

# Membrane Contactors: principi base

## *1.1 Introduzione*

In accordo con la strategia della “process intensification”, i futuri cicli industriali di produzione devono mirare ad una maggiore capacità produttiva, al risparmio energetico e delle materie prime, all’aumento della sicurezza degli impianti, al miglioramento dei dispositivi di automazione e controllo, alla riduzione dell’ingombro delle apparecchiature e dei costi, all’attenuazione dell’impatto ambientale.

Le operazioni a membrana sono potenzialmente in grado di sostituirsi alle tecniche convenzionali energeticamente dispendiose, consentono un trasporto selettivo e aumentano le efficienze di numerosi processi. Inoltre, la realizzazione di sistemi a membrana compatti, in grado di svolgere le operazioni delle unità di processo tradizionali, rappresenta oggi una reale prospettiva e interessanti sono gli sviluppi legati alla loro integrazione per gli effetti sinergici che ne derivano.

Un settore in cui vengono, ad esempio, impiegati, allo scopo di migliorare la qualità dell’acqua prodotta, di abbatterne i costi e di risolvere il problema dei concentrati, è quello della dissalazione. I risultati ad oggi conseguiti confermano le potenzialità della Micro e Ultra-filtrazione nel rimuovere solidi sospesi e specie colloidali, della Nanofiltrazione per ridurre la durezza dell’acqua e limitare lo scaling, dei cristallizzatori a membrana nel recuperare parte dei sali disciolti, dei distillatori a membrana nell’innalzare i fattori di recupero sino al 90%.

I requisiti della process intensification risultano ben soddisfatti anche quando l’ingegneria delle membrane è applicata all’industria agro-alimentare (trattamento dei succhi di frutta) e l’analogo concetto si sta, oggi, investigando anche nell’industria petrolchimica. Nella produzione di etilene via cracking termico, le membrane sono proposte per la separazione dei gas, la produzione di aria arricchita di ossigeno, la rimozione di idrocarburi e gas acidi dalle acque di scarico e da effluenti delle fornaci, l’eliminazione del coke dalle acque per Microfiltrazione. Analisi energetiche, exergetiche ed economiche confermano la possibilità di pervenire ad un significativo miglioramento della produttività e alla riduzione dei costi rispetto a schemi tradizionali di processo [1].

Fra la grande varietà di operazioni a membrana, i *membrane contactors* (MC) sono unità relativamente nuove che, a causa dei vantaggi offerti, stanno guadagnando grande considerazione sia nel campo industriale che in quello scientifico. Inoltre, l'integrazione dei MC con le altre operazioni a membrana tradizionali (osmosi inversa, micro-ultra filtrazione e nanofiltrazione, elettrodialisi, pervaporazione, etc.), già largamente utilizzate in molti processi industriali, rende questa tecnologia non solo molto competitiva, ma anche capace di soddisfare tutti i requisiti della process intensification [2].

## **1.2 Generalità sui membrane contactors**

I membrane contactors sono sistemi a membrane sviluppati negli ultimi anni per promuovere il trasferimento di massa tra fasi. La loro principale caratteristica è che la membrana non presenta nessuna particolare selettività per le specie che devono essere trasferite, ma ha unicamente la funzione di barriera inerte tra le fasi coinvolte, evitandone il loro miscelamento [3].

Tutte le tradizionali operazioni quali stripping, scrubbing, assorbimento, estrazione liquido-liquido, emulsificazione, cristallizzazione e distillazione, possono essere condotte con questi sistemi [2].

Le prestazioni dei membrane contactors dipendono fortemente dalle proprietà delle membrane utilizzate; queste ultime sono polimeriche microporose (dimensione dei pori intorno a 0,1-0,2  $\mu\text{m}$ ) e possono essere sia idrofobiche che idrofiliche; i materiali idrofobi, che preferibilmente vengono utilizzati per la preparazione delle membrane da destinare a tale scopo, sono il polipropilene (PP), il politetrafluoroetilene (PTFE), il polivinildenfluoruro (PVDF) [2].

Solitamente una fase riesce a permeare attraverso i pori della membrana, mentre l'altra è bloccata al loro ingresso, dove si realizza l'interfaccia, ed il trasferimento di massa avviene per semplice diffusione.

Nel caso in cui ci si riferisce all'utilizzo di una membrana idrofobica, questa può essere bagnata dalla fase non polare o riempita da un gas, mentre la fase acquosa/polare non può penetrare all'interno dei pori (fig.1) [3].

