

Materiali e Metodi

2.1 Introduzione

L'analisi critica dello stato dell'arte, effettuata nel capitolo precedente, ha messo in evidenza che per entrambi i processi su cui si è deciso di porre l'attenzione (DCMD e VMD) esistono diverse informazioni riguardanti le membrane utilizzate e i moduli in cui alloggiarle, le condizioni operative, i flussi di distillato ottenuti, ma niente è detto sui consumi energetici associati.

In letteratura, inoltre, non si fa nessun riferimento all'utilizzo della distillazione a membrana per la concentrazione di soluzioni liquide contenenti microparticelle solide; queste soluzioni sono spesso utilizzate nelle industrie produttrici di vernici, coloranti, pelletteria, etc e la loro concentrazione ed il recupero del solido vengono solitamente effettuati mediante filtrazione con filtropressa e successiva evaporazione in forno o evaporazione sotto vuoto. I problemi legati all'utilizzo di tali apparecchiature riguardano, nel caso della filtropressa, perdita di una parte delle micro particelle che passa attraverso il filtro con l'acqua ed impossibilità, pertanto, di ottenere acqua pulita da poter riutilizzare, e deformazione delle particelle recuperate (a causa della pressione esercitata), mentre, nel caso degli evaporatori sotto vuoto, se da un lato consentono il recupero dell'acqua all'interno del ciclo produttivo, dall'altro non consentono la totale essiccazione del prodotto solido concentrato (problemi legati al pompaggio della soluzione).

L'uso della distillazione a membrana per la conduzione del processo di concentrazione e recupero delle microparticelle consentirebbe di ottenere acqua pulita lato permeato idonea, perciò, ad essere riciclata nell'impianto, mentre il solido potrebbe essere recuperato lato retentato senza subire deformazioni e/o stress.

Sulla base delle suddette considerazioni, il lavoro di tesi ha riguardato dapprima uno studio di valutazione/ottimizzazione delle richieste energetiche legate al processo di distillazione a membrana e, successivamente, l'analisi delle sue potenzialità per la concentrazione di soluzioni contenenti particelle solide, come valida alternativa ai processi già esistenti in questo settore. Relativamente alla prima parte, lo scopo è stato quello di individuare le condizioni ottimali del processo, in termini di caratteristiche del modulo in cui alloggiare la

membrana e di condizioni operative, tali da ottenere alti flussi di distillato con il minor consumo energetico.

I primi test sperimentali sono stati condotti su diversi moduli piani realizzati in laboratorio, successivamente sono state effettuate delle prove anche su moduli commerciali utilizzabili per test di distillazione, nonostante progettati per scopi diversi. In entrambi i casi l'ottimizzazione è stata effettuata inviando come corrente di alimentazione la sola acqua distillata.

In tutti i casi analizzati, le prestazioni dei moduli sono state confrontate in termini di flusso transmembrana, consumi energetici ed efficienza di evaporazione.

I consumi energetici considerati riguardano solo l'apporto/sottrazione di calore, così come l'applicazione del vuoto lato distillato per la VMD, e non includono i consumi legati alle pompe utilizzate per la ricircolazione delle correnti; l'efficienza energetica dei vari moduli viene così confrontata in termini di energia richiesta per mantenere la necessaria forza spingente durante il processo (dopo lo start-up del sistema) [1].

Infine, il processo "ottimizzato" è stato utilizzato per trattare soluzioni contenenti microparticelle solide. A tal riguardo, oltre alla configurazione migliore individuata tramite i test sui moduli da laboratorio e acqua distillata, sono stati specificamente progettati e realizzati altri moduli al fine di "trattare" al meglio la soluzione presa in esame.

Nel prosieguo vengono descritti, in dettaglio, gli impianti ed i moduli utilizzati.

2.2 Impianti di DCMD e VMD

Gli schemi semplificati degli impianti di DCMD e VMD sono mostrati nelle figure successive.

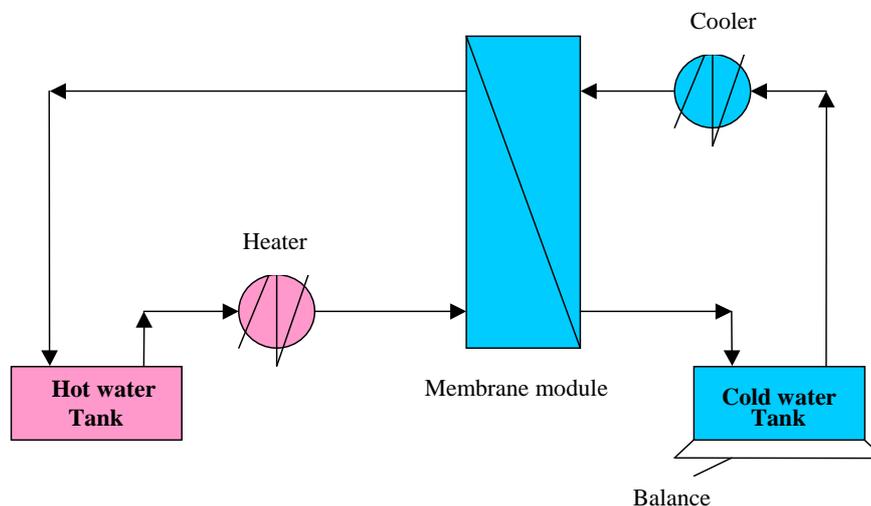


Fig. 9. Schema semplificato dell'impianto di DCMD [1].

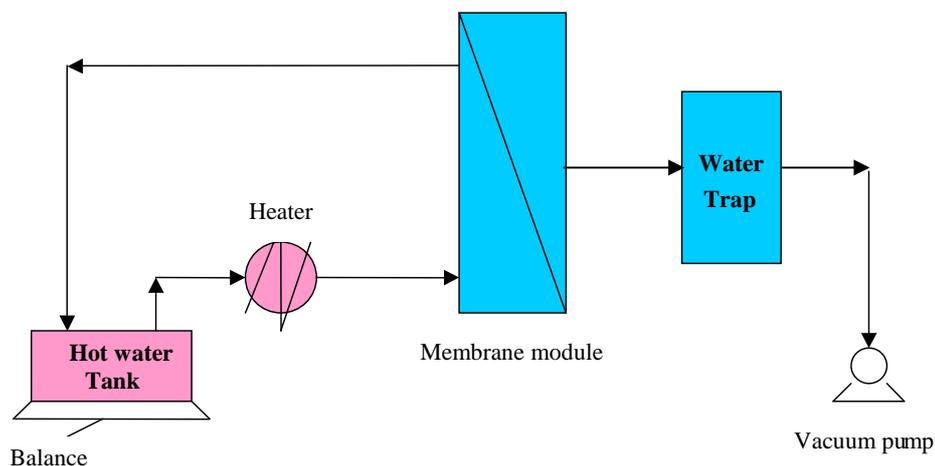


Fig. 10. Schema semplificato dell'Impianto di VMD [1].

