, pari a 23.000 ton/anno, e di operare il trattamento su 300

giorni l'anno, i costi appaiono trascurabili. Infatti è possibile calcolare il costo specifico di pompaggio C_{pomp} , come :

$$\tilde{C}_{pomp.} = \frac{P_{ass}}{\dot{M}} \cdot \tilde{C}_{elet.} = 2,1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{€}}{\text{kg}}$$

dove \dot{M} è la portata oraria ponderale, $C_{elet.}$ è il costo della corrente elettrica (assunto pari a 0,15 €/kWh) e P_{ass} è la potenza assorbita dalla rete. Quest'ultima è calcolata come :

$$P_{ass} = \frac{\dot{Q} \cdot H \cdot \rho \cdot g}{\eta_{tot}} \quad (5.22)$$

dove \dot{Q} è la portata volumetrica (m^3/s), H la prevalenza (m), ρ la densità (assunta pari a 1000 kg/m^3), g l'accelerazione di gravità ed η_{tot} l'efficienza combinata della pompa e del motore assunta pari a 0,40. Per quanto riguarda le membrane è sufficiente stimarne l'area minima necessaria, che sarà a sua volta proporzionale alla quantità assoluta da trattare. Per le membrane ceramiche tubolari è stato assunto il costo $C_{memb.}$ pari a 500 €/m² ed una vita utile pari a 300 giorni lavorativi. Ipotizzando per cautela di dover trattare il 50% del totale dei reflui salini con un flusso di permeazione J pari a 0,1 $\text{m}^3\text{h}^{-1}\text{m}^{-2}$ (valore stimato dai risultati sperimentali di Figura 5.5), è possibile calcolare il costo delle membrane $\tilde{C}_{memb.}$ come :

$$\tilde{C}_{memb.} = C_{memb.} \frac{\dot{Q}}{J \cdot (M_{salini}/2)} = 6,9 \cdot 10^{-4} \frac{\text{€}}{\text{kg}}$$

dove M_{salini} è la quantità annua di salini prodotti e \dot{Q} la portata oraria alimentata all'UF calcolata come :

$$\dot{Q} = \frac{M_{salini}}{2} \cdot \frac{1}{7200} \quad (5.23)$$

dove 7200 sono le ore annue di servizio. Da questa analisi si evince che i costi di pompaggio sono trascurabili e pertanto non verranno presi in considerazione nemmeno per lo stripping con vapore. Per quanto riguarda quest'ultimo è ragionevole assimilare i costi di esercizio al costo del vapore. Va però considerato che utilizzando un impianto ad iniezione diretta di vapore, come quello disponibile in F.I.S., si va a maggiorare la quantità del prodotto di fondo, ovvero quella che sarà conferita al biologico, di una quantità che può essere assunta pari alla portata di vapore alimentato. La scelta del rapporto alimentazione/vapore, "SR", comporta pertanto un ulteriore onere che va considerato tra i

costi di esercizio. Per determinare quale possa essere un valore verosimile di SR è stata implementata una simulazione con *PROII 8.0* i cui risultati sono riportati in Figura 5.22.

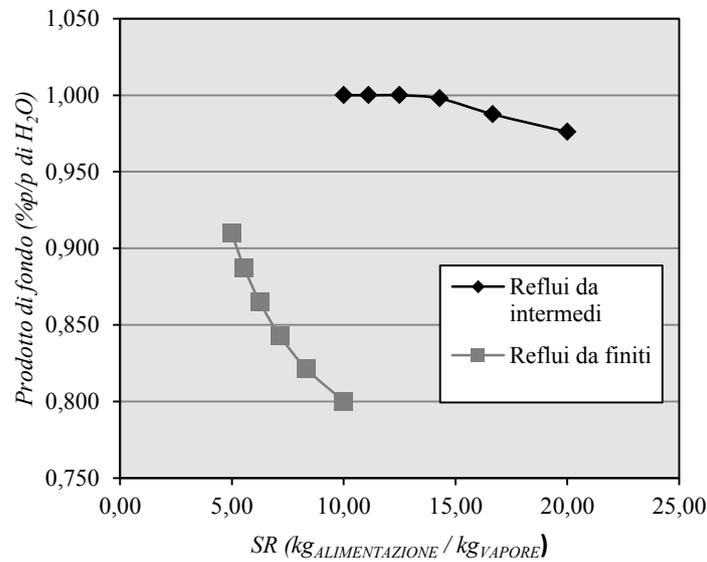


Figura 5.22 Risultati della simulazione per la determinazione di SR .