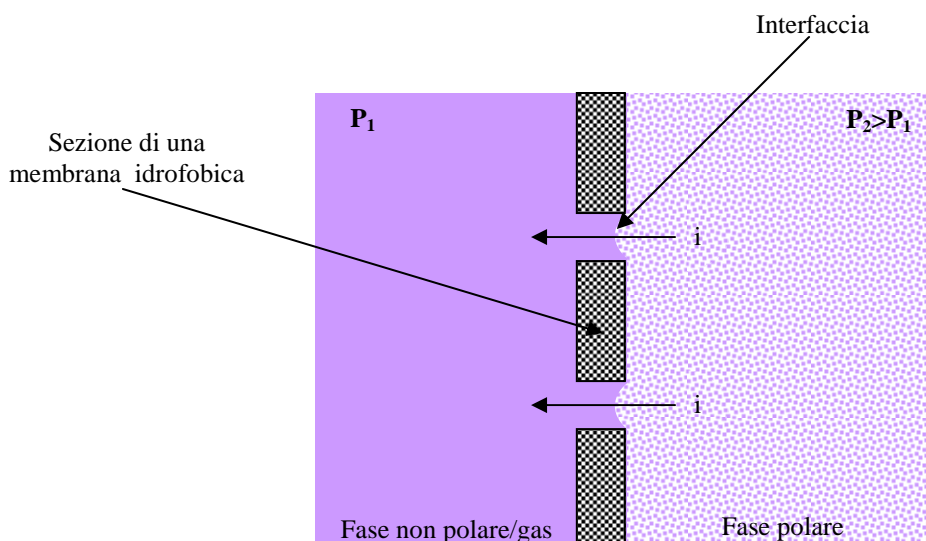


Fig. 1. Interfaccia tra fase non polare/gas e fase polare in una membrana idrofobica [3].

Al fine di evitare il miscelamento delle due fasi, bisogna porre particolare attenzione alla pressione operativa del sistema. Innanzitutto la pressione della fase acquosa/polare deve essere maggiore di quella della fase non polare: questo permette di ridurre eventuali dispersioni dalla fase non polare nella fase polare e di stabilizzare l'interfaccia. Molto spesso l'area di interfaccia può essere stabilita all'ingresso del poro solo se si impedisce la penetrazione della fase acquosa/polare all'interno dei pori della membrana. In effetti, l'idrofobicità del materiale, non è garanzia di non penetrazione della fase acquosa/polare all'interno dei pori; se viene superato un valore critico di pressione, chiamato di inondamento, la membrana perde la sua idrofobicità e la fase acquosa/polare comincia a bagnarla [3]. Il valore della pressione di inondamento, per un particolare materiale, dipende dalla dimensione dei pori, dalla tensione superficie/interfaccia, dall'angolo di contatto tra la membrana ed il fluido. L'idrofobicità di una membrana può essere influenzata anche dalle interazioni che essa ha con la fase coinvolta che provoca dei cambiamenti nella struttura e nella morfologia della membrana stessa [3].

Il bagnamento di una membrana può essere parziale o totale: nel primo caso le due fasi sono solo in qualche parte in contatto all'interno dei pori della membrana, mentre il completo bagnamento si ha quando le due fasi sono miscelate ed il membrane contactor perde le sue funzioni [3].

La figura 2 mostra il trasferimento di una specie  $i$  attraverso i micropori di una membrana idrofilica da una fase organica verso una fase acquosa; in questo caso la corrente organica non può passare attraverso i pori e l'interfaccia si realizza lato organico[3].

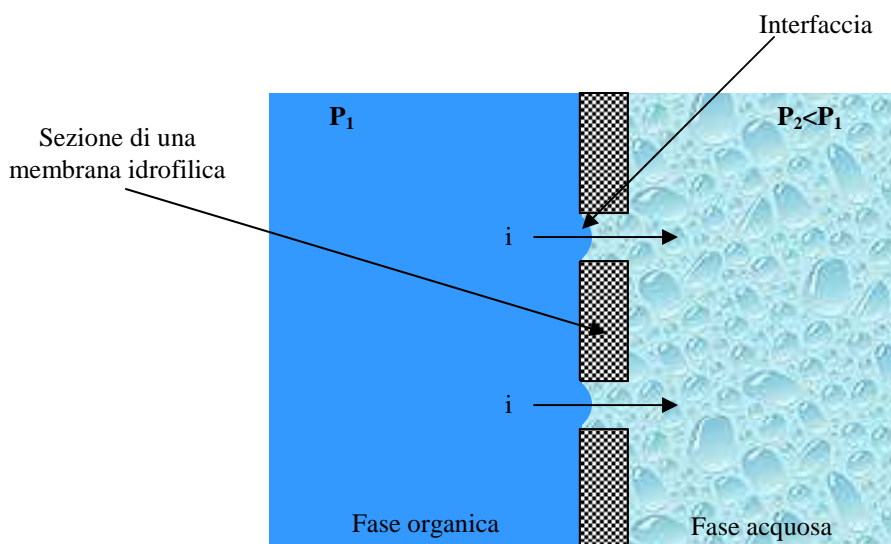


Fig. 2. Interfaccia tra fase organica e fase acquosa in una membrana idrofilica [3].