L'impianto di DCMD include: 1 criostato (RTε-300, Neslab) per la regolazione della temperatura della corrente fredda (1 kW); 1 bagno termostatico per la regolazione della temperatura della corrente calda (1.5 kW); 2 flussimetri (E5-2600/H, asa) per la regolazione

della portata delle due correnti; 1 modulo a membrana in cui la membrana piana è alloggiata a sandwich e dove la corrente calda (lato inferiore del modulo) e quella fredda (lato superiore del modulo) fluiscono in controcorrente; una bilancia analitica (Europe 6000, Gibertini) usata per pesare il distillato; 2 pompe (NOVAX 14-M OIL, Rover POMPE) per la ricircolazione delle correnti liquide (250 W per pompa); 2 manometri per la misurazione delle pressioni delle due correnti all'ingresso del modulo; 4 termocoppie (HD9214, Delta OHM, accuratezza ± 0.1 °C) per la valutazione delle temperature in ingresso ed in uscita al modulo di entrambi le correnti.

Il volume del serbatoio della corrente calda è di 3 L.

L'impianto di VMD è simile a quello di DCMD. Si differenzia per la presenza di: 1 pompa da vuoto (Water aspirator pump in polipropilene Sigma–Aldrich nel caso di basso vuoto (60 W) e EDWARDS pump per alto vuoto (250 W)); una trappola per la condensazione e la raccolta del vapor d'acqua (la trappola è immersa in ghiaccio nel caso di basso vuoto, mentre è usato azoto liquido nel caso di vuoto spinto); un modulo a membrana in cui la corrente calda fluisce nel lato inferiore/superiore, mentre il vuoto è applicato al lato superiore/inferiore del modulo; 1 bilancia analitica (Europe 6000, Gibertini) che pesa la quantità di liquido che evapora; 2 termocoppie (HD9214, Delta OHM) per la valutazione delle temperature di ingresso e di uscita della corrente calda al modulo [1].

2.3 Moduli progettati e realizzati in laboratorio

Sono stati condotti test sia di DCMD che di VMD su moduli progettati e realizzati in laboratorio.

Per quanto riguarda i test di DCMD, sono state utilizzate due differenti configurazioni: longitudinale (Fig. 11) e trasversale (Fig. 12); mentre nel caso della VMD sono stati usati il modulo a flusso longitudinale ed un modulo “cross-flow” (Fig. 13) [1].

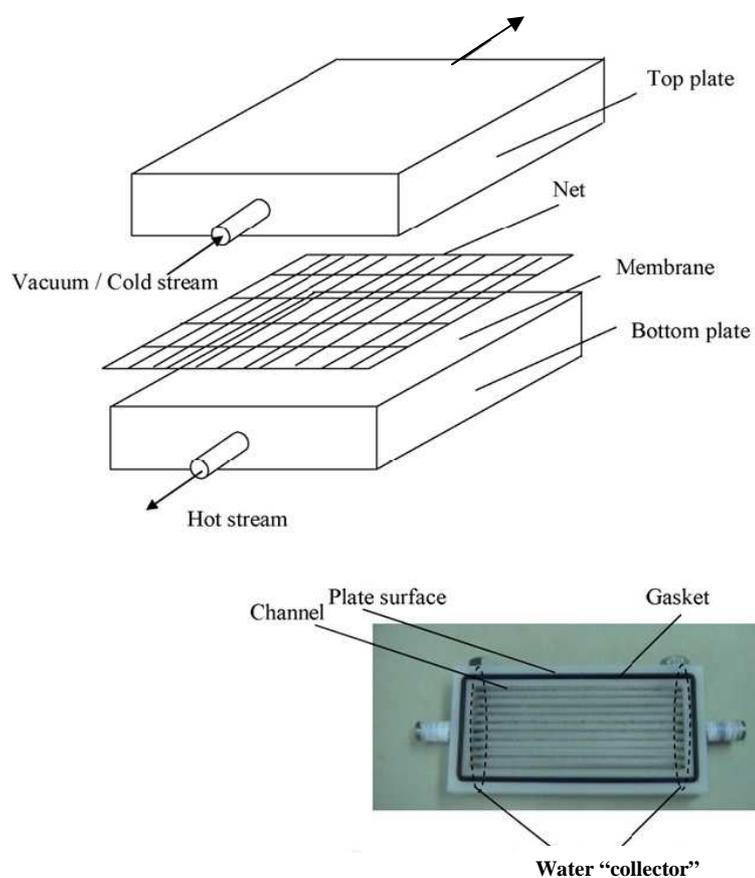


Fig. 11. Schema del modulo a flusso longitudinale, con foto di una semicella [1].

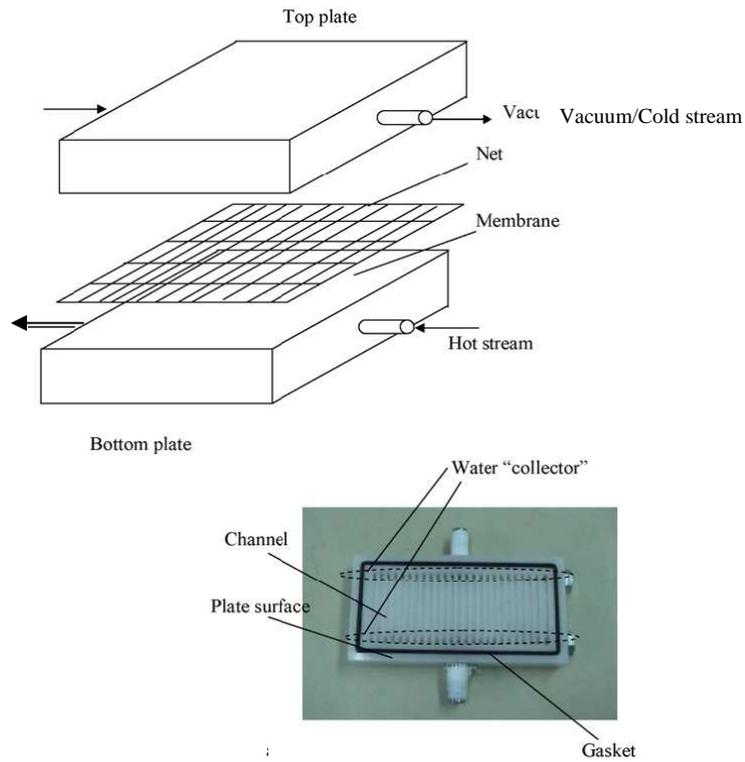


Fig. 12. Schema del modulo a flusso trasversale, con foto di una semicella [1].