Nelle simulazioni svolte è stata considerata per le fasi acquose da prodotti finiti una miscela acquosa contenente il 30% in peso di metanolo, mentre per quelle da intermedi è stata considerata una miscela acquosa contenente il 3% di tetraidrofurano e l'1% di dicloromentano, metil-t-butil etere e di toluene. Come si può osservare dalla Figura 5.22 nel caso delle fasi acquose da intermedi è sufficiente un SR di poco inferiore a 15, mentre per quelle da prodotti finiti è necessario utilizzare molto più vapore, riducendo SR . Ai fini del bilancio economico è stato adottato un valore di SR pari a 10 e, assunto il costo di produzione del vapore, \tilde{C}_{vap} , pari a 0,027 €/kg, è possibile ottenere una stima dei costi di esercizio dello stripping \tilde{C}_{strip} , come :

$$\tilde{C}_{strip} = \frac{1}{SR} \cdot (\tilde{C}_{vap} + \tilde{C}_{BIO}) = 3,2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{€}}{\text{kg}}$$

dove per \tilde{C}_{BIO} si intende il costo specifico del trattamento biologico assunto pari a 0,005 €/kg.

Infine per il costo del trattamento di RO possono essere impiegati i risultati presentati in precedenza ferme restando le condizioni di alimentazione e di conversione stimate. Dalla Figura 5.14 è possibile ricavare il costo di esercizio annuo dell'osmosi inversa, C_{RO} , pari a 22.000 € che è stato calcolato sulla base di una portata di alimentazione di 2,50 m³/h. Assunta per i reflui densità pari a 1000 kg/m³ si ottiene che il costo specifico del trattamento di osmosi è pari a :

$$\tilde{C}_{RO} = \frac{C_{RO}}{\dot{M}_{RO} * 7200} = 1,2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{€}}{\text{kg}}$$

dove con \dot{M}_{RO} si intende la portata ponderale oraria alimentata alla RO. Dalla somma dei tre contributi si ottiene una stima dei costi totali di esercizio $T\tilde{C}E_{tratt.}$ pari a 0,005 €/kg. Per ottenere una stima del costo di smaltimento è necessario prendere in considerazione le rese o conversioni dei tre step del trattamento. Durante le prove sperimentali è stato dimostrato che è possibile ottenere dall'UF conversioni dell'ordine del 90% senza che insorgano problematiche di alcun tipo, pertanto verrà adottato questo valore. Per quanto riguarda lo stripping è ragionevole ritenere che il prodotto di testa, ovvero la frazione che verrà conferita ai reflui salini, sia pari in quantità al vapore alimentato. Sotto l'ipotesi assunta precedentemente di operare con SR pari a 10 anche per lo stripping si ottiene una resa del 90%. Per la RO infine è stata considerata una conversione dell'80% come stimato nei paragrafi precedenti. Sotto queste ipotesi il costo totale specifico di smaltimento è calcolabile come :

$$\tilde{C}_{tratt.} = (1 - S_{UF} \cdot S_{strip.} \cdot S_{RO}) \cdot \tilde{C}_{salini} + (S_{UF} \cdot S_{strip.} \cdot S_{RO}) \cdot \tilde{C}_{BIO} + T\tilde{C}E_{tratt} = 0,075 \frac{\text{€}}{\text{kg}}$$

dove con S_i è stata indicata la conversione dell'i-esimo step del trattamento e con \tilde{C}_{salini} il costo specifico di smaltimento dei reflui salini pari a 0,190 €/kg. È interessante infine sottolineare che la differenza tra il costo di smaltimento dei reflui salini \tilde{C}_{salini} e quello del trattamento $\tilde{C}_{tratt.}$ può essere vista come un margine operativo specifico. Moltiplicando quest'ultimo per la quantità annuale di fasi acquose che possono essere sottratte ai reflui salini e avviate al trattamento si ottiene una stima del risparmio annuo lordo. Una volta che da quest'ultimo saranno decurtati i costi di ammortamento per la realizzazione degli impianti per il trattamento si otterrà il valore del risparmio annuo netto.

5.3 RECUPERO DI CATALIZZATORI ESAUSTI

5.3.1 Determinazioni sperimentali

Per prima cosa è stato preso in considerazione il processo con carbone attivo al fine di determinarne con esattezza la resa del recupero. Le quantità di rodio e ferro contenute nella miscela di reazione sono state determinate sulla base degli ingredienti della sintesi, mentre la concentrazione del prodotto (INT) presente a fine reazione è un parametro monitorato dalle analisi in processo. Sono stati quindi prelevati alcuni campioni della miscela di reazione dopo il trattamento con il carbone attivo, e sono stati sottoposti ad analisi. La determinazione del contenuto di INT è stata eseguita tramite HPLC mentre per la determinazione del contenuto di rodio e ferro è stata eseguita una spettroscopia di massa utilizzando la tecnica IPC/MS. I risultati di queste analisi sono riportati in Tabella 5.10 insieme alle concentrazioni stimate a monte del trattamento con carbone attivo.