Come per le membrane idrofobiche, l'interfaccia all'ingresso dei pori è garantita fino a quando non viene superato il valore di inondamento [3].

In generale, flussi trans-membrana elevati possono ottenersi al ridursi dello spessore della membrana ed all'aumentare della porosità e dimensione dei pori; tuttavia, una porosità elevata, può comportare, nelle operazioni gas-liquidi, problemi di coalescenza delle bolle, così come un aumento della dimensione dei pori riduce la pressione di inondamento e, di conseguenza, il range di pressioni operative.

Tra i vantaggi dei membrane contactors, c'è quello di realizzare un'area interfacciale ben definita e costante che permette di promuovere un efficiente trasferimento di massa.

Ulteriori aspetti positivi sono rappresentati da: assenza di dispersione tra le fasi, mancanza di necessità a lavorare con fluidi a differente densità, possibilità di variare la portata delle correnti indipendentemente e senza incorrere in problemi di loading, flooding e foaming, tipici dei sistemi convenzionali [3].

Gli svantaggi sono legati principalmente alla presenza di un'addizionale resistenza al trasporto di massa (la membrana stessa) ed al limitato range di pressioni operative vincolato al valore di break-through.

### ***1.3 Campi di applicazione dei membrane contactors***

In generale tutte le operazioni basate sul trasporto di massa tra due fasi in contatto fra loro possono essere condotte tramite membrane contactors [3].

I numerosi vantaggi offerti dalla tecnologia dei MC rendono queste apparecchiature molto utili in molteplici applicazioni, tra cui:

- Membrane strippers/scrubbers ed estrazioni liquido-liquido “a membrana”;
- Distillazione osmotica;
- Cristallizzatori a membrana;
- Distillazione a membrana.

Un particolare approfondimento, comprensivo di analisi critica dello stato dell’arte, viene presentato per la distillazione a membrana, processo di interesse della tesi di dottorato.

### ***1.3.1 Membrane strippers/scrubbers ed estrazioni liquido-liquido “a membrana”***

Sia per le membrane strippers che per quelle scrubbers il contatto si realizza tra una fase liquida ed una fase gas; la differenza tra i due sistemi sta nella direzione in cui le specie sono trasferite: nel primo caso dal liquido al gas, viceversa nel secondo. Si tratta di sistemi usati per il trasporto di specie volatili contenute nelle fasi: il trasporto della specie avviene grazie ad un gradiente di pressione parziale. Nel caso di correnti contenenti differenti specie volatili, è possibile ottenere un trasferimento simultaneo: ossigeno disciolto, per esempio, può essere rimosso dall’acqua tramite strippaggio con una corrente di anidride carbonica, mentre, a causa del gradiente di pressione parziale, la CO<sub>2</sub> può diffondere in acqua [4].

Le membrane solitamente utilizzate sono idrofobiche e riempite di gas, poiché le specie volatili hanno diffusione effettiva maggiore nei gas rispetto ai liquidi e, di conseguenza la resistenza offerta dalla membrana è notevolmente ridotta, con il conseguente miglioramento del trasporto di massa.

Questi sistemi possono essere considerati valide alternative alle colonne impaccate o a bolle [3].

Applicazioni di questo processo sono: assorbimento/desorbimento di H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, gas acidi, aromi, ammine, etc; gassificazione/degassificazione (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) di liquidi provenienti da brodi di fermentazione; umidificazione/deumidificazione di aria; rimozione di fenolo dall’acqua; ozonazione di acqua etc. L’applicazione più nota e diffusa riguarda gli ossigenatori del sangue (polmone artificiale) [3].

I membrane contactors possono anche essere utilizzati per condurre estrazioni liquido-liquido, operazioni per le quali solitamente si utilizzano colonne, mixer-settler (agitatori regolabili) o dispositivi a centrifuga. La forza spingente del processo è la differenza di concentrazione e le membrane possono essere sia idrofobiche che idrofiliche a secondo dell’affinità tra la specie

da trasferire e la corrente utilizzata. Anche in questo caso è possibile il trasferimento simultaneo di differenti soluti [3].