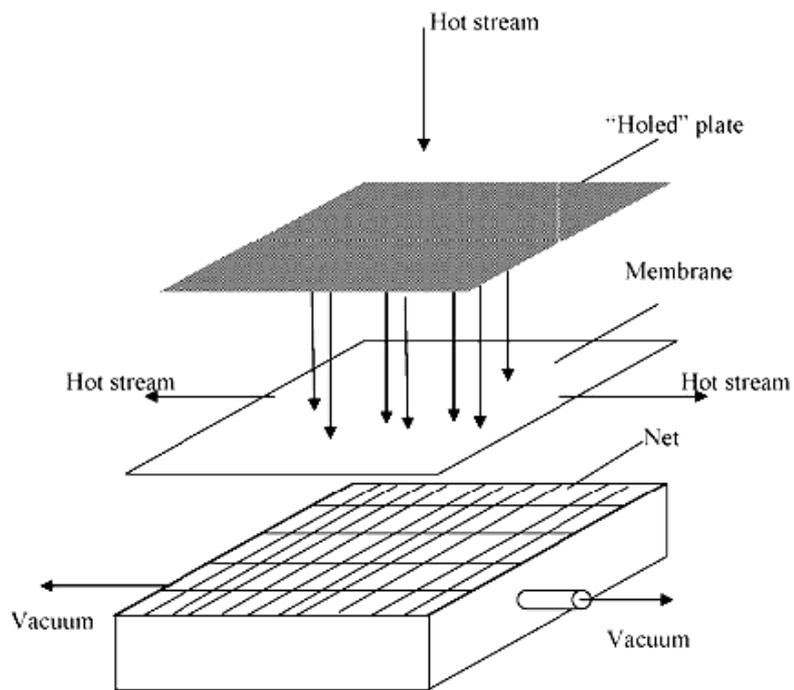


Fig. 13. Schema del modulo "cross flow" [1].

Per tutte e tre le configurazioni una membrana piana è stata alloggiata tra due semicelle in nylon.

Nei moduli longitudinale e trasversale, la corrente calda fluisce nella parte inferiore, mentre quella fredda/vuoto fluisce/è applicato nella parte superiore. Una retina è collocata sulla parte superiore della membrana. Le correnti liquide entrano nel modulo attraverso dei collettori e fluiscono al suo interno grazie alla presenza di piccoli canali che fanno in modo che tutta la superficie della membrana sia a contatto con le correnti; alla fine del modulo vengono riconvogliate all'interno dei collettori ed escono dal modulo.

Nel modulo “cross flow”, la corrente calda fluisce perpendicolarmente alla superficie della membrana dal piatto superiore (l'ingresso è centrale al piatto ed ha un effetto “doccia” sulla superficie della membrana e l'uscita è laterale), mentre il vuoto è applicato al piatto inferiore che è simile a quelli usati per gli altri due moduli.

Tutti i test sono stati condotti utilizzando una membrana piana commerciale simmetrica in polipropilene (prodotta da Membrana, Germania) con pori di 0.2 μm , spessore di 91 μm e porosità intorno al 70%.

Il confronto fra le prestazioni dei tre moduli è effettuato alle stesse condizioni operative (stessa alimentazione, stessa portata e temperatura, stessa pressione lato permeato o portata e temperatura della corrente fredda).

I consumi energetici sono calcolati, nel caso della DCMD, considerando il riscaldamento ed il raffreddamento delle correnti calda e fredda; mentre per la VMD sono presi in considerazione il riscaldamento della corrente calda e l'applicazione del vuoto al lato permeato.

Le equazioni usate per il calcolo dei consumi energetici sono le seguenti:

$$Q_h = Q_f C_{p_f} (T_{f,in} - T_{f,out}) \quad (5)$$

$$Q_c = Q_d C_{p_d} (T_{d,in} - T_{d,out}) \quad (6)$$

dove:

Q_h e Q_c rappresentano l'energia di riscaldamento e di raffreddamento (W);

Q_f è la portata dell'alimentazione (Kg/h);

Q_d la portata del distillato (Kg/h);

C_{p_f} il calore specifico della corrente di alimentazione (J/(kg K));

C_{p_d} il calore specifico della corrente di distillato (J/(kg K));

$T_{f,in}$, $T_{d,in}$ le temperature di ingresso al modulo dell'alimentazione e del distillato (K);

$T_{f,out}$, $T_{d,out}$ le temperature di uscita al modulo dell'alimentazione e del distillato (K).

L'efficienza di evaporazione è stata calcolata come rapporto tra il calore che contribuisce all'evaporazione ed il calore totale scambiato [1]:

$$E.E. = \frac{J \cdot \lambda_v \cdot A}{Q_f \cdot c_p \cdot \Delta T_f} \quad (7)$$

dove:

J= flusso di distillato (Kg/m² h);

λ_v = calore latente di vaporizzazione dell'acqua (J/Kg);

A= area di membrana (m²);

Q_f = portata dell'alimentazione (Kg/s);

c_p = calore specifico della corrente di alimentazione (4,184 J/Kg°C);

$\Delta T_f = T_{f,in} - T_{f,out}$ (°C)

Gli esperimenti sono condotti alimentando acqua distillata in modo da eliminare gli effetti della concentrazione sulle prestazioni del processo. L'acqua non è deaerata ed il sistema è coibentato in modo da ridurre il calore perso nell'ambiente circostante: alimentando solo la corrente calda non si hanno variazioni di temperatura lungo la linea. Per controllare la presenza di perdite nel sistema, così come l'idrofobicità della membrana, sono state osservate le eventuali variazioni di peso della corrente ricircolante sul display della bilancia per circa trenta minuti prima di iniziare la prova. Ciascun esperimento è iniziato nel momento in cui non si sono registrate variazioni durante il tempo di osservazione.

Durante le prove sperimentali, l'alimentazione è a pressione atmosferica e la sua portata varia tra 100 e 300 L/h. Non sono state eseguite prove a portate più alte a causa dell'incremento della pressione in ingresso al modulo. La temperatura dell'alimentazione varia tra 40 e 60 °C. Nei test di DCMD la portata della corrente di distillato è circa 200 L/h e la temperatura varia in un range di 13–14 °C, mentre nel caso della VMD la pressione lato permeato varia tra 10–60 mbar [1].

2.4 Moduli commerciali

Nonostante siano ben note le potenzialità della distillazione a membrana, ancora oggi, non esistono moduli commerciali da utilizzare per tale processo nelle configurazioni DCMD e VMD, mentre sono in fase di test moduli commerciali per condurre la distillazione a membrana in modalità air gap [2,3].

Sono stati, pertanto, effettuati test di MD su moduli già disponibili in commercio, equipaggiati con membrane idrofobiche microporose.

Solitamente questi moduli sono realizzati e commercializzati per applicazioni differenti, quali filtrazione, dialisi, degasaggio di correnti acquose, ecc. Obiettivo del lavoro è quello di verificare se possano essere adattati anche al processo in esame.

Le prove sperimentali sono state realizzate utilizzando gli stessi impianti di DCMD e VMD descritti in precedenza.

Anche in questo caso l'alimentazione è costituita da acqua distillata.

Le principali caratteristiche dei moduli commerciali utilizzati sono mostrate nella tabella seguente:

Tab 3. Principali caratteristiche dei moduli commerciali .

Modulo	Configurazione	d_p [μm]	T_{max} [$^{\circ}\text{C}$]	Area di membrana [m^2]
<i>Gambro</i>	Fibre cave	0,2	40	0.35
<i>Liquicel</i>	Fibre cave	0,03	60	1.4
<i>Microdyn</i>	Capillare	0,2	40	0.1

Il modulo commercializzato dalla Gambro (Fig. 14) è a fibre cave ed è utilizzato solitamente in campo biomedicale per processi di dialisi. La temperatura massima, a cui è possibile effettuare le prove sperimentali è 40°C , a causa della possibile degradazione della resina utilizzata per l'impaccamento delle fibre.