Tabella 5.10 Concentrazioni di INT, rodio e ferro nella miscela di reazione prima (I) e dopo (II) il trattamento con carbone attivo.

		(I)	(II)
INT	[g/l]	100,9	68,32
Rodio	[ppm]	50,0	1
Ferro	[ppm]	28,3	1

Le concentrazioni riportate in Tabella 5.10 non sono direttamente confrontabili tra di loro in quanto durante il trattamento con carbone attivo viene aggiunto molto solvente di work-up. Per identificare le performance del trattamento è dunque necessario passare dalle concentrazioni alle quantità assolute. Ipotizzando per i solidi una densità pari ad 1 kg/dm³ e perfetta additività dei volumi è sufficiente moltiplicare i dati di Tabella 5.10 per il volume o la massa totale per ottenere il valore in espresso in kg delle diverse specie. Dalle quantità ponderali di INT, rodio e ferro sono state quindi determinate le *rese di abbattimento* del processo espresse con la seguente formulazione :

$$\eta_i = \frac{M_i^{(I)} - M_i^{(II)}}{M_i^{(I)}} \quad (5.24)$$

dove l'indice i è riferito all' i -esima specie mentre gli apici (I) e (II) si riferiscono rispettivamente a prima e dopo il trattamento. Le performance calcolate per il processo con carboni attivi sono riportate in Tabella 5.11.

Tabella 5.11 Performance di abbattimento del processo di adsorbimento con carbone attivo.

	INT	Rodio	Ferro
η	2,0%	97,1%	94,9%

Dai risultati presentati in Tabella 5.11 si può concludere che con l'impiego del carbone attivo viene sequestrato più del 95% del complesso catalitico, ed il fatto che le rese di abbattimento del ferro e del rodio siano simili avvalorano questo risultato. Tuttavia a seguito delle operazioni di condizionamento del carbone esausto per il trasporto su strada e del recupero è possibile stimare un ritorno di circa il 70% del rodio complessivamente caricato. Molto più rilevante è il fatto che le perdite di INT sono molto contenute.

Per verificare se sia possibile impiegare membrane per questa separazione è stato utilizzato l'impianto pilota descritto. Come prima scelta è stata testata una membrana polimerica di NF "larga" con un cut-off tra i 550 ed i 600 Da. La prova di permeazione è stata condotta su di un campione di 5 l che è stato termostato a 18°C. Il modulo è stato alimentato con una portata di 200 l/h al fine di assicurare un'ottima fluidodinamica mentre la pressione trans-membrana è stata mantenuta a 10 bar. Durante la filtrazione sono stati raccolti due campioni di permeato rappresentativi rispettivamente della prima e della seconda metà di permeato. La portata di quest'ultimo è rimasta costante durante tutta la prova al valore di 0,53 ml/s, pari a 0,038 m³h⁻¹m⁻². Le operazioni di filtrazione sono state interrotte al raggiungimento della conversione globale dell'80%. I due campioni di permeato insieme al campione del ritentato sono stati sottoposti ad analisi, i cui risultati sono riportati in Tabella 5.12.

Tabella 5.12 Concentrazioni di INT, rodio e ferro nel permeato e nel ritentato.

		Permeato (I porzione)	Permeato (II porzione)	Permeato	Ritentato	R
INT	[g/l]	46,7	45,4	46,1	268	82,8%
Rodio	[ppm]	5	5	5	213	97,7%
Ferro	[ppm]	4	5	4,5	117	96,2%

Per verificare la bontà dei risultati ottenuti è stato impostato un bilancio di materia che ha richiesto di determinare sperimentalmente le densità del permeato, del ritentato e della miscela iniziale, i cui valori sono risultati pari rispettivamente a 797, 823 ed 814 g/l. Per l'intermedio è stato calcolato l'errore sul bilancio di materia δ_{INT} espresso come :

$$\delta_{INT} = 1 - \frac{c_{int,p} \cdot V_p + c_{int,r} \cdot V_r}{c_{int,0} \cdot V_0} \quad (5.25)$$

Per i metalli lo stesso valore è stato calcolato come :

$$\delta_{Rh} = 1 - \frac{c_{Rh,p} \cdot V_p \cdot \rho_p + c_{int,r} \cdot V_r \cdot \rho_r}{c_{int,0} \cdot V_0 \cdot \rho_0} \quad (5.26)$$