Le membrane liquide supportate costituiscono un primo esempio di studio sui MC per estrazioni da correnti liquide.

In tali sistemi i lati della membrana sono a contatto con due fasi acquose, l'alimentazione che deve essere trattata e la fase di strippaggio, rispettivamente; i micropori della membrana sono solitamente riempiti con una fase organica e la rimozione delle specie, dall'alimentazione alla fase di strippaggio, avviene tramite diffusione attraverso la fase organica e la sola fase di strippaggio: la forza spingente è la differenza di concentrazione [3].

Le prestazioni del processo dipendono principalmente dall'affinità tra le specie e la fase organica. Al fine di incrementare il trasporto di massa, è possibile introdurre un carrier nella fase organica che formando reversibilmente un complesso carrier-specie rende possibile il trasferimento dal lato alimentazione al lato di strippaggio dove la specie è rilasciata e rimossa; nel caso in cui il carrier è altamente specifico per la specie che deve essere separata, si possono ottenere alti valori di selettività. Per questo tipo di configurazione le membrane utilizzate sono idrofobiche e l'area interfacciale è stabilita all'ingresso dei pori della membrana; al fine di garantire il riempimento dei pori con la fase organica, è necessario che la fase organica/carrier sia immiscibile con la corrente acquosa [3].

I micropori della membrana possono essere riempiti anche da una fase acquosa in cui è dissolto il carrier: in questo caso la membrana utilizzata è idrofilica e separa due fasi organiche immiscibili dalla fase acquosa [3].

Solitamente le fasi a contatto con la membrana sono liquide, ma sono state investigate anche applicazioni riguardanti fasi gas.

Le prestazioni del processo dipendono fortemente dalle proprietà della soluzione immobilizzata nei micropori (viscosità, volatilità), dalla concentrazione e selettività del carrier, dalla fluidodinamica delle fasi e dalle caratteristiche della membrana.

Tra le varie applicazioni si ricordano il trasporto selettivo di ioni metallici al fine di ottenerne la separazione, estrazione di metalli dalle acque di scarico dell'industria metallurgica, separazioni di miscele di olefine e paraffine, estrazione di fruttosio da miscele di zuccheri contenuti in brodi di fermentazione [2].

### ***1.3.2 Distillazione osmotica***

Il processo sviluppato negli anni 90 dalla Osmotec inc. utilizzava membrane simili a quelle usate nell'osmosi inversa. Il principale limite risiedeva nel fatto che, avendosi inevitabilmente

una certa controdiffusione del soluto usato come "agente osmotico" verso l'alimentazione da trattare, era necessario l'utilizzo di sostanze perfettamente compatibili con il prodotto. Ad esempio, per concentrare succhi di frutta si doveva ricorrere a soluzioni zuccherine, con flussi e concentrazioni raggiungibili in conseguenza limitati. Con lo sviluppo/preparazione di membrane porose idrofobe (tipicamente in PTFE o polipropilene) altamente permeabili a gas e vapori, impermeabili a soluti non volatili, e capaci, a causa della loro idrofobicità e del ridotto diametro dei pori, di bloccare il passaggio di correnti liquide acquose, l'osmosi diretta è stata anche denominata "distillazione osmotica".

La "distillazione osmotica" implica l'evaporazione dell'acqua dal lato alimentazione e la sua condensazione sul lato estrattore ed è stata sviluppata dal Syrinx Research Institute (Australia) agli inizi degli anni 90 usando come estrattore salamoia concentrata. Il limite del processo è rappresentato dalla difficoltà di operare con salamoia in fase di rigenerazione.

Le apparecchiature più note, utilizzate per tale processo, sono i moduli Liqui-Cel della Hoechst Celanese con membrane in polipropilene porose nella forma di fibre cave, caratterizzate da elevate superfici per unità di volume [5].

### ***1.3.3 Cristallizzatori a membrana***

Si tratta di sistemi che mirano alla cristallizzazione di soluti di interesse rimuovendo acqua da alimentazioni quasi alla saturazione. Il processo comporta la formazione e precipitazione di cristalli sulla superficie della membrana che potrebbe essere causa di occlusione dei pori di quest'ultima [3].