Fig.14. Modulo commercializzato dalla Gambro.

Il modulo Liqui-Cel Extra Flow (Fig. 15) prodotto dalla CELGARD LLC (Membrana Charlotte, NC, USA) si basa sull'uso di fibre cave microporose ed è caratterizzato da un coefficiente di trasferimento di massa più alto di quello che si ha con una configurazione a flusso parallelo; questo risultato è legato alla presenza di uno spaziatore che forza la corrente liquida, inviata lato mantello, a fluire perpendicolarmente alle fibre cave. Il modulo, inoltre, lavora con bassi valori di perdite di carico lato liquido [4].

Viene utilizzato in molteplici applicazioni: rimozione di ossigeno dall'acqua, rimozione di anidride carbonica dall'acqua, carbonatazione, rimozione di ammoniaca e trasferimento di altri gas, concentrazione di succhi, ecc. Le figure successive mostrano la sezione interna del modulo appena descritto ed alcuni moduli commerciali di diverse dimensioni [5].

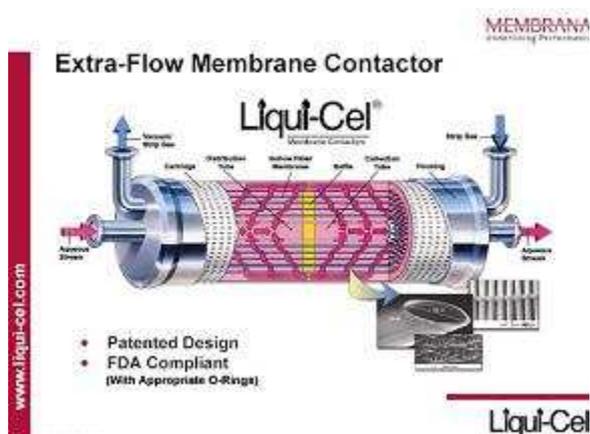


Fig.15. Liqui-Cel Extra-Flow Membrane Contactor [5].



Fig. 16. Membrane Contactors commercializzati da Membrana [5].

La Microdyn Technologies, Enka (Germany) produce moduli per filtrazione (Fig. 17), dotati di membrane capillari in polipropilene [6].



Fig. 17. Moduli Microdyn Technologies, Enka (Germany) [6].

La figura successiva mostra le sezioni di due moduli Microdyn a diverse aree di membrana; E' evidente un differente impaccamento delle fibre: più uniforme nel caso del modulo contenente un minore numero di fibre (modulo a minore area).



a

b

Fig. 18. Sezioni di moduli Microdyn Technologies, Enka (Germany) di differenti aree;
a) area maggiore, b) area minore.

2.5 *Moduli e soluzioni utilizzati per la concentrazione di soluzioni liquide contenenti particelle solide*

Le soluzioni trattate sono a diversa concentrazione, 10% e 40%, e contengono particelle solide le cui dimensioni sono dell'ordine dei 7-10 μm . Si tratta di prodotti utilizzati nell'industria delle vernici e costituiscono un lavorato intermedio del ciclo di produzione; pertanto, oltre a particelle solide, sono presenti altri composti (tensioattivi ecc.) nella soluzione di alimentazione.

Le prove sperimentali sono state condotte utilizzando sei diverse configurazioni, variando le caratteristiche del modulo in cui alloggiare le membrane, il tipo di membrana, piana e a fibre, e le condizioni operative.

Le membrane, sia piane che a fibre, sono commerciali in polipropilene con dimensione dei pori pari a 0.2 μm e sono prodotte da Membrana (Germania); in particolare la membrana piana simmetrica ha spessore di 91 μm e porosità intorno al 70%, mentre per quella a fibre $d_{\text{int fibre}}=0.18\text{ cm}$, $d_{\text{ext fibre}}=0.19\text{ cm}$ e porosità del 70% circa.

La temperatura operativa scelta non supera i 55°C per la soluzione al 10% ed i 30°C per quella al 40% per evitare cambiamenti strutturali all'interno della soluzione, così come indicato dalla ditta produttrice.

Di seguito si riportano le descrizioni delle configurazioni utilizzate ed i corrispondenti schemi esplicativi. Come già anticipato, la prima configurazione analizzata è stata quella che, dai test su acqua distillata, è risultata essere la migliore in termini di flussi e consumi energetici (configurazione 1). Sono stati, poi, realizzati ed utilizzati altri tipi di moduli, al fine di "trattare" al meglio la soluzione in esame.

- Configurazione 1. E' costituita da: un modulo commerciale piano (Sempas; $d_{\text{int}}=8,4\text{ cm}$) con area di membrana pari a 55,4 cm^2 ; una pompa (Novax 10M, Rover pompe) che serve per far ricircolare la soluzione all'interno del modulo; un bagno termostato (Thermo electron corporation HAAKE C-10, Germany) per regolare la temperatura; una pompa ad alto vuoto (EDWARDS RV5, high vacuum international, England); una trappola di vetro immersa in azoto liquido utilizzata per la raccolta del distillato. In questo caso la soluzione di alimentazione impatta perpendicolarmente su un lato della membrana (effetto doccia), mentre dall'altro lato è applicato il vuoto.

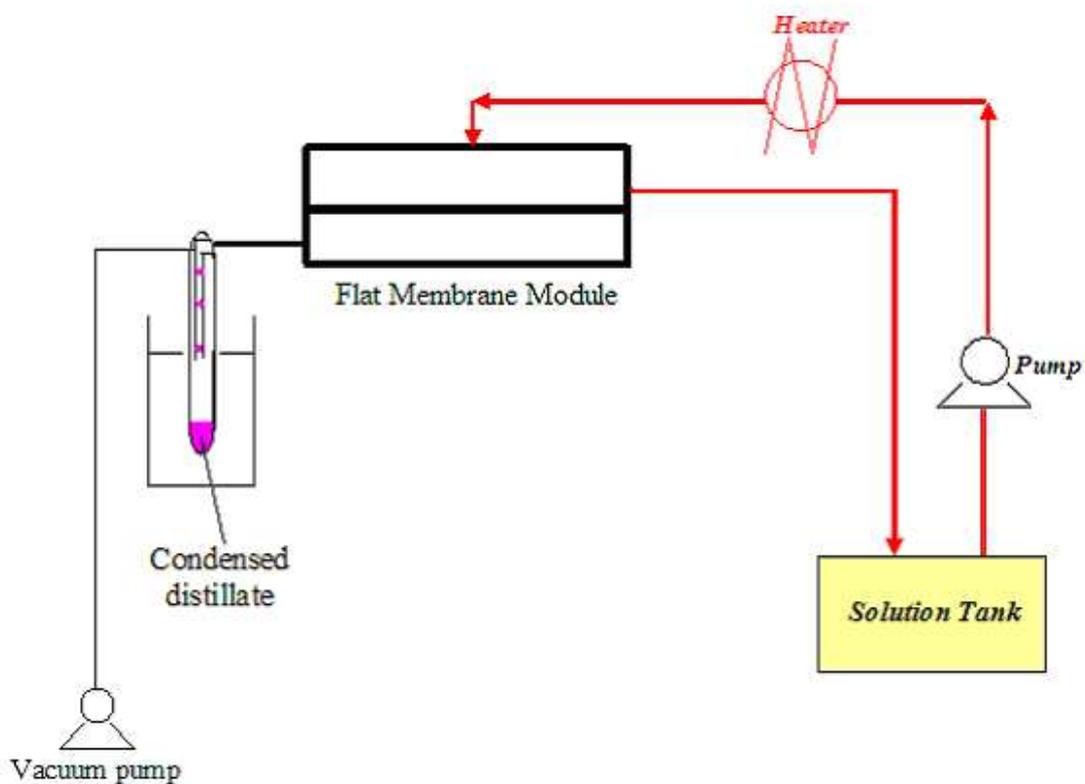


Fig.19. Schema semplificato dell'Impianto di VMD contenente il modulo piano; configurazione 1.