Al fine di poter confrontare i risultati con quelli ottenuti con il trattamento a carbone attivo le concentrazioni di Tabella 5.12 sono state convertite in quantità ponderali da cui sono state calcolate le rese di ritenzione come :

$$\eta_i = \frac{M_i^{(R)}}{M_i^{(P)} + M_i^{(R)}} \quad (5.27)$$

dove gli apici (P) ed (R) si riferiscono rispettivamente al permeato e al ritentato. In Tabella 5.13 sono riportate le rese di ritenzione calcolate secondo la 5.27 insieme agli errori relativi sui bilanci di materia dei singoli componenti calcolati dalle 5.25 e 5.26.

Tabella 5.13 Performance di ritenzione della membrana di NF con cut-off 550-600 Da.

	INT	Rodio	Ferro
δ	9,5%	6,0%	3,9%
η	59,2%	91,7%	86,0%

Come si può stabilire osservando i valori dei δ_i riportati in Tabella 5.13 i risultati ottenuti sono abbastanza attendibili, in particolar modo quelli riguardanti i due metalli. Per quanto riguarda il valore δ_{INT} è plausibile pensare che, nonostante fossero state prese le dovute precauzioni, ci siano stati fenomeni di degradazione occorsi a causa del contatto con l'ossigeno e l'umidità dell'atmosfera durante la permeazione. Le rese di ritenzione riportate in Tabella 5.13 indicano inequivocabilmente che sebbene la membrana di NF presenti un'ottima ritenzione del complesso catalitico non sia adatta ad essere applicata a questo processo. Risulta infatti che appena il 40% della quantità iniziale di intermedio attraversa la membrana.

Sulla base dei risultati ottenuti utilizzando la membrana di NF è stato condotto un secondo tentativo utilizzando una membrana polimerica di UF "stretta" con cut-off tra 500 e 1000 Da. Le condizioni

di processo sono state mantenute simili alla prima prova, ad eccezione della pressione che è stata abbassata a 6 bar. Anche per questa membrana è stata misurata la produttività oraria che è risultata pari a $0,065 \text{ m}^3\text{h}^{-1}\text{m}^{-2}$. In Tabella 5.14 sono riportati i risultati analitici della seconda prova di filtrazione.

Tabella 5.14 Concentrazioni di INT, rodio e ferro nel permeato e nel ritentato.

		Permeato (I porzione)	Permeato (II porzione)	Permeato	Ritentato	R
INT	[g/l]	88,9	89,5	89,2	112,7	20,9%
Rodio	[ppm]	17	19	18	157	88,6%
Ferro	[ppm]	12	12	12	80	85,0%

In Tabella 5.15 sono riportati gli errori relativi calcolati dai bilanci di materia mediante le equazioni 5.25 e 5.26 insieme alle rese di ritenzione calcolate con la 5.27.

Tabella 5.15 Performance di ritenzione della membrana di UF con cut-off 500-1000 Da.

	INT	Rodio	Ferro
δ	6,1%	8,1%	9,6%
η	24,0%	69,3%	63,2%

Anche in questo secondo caso i risultati possono essere considerati abbastanza attendibili in quanto l'ordine di grandezza dei δ_i è invariato. Dalla Tabella 5.15 si può vedere che anche per questa membrana la ritenzione del complesso catalitico è piuttosto alta mentre è notevolmente inferiore la tendenza a bloccare l'intermedio. Si può concludere che il 76% in peso dell'intermedio ha attraversato la membrana il che è molto interessante se considerato alla luce del fatto che la filtrazione è stata interrotta alla conversione globale dell'80%. Nonostante il fatto che la membrana presenti una permeabilità dell'intermedio paragonabile a quella del solvente anche questa seconda membrana non appare idonea ad essere impiegata al processo in oggetto in quanto troppo permeabile al complesso catalitico.

Conclusioni

L'obiettivo di questa tesi era quello di valutare se fosse o meno possibile applicare la tecnologia di filtrazione su membrane ai processi di F.I.S. e lo scopo è stato raggiunto. L'interesse dell'azienda era rivolto principalmente al trattamento dei reflui ed è in questa direzione che è stato sviluppato il lavoro.