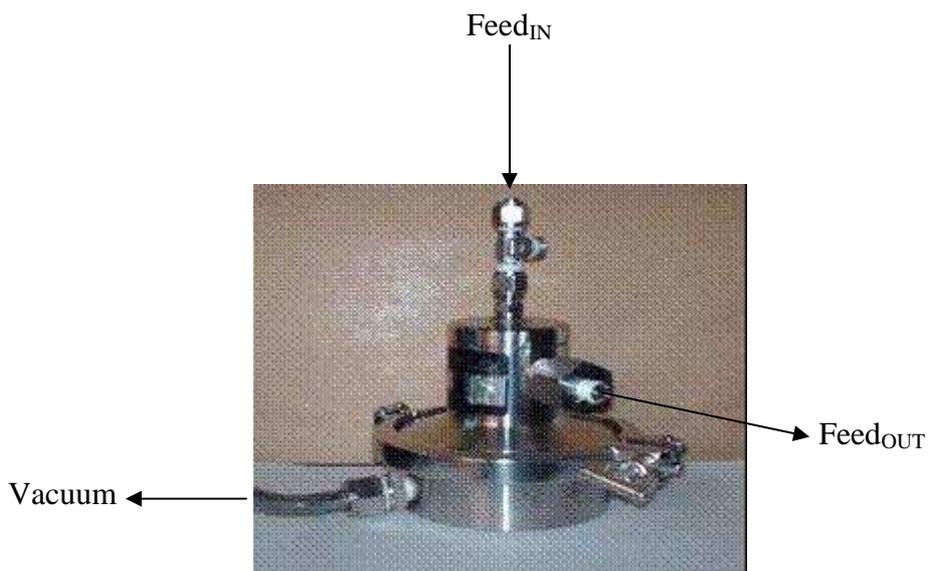


Fig.20. Foto del modulo piano usato nella configurazione 1.

- Configurazione 2. Costituita da: un modulo a fibre (numero di fibre=3; $d_{int_{fibre}}=0.18$ cm; $d_{ext_{fibre}}=0.19$ cm; $L_{modulo}=19.5$ cm; $d_{int_{modulo}}=1.2$ cm) realizzato in laboratorio con area di membrana pari a 28 cm^2 ; una pompa peristaltica (Masterflex-Cole Parmer 7518-10) utilizzata per ricircolare la soluzione da trattare nel lumen delle fibre; un agitatore magnetico (Arex - Heating Magnetic Stirrer) che serve sia per miscelare la soluzione nel serbatoio di alimentazione (velocità di rotazione=5 rpm) che per regolare la temperatura; una pompa ad alto vuoto (EDWARDS RV5, high vacuum international, England) utilizzata per creare il vuoto nello shell del modulo; una trappola di vetro immersa in azoto liquido utilizzata per la raccolta del distillato.

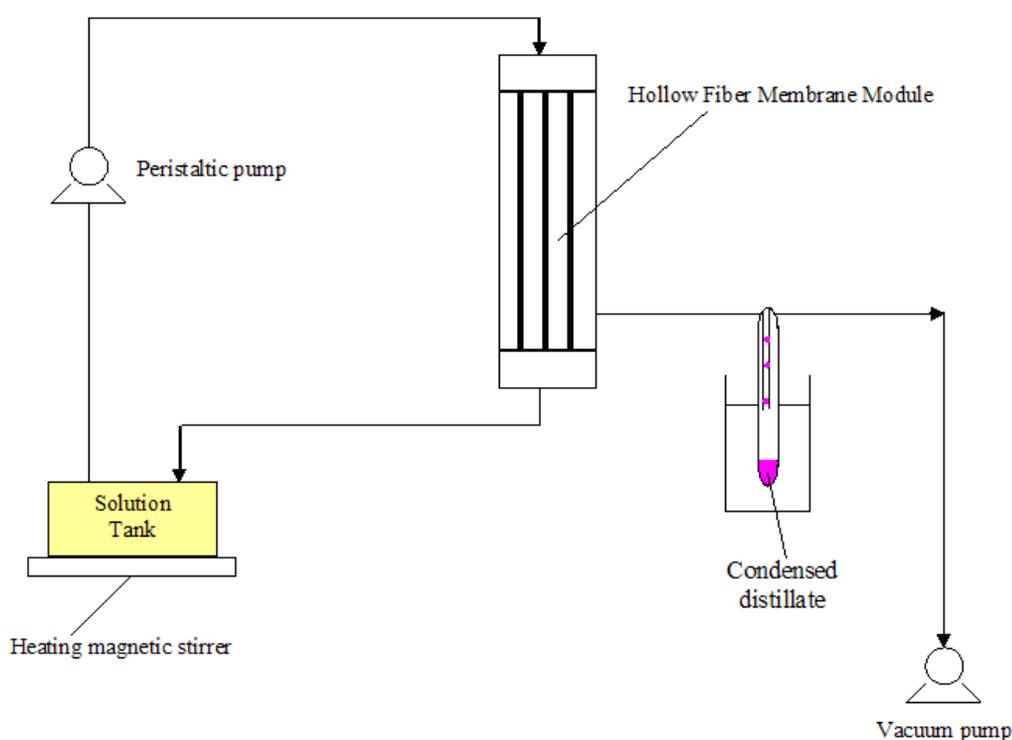


Fig.21. Schema semplificato dell’Impianto di VMD con il modulo a fibre; configurazione 2.



Fig.22. Foto del modulo a fibre realizzato in laboratorio usato nella configurazione 2.

- Configurazione 3. Costituita da: un modulo a fibre (numero fibre=2; $L_{fibre}=5$ cm; $d_{int_{fibre}}=0.18$ cm; $d_{ext_{fibre}}=0.19$ cm) realizzato in laboratorio con area di membrana pari a 5.9 cm²; un agitatore meccanico che serve per miscelare la soluzione da concentrare; una pompa ad alto vuoto (EDWARDS RV5, high vacuum international, England); una trappola di vetro immersa in azoto liquido utilizzata per la raccolta del distillato; una piastra riscaldante (Arex - Heating Magnetic Stirrer) che serve per regolare la temperatura operativa.

I test sono eseguiti applicando il vuoto nel lumen delle fibre, mentre le soluzioni da trattare si trovano all'esterno.

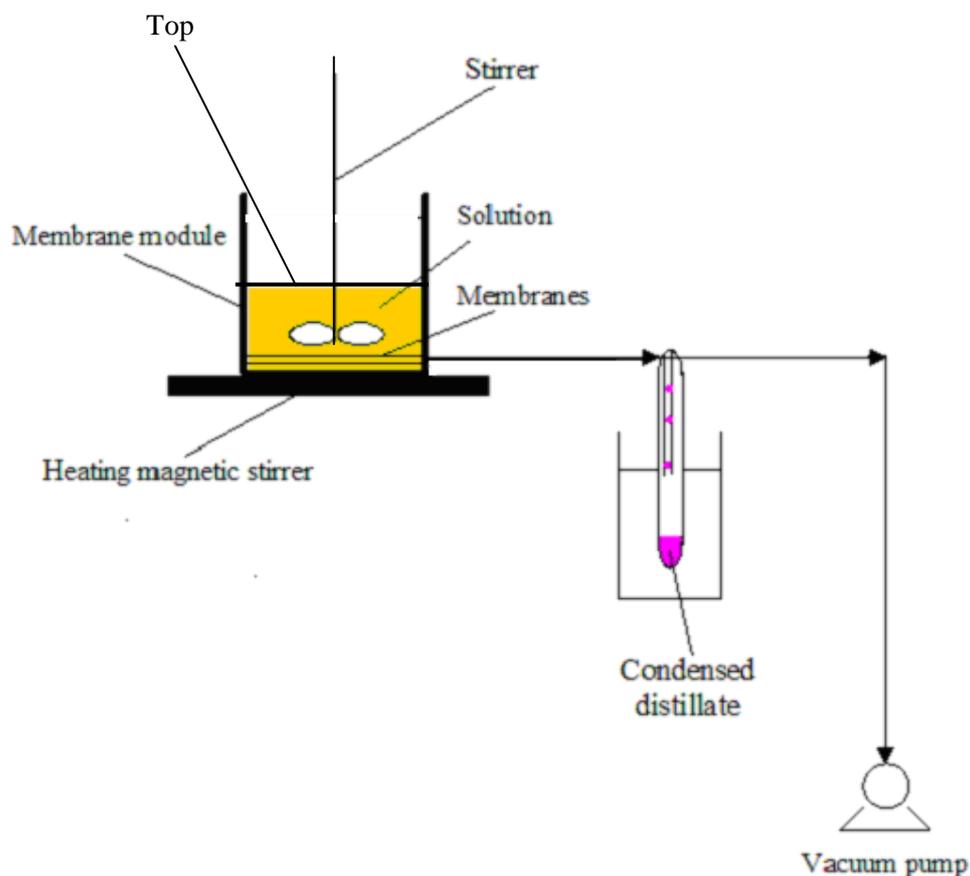


Fig.23. Schema semplificato dell'Impianto di VMD contenente il modulo a fibre con agitatore; configurazione 4.

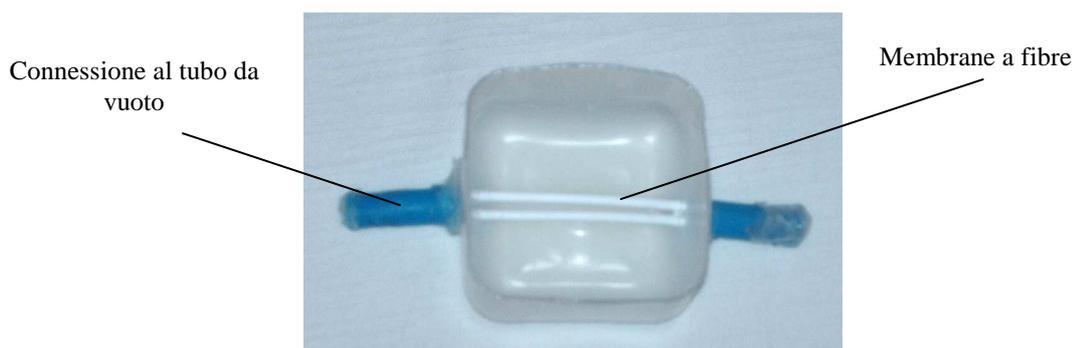


Fig.24. Foto del modulo a fibre usato nella configurazione 4.

- Configurazione 4.** Costituita da: un modulo a fibre (numero fibre=2; $d_{int\,fibre}=0.18$ cm; $d_{ext\,fibre}=0.19$ cm; $L_{modulo}=12.5$ cm; $d_{int\,modulo}=1.2$ cm) realizzato in laboratorio, con possibilità di rotazione intorno al proprio asse (velocità massima di rotazione di circa 5 giri/min) e area di membrana di 14.9 cm²; una pompa ad alto vuoto (EDWARDS RV5, high vacuum international, England); una trappola di vetro immersa in azoto liquido utilizzata per la raccolta del distillato; un box termostato (Delta E) che serve per la regolazione della temperatura. Il vuoto è in corrispondenza del lumen delle fibre, mentre le soluzioni da trattare si trovano all'esterno.

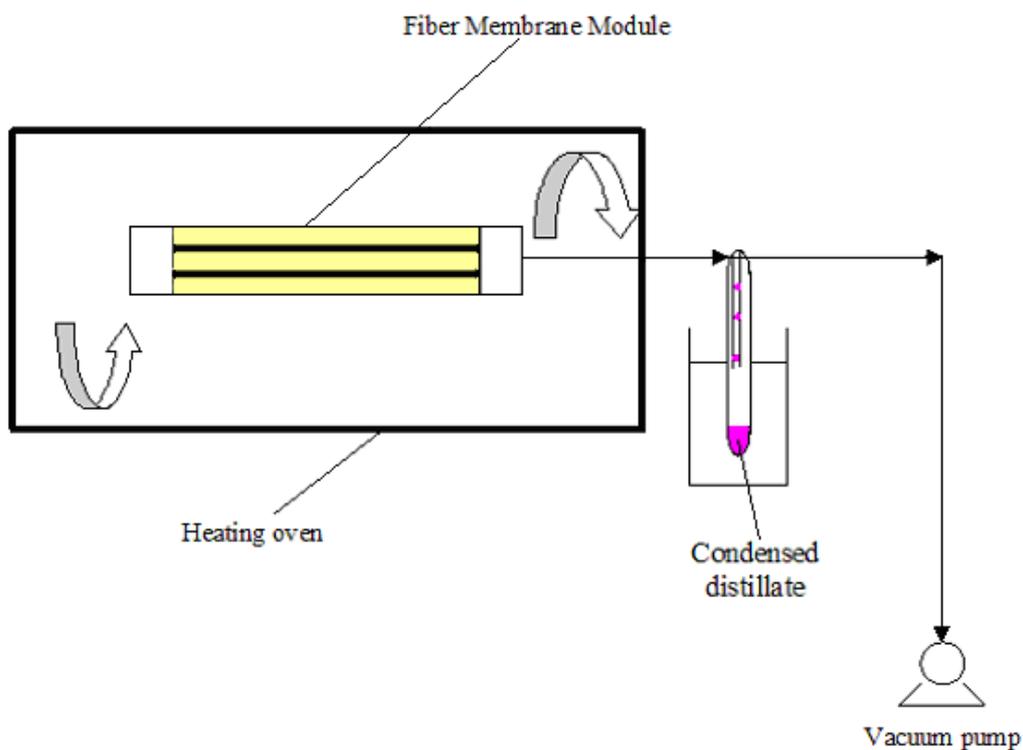


Fig.25. Schema semplificato dell'Impianto di VMD contenente il modulo a fibre rotante; configurazione 3.