Il primo problema affrontato riguarda la necessità di porre una barriera ai cloruri che vengono scaricati in rete fognaria dal trattamento biologico di stabilimento, nell'ottica di una possibile futura riduzione dei limiti allo scarico. La risposta a questo problema consiste nell'impiego di un impianto per l'osmosi inversa che, rappresentando un costo per l'azienda, deve trovare la miglior collocazione possibile. Quest'ultima è stata individuata nelle acque salmastre prodotte dallo scrubber ad umido a servizio dell'inceneritore che concorrono per quasi il 70% sulla portata ponderale di cloruri allo scarico. Avvalendosi di simulazioni numeriche calibrate su prove sperimentali è stato possibile determinare le condizioni ottimali di funzionamento, ovvero quelle che minimizzano i costi annui di esercizio. Questi ultimi, stimati in 22.000 €, possono essere ridotti del 10% introducendo un sistema di recupero dell'energia meccanica. Molto più interessante risulta essere l'impiego del permeato prodotto come acqua tecnica negli abbattitori di reparto, pratica che, a seguito della riduzione del volume di reflui da smaltire, consente di ammortizzare completamente la spesa di gestione dell'impianto di osmosi inversa.

Il secondo problema affrontato è anche quello più sentito dall'azienda e riguarda lo smaltimento delle *reflui salini*. Con questo termine si identificano i reflui con pH alcalino e tenore di acqua superiore al 10%, che oggi vengono termodistrutti o smaltiti esternamente. A causa della loro grande eterogeneità non risulta fattibile un trattamento generalizzato e le membrane polimeriche non sono utilizzabili a causa della simultanea presenza di solventi e di un ambiente fortemente alcalino. Molti di questi reflui possono tuttavia essere resi compatibili con l'ossidazione biologica tramite un trattamento di ultrafiltrazione su membrane ceramiche seguito da stripping con vapore. Presi ad esempio diversi reflui provenienti da sintesi di intermedi e di prodotti finiti sono state verificate le performance delle membrane ceramiche con particolare riferimento allo sporcamento. Le prove sperimentali hanno messo in luce le principali limitazioni delle membrane ceramiche rappresentate dalla presenza di sali insolubili e di olii o cere che hanno una maggior tendenza ad

ostruirne i pori ed a rallentare la permeazione. Ciononostante è stato verificato che la maggior parte dei reflui presi in considerazione presenta delle caratteristiche compatibili con il trattamento proposto che relativamente al costo di smaltimento attuale, fissato a 190 €/ton, permetterebbe un risparmio del 60% al lodo delle spese di investimento.

Come ultimo argomento è stata presa in considerazione una problematica inerente la produzione di un intermedio farmaceutico nella quale è previsto l'impiego di un complesso catalitico a base di rodio, metallo raro e molto costoso, che non è possibile riciclare. Dato che il prodotto ed il complesso catalitico presentano una consistente differenza nel peso molecolare si è tentato di separare i due composti tramite l'impiego di una membrana. Per prima è stata testata una membrana di nanofiltrazione con cut-off a 550 kDa la quale ha dimostrato di avere un'ottima ritenzione per il complesso catalitico ma una scarsa permeabilità dell'intermedio. Come alternativa è stata testata una membrana di ultrafiltrazione con cut-off tra 500 e 1000 kDa che ha dimostrato di avere la giusta permeabilità per l'intermedio ma una scarsa ritenzione del complesso catalitico. In definitiva nessuna delle due membrane testate è risultata idonea allo scopo, tuttavia la sperimentazione non è da ritenersi conclusa. Esistono infatti sul mercato delle speciali membrane ceramiche con un cut-off tra 600 e 700 kDa che potrebbero risultare adatte al caso in oggetto.

A conclusione di questa tesi è possibile affermare che le membrane rappresentano per F.I.S. una valida tecnologia per la riduzione dei costi di smaltimento dei reflui, in particolare nell'ambito del controllo dei cloruri, dove rappresenta probabilmente la più efficace tra le alternative.

Riferimenti Bibliografici

1. Judd, S., Jefferson, B., (2003). *Membrane for industrial Wastewater Recovery and Re-use* (1st ed.). Elsevier Advanced Technology, Oxford (UK).
2. Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., (1998). *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria* (3rd ed.). Prentice Hall PTR, New Jersey (U.S.A.).
3. Mulder, M. (1996). *Basic principle of Membrane Technology* (2nd ed.).
Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (NL).
4. Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N. (2007). *Transport Phenomena* (rev. 2nd ed.).
John Wiley & Sons Inc., New York (U.S.A.).
5. Galtès, J. (2013). *Comunicazione personale*.

Siti web

http://www.catpumps.com/	(ultimo accesso: 14/01/14)
http://www.energyrecovery.com/	(ultimo accesso: 27/01/14)
http://www.kochmembrane.com/	(ultimo accesso: 28/12/13)
http://www.lenntech.com/	(ultimo accesso: 28/12/13)
http://www.camera.it/	(ultimo accesso: 24/01/14)