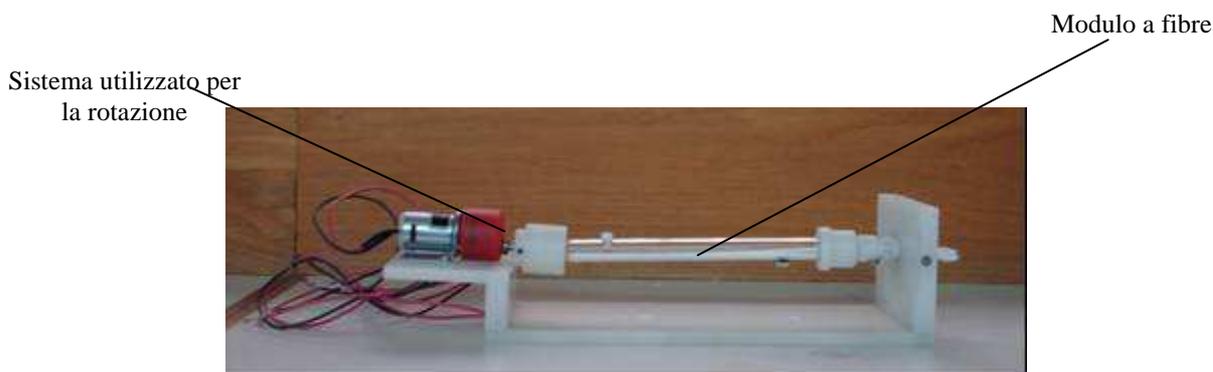


Fig.26. Foto del modulo a fibre rotante usato nella configurazione 3.

- **Configurazione 5.** Costituita da: un modulo a fibre (numero fibre=3; $d_{int_{fibre}}=0.18$ cm; $d_{ext_{fibre}}=0.19$ cm; $L_{modulo}=18$ cm; $d_{int_{modulo}}=1.2$ cm) realizzato in laboratorio di area pari a 10.7 cm²; una pompa ad alto vuoto (EDWARDS RV5, high vacuum international, England); una trappola di vetro immersa in azoto liquido utilizzata per la raccolta del distillato; un box termostato (Delta E) che serve per la regolazione della temperatura. Il vuoto è in corrispondenza del lumen delle fibre, mentre le soluzioni da trattare si trovano nello shell: le fibre, pertanto, chiuse all'estremità inferiore, risultano immerse nella soluzione da trattare. In questo caso è stato previsto anche un sistema di insufflazione di aria (a temperatura ambiente e con una portata di 20 L/h) nella soluzione al fine di favorirne l'essiccamento.

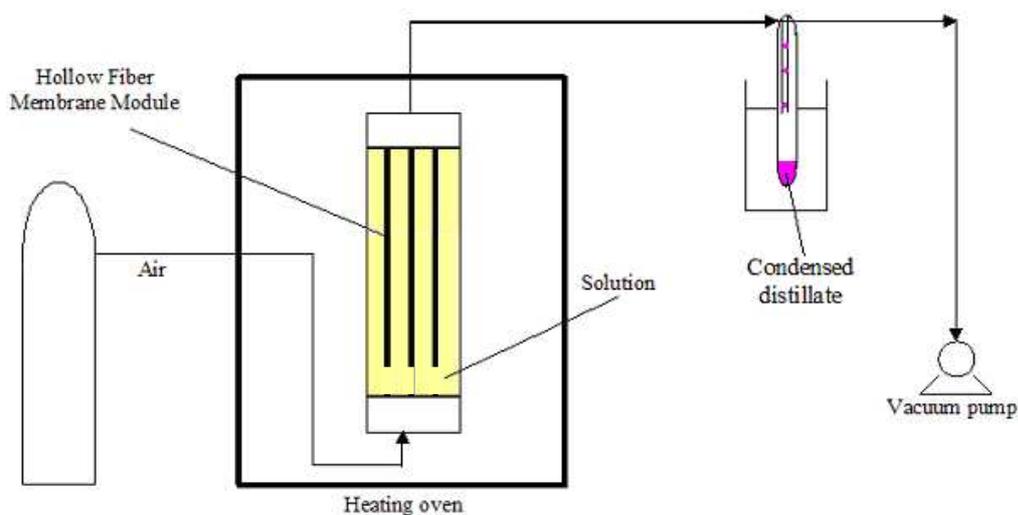


Fig.27. Schema semplificato dell'Impianto di VMD contenente il modulo a fibre; configurazione 5.

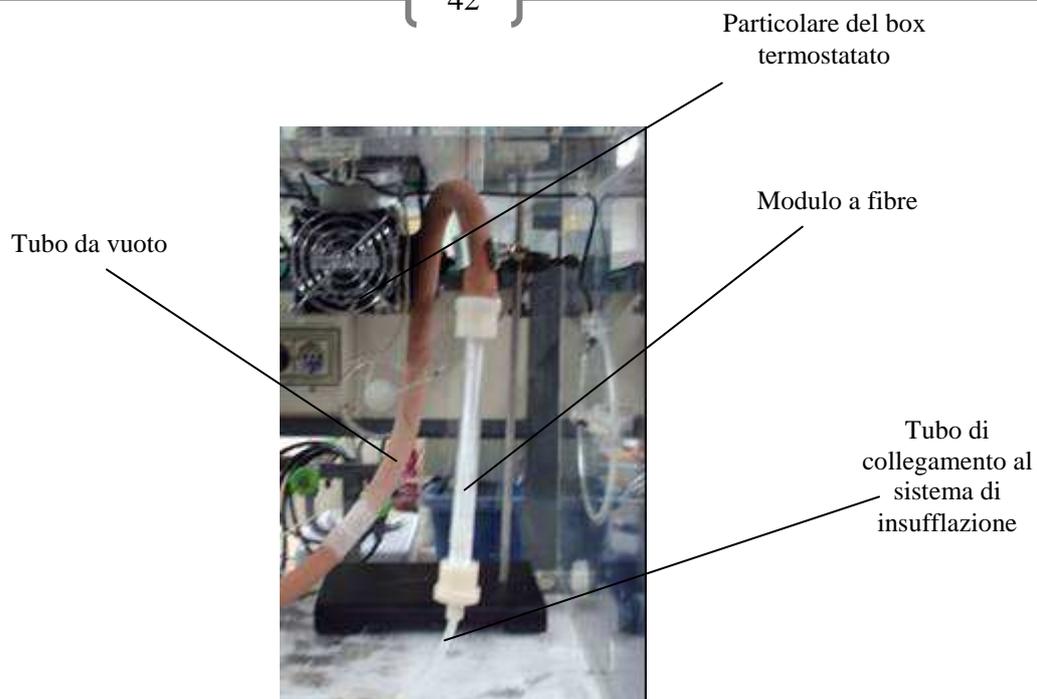


Fig.28. Foto del modulo a fibre usato nella configurazione 5.

- Configurazione 6. Costituita da: un modulo piano commerciale incamiciato (dint=8,5 cm), dotato di agitatore meccanico (STIRRER ES-Velp Scientifica), con area di membrana di 56,7 cm²; una pompa ad alto vuoto (EDWARDS RV5, high vacuum international, England); una trappola di vetro immersa in azoto liquido utilizzata per la raccolta del distillato.

In questo caso un lato della membrana è a contatto con la soluzione da trattare, mentre il vuoto è applicato in corrispondenza dell'altro lato. Durante le prove è possibile miscelare la soluzione mediante l'uso dell'agitatore meccanico e la temperatura è regolata tramite un bagno termostato (Thermo electron corporation HAAKE C-10, Germany) opportunamente collegato al modulo.

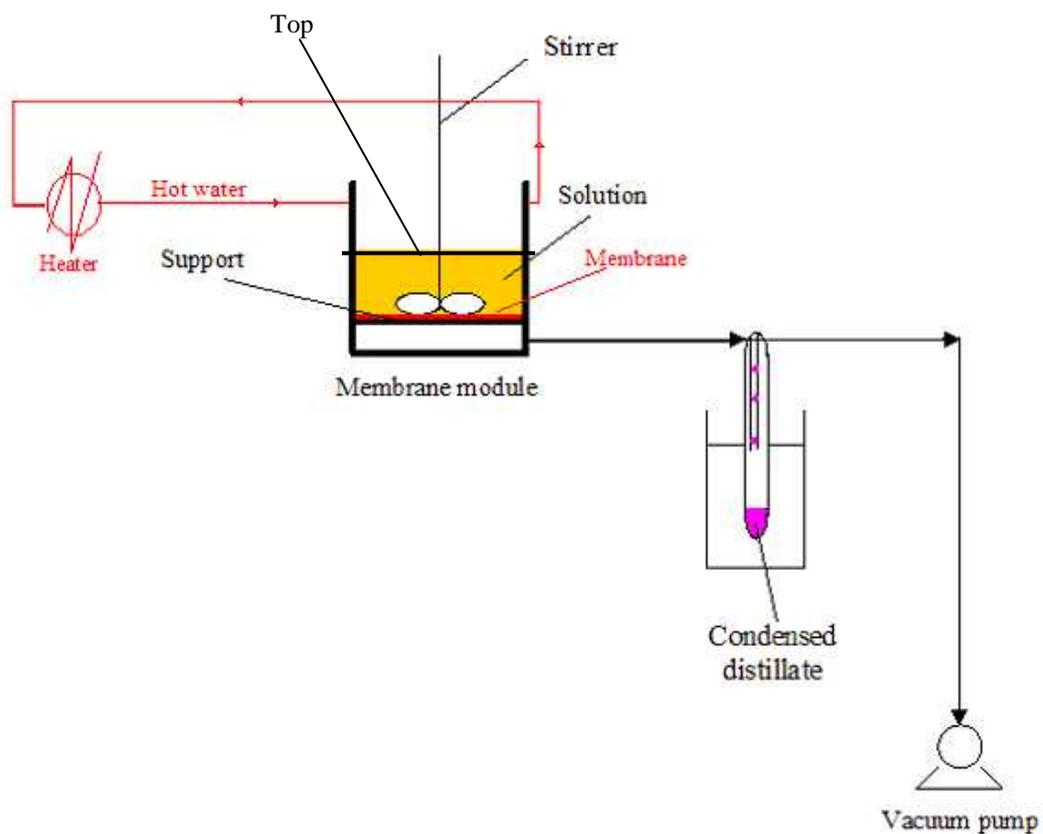


Fig.29. Schema semplificato dell'Impianto di VMD contenente il modulo piano con agitatore; configurazione 6.

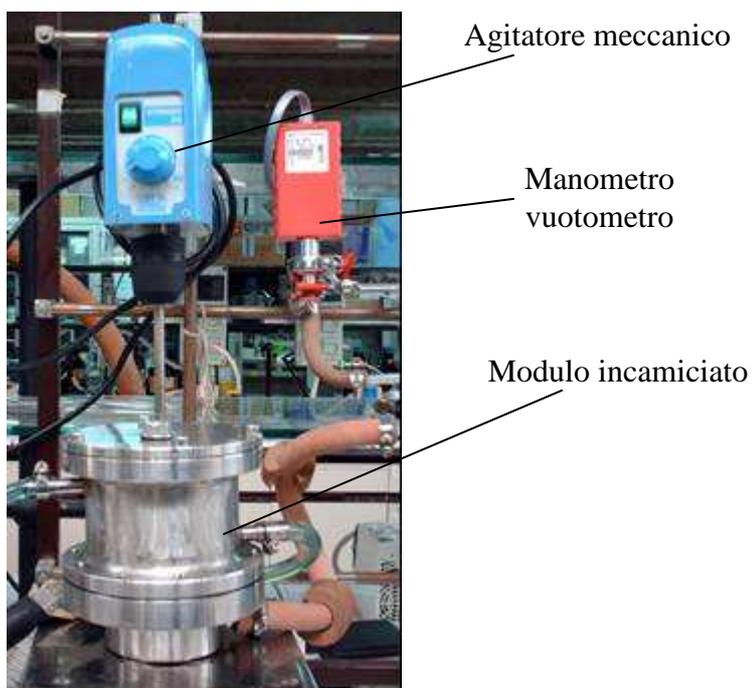


Fig.30. Foto del modulo piano con agitatore usato nella configurazione 6.

I distillati degli impianti dopo la raccolta nella trappola, sono pesati con una bilancia tecnica (GIBERTINI CENT 4000, Italy) e dai dati del peso, del tempo operativo e dell'area di membrana si ricavano i flussi.

La misura finale della concentrazione di solido dei campioni (residuo secco) è stata effettuata tramite l'utilizzo di un analizzatore di umidità (OHAUS MB-45), strumento che determina la variazione di peso di un campione sottoposto ad un ambiente la cui temperatura varia dalla temperatura ambiente a 100°C.

Riferimenti bibliografici

1. A. Criscuoli, M.C. Carnevale, E. Drioli, Evaluation of energy requirements in membrane distillation, *Chemical Engineering and Processing*, 47 (2008) 1098-1105.
2. G.W. Meindersma et al., Desalination and water recycling by air gap membrane distillation, *Desalination* 187 (2006) 291-301.
3. F. Banat et al., Desalination by a “compact SMADES” autonomous solar powered membrane distillation unit, doi:10.1016/j.desal.2006.11.028
4. www.liquicel.com
5. Criscuoli A, Drioli E., Membrane Contactors for gaseous streams treatments. *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical and Biotechnological Applications*. Eds. A.K. Pabby, A.M. Sastre, S.S. Rizri. Production editor K.Kwak, M. Dekker, Inc., in press (2007).
6. www.microdyn-nadir.de