In un cristallizzatore a membrana, membrane idrofobiche microporose separano generalmente due sottosistemi liquidi che differiscono in temperatura e/o composizione: il solvente volatile evapora all'interfaccia della membrana in contatto con la soluzione che cristallizza (alimentazione o retentato), diffonde attraverso i pori e condensa sul lato opposto (distillato o stripping). La forza spingente del processo, il gradiente di tensione di vapore tra entrambi i lati della membrana, può essere generato da un gradiente di temperatura, nei cristallizzatori a membrana termici, o da un gradiente di concentrazione, nella cristallizzazione a membrana osmotica. In questo tipo di apparecchiature la membrana non è semplicemente un supporto dove avviene l'evaporazione del solvente, ma induce la nucleazione eterogenea a bassi rapporti di supersaturazione, in funzione delle caratteristiche di superficie della membrana [2].

I cristallizzatori a membrana rappresentano un'alternativa ai metodi convenzionali usati per la produzione di cristalli, come l'evaporazione [3]; sono studiati, anche, nella realizzazione di

sistemi a membrana integrati di dissalazione e nella cristallizzazione di composti organici a basso peso molecolare e di proteine [2].

#### **1.3.4 Distillazione a membrana**

Nella distillazione a membrana il vapore acqueo ed i composti volatili possono essere rimossi da soluzioni acquose applicando solitamente un gradiente di temperatura attraverso una membrana idrofobica microporosa; tale gradiente genera, a sua volta, un gradiente di tensione di vapore di transmembrana, ossia la forza spingente del processo di separazione. Il trasporto di massa è, inoltre, accompagnato da un trasporto di calore, dall'alimentazione alla corrente di distillato. La natura idrofobica della membrana previene la penetrazione della soluzione acquosa nei pori dando luogo ad un'interfaccia vapore-liquido a ciascun ingresso di questi ultimi [3].

Tra le varie configurazioni che possono essere utilizzate per imporre una differenza di pressione parziale attraverso una membrana si ricordano:

- **Direct contact Membrane Distillation (DCMD)**: la membrana è lambita da entrambi i lati da due correnti liquide, di cui una è calda e l'altra è fredda;
- **Vacuum membrane distillation (VMD)**: un lato della membrana è lambito da una corrente liquida calda e all'altro è applicato il vuoto;
- **Air gap membrane distillation (AGMD)**: un lato della membrana è a contatto con una corrente liquida, mentre il lato permeato consiste in una superficie condensante separata, dalla membrana, da un air gap;
- **Sweeping gas membrane distillation (SGMD)**: un lato della membrana è a contatto con una corrente liquida, mentre dall'altro lato (lato permeato) è inviato un gas di strippaggio.

In particolare, le configurazioni prese in esame durante il lavoro di tesi di dottorato, sono state la DCMD e la VMD a causa della maggiore semplicità di realizzazione e di gestione degli impianti da laboratorio da utilizzare per le prove sperimentali.

Nelle seguenti figure si riportano gli schemi delle interfacce che si realizzano in una membrana idrofobica nei casi di DCMD e VMD.



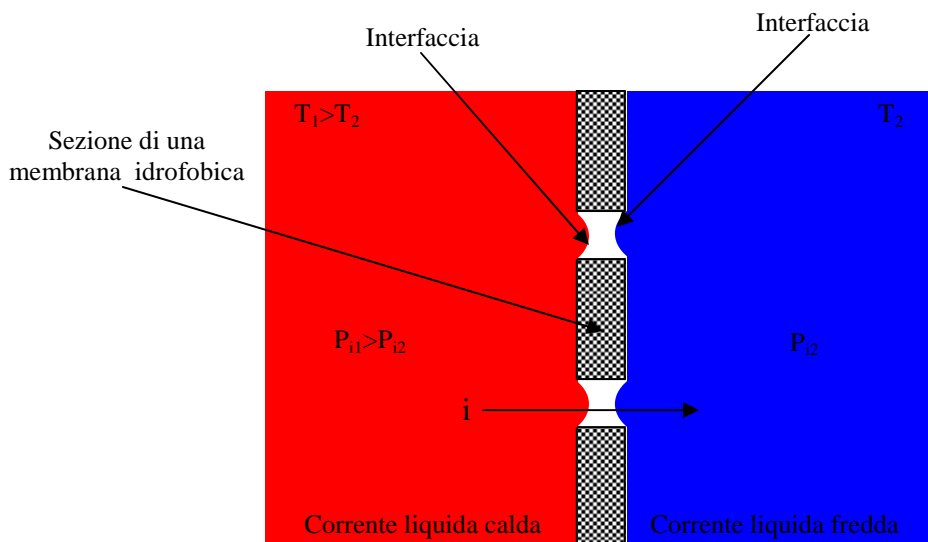


Fig. 3. Interfaccia tra due fasi liquide in una membrana idrofobica; DCMD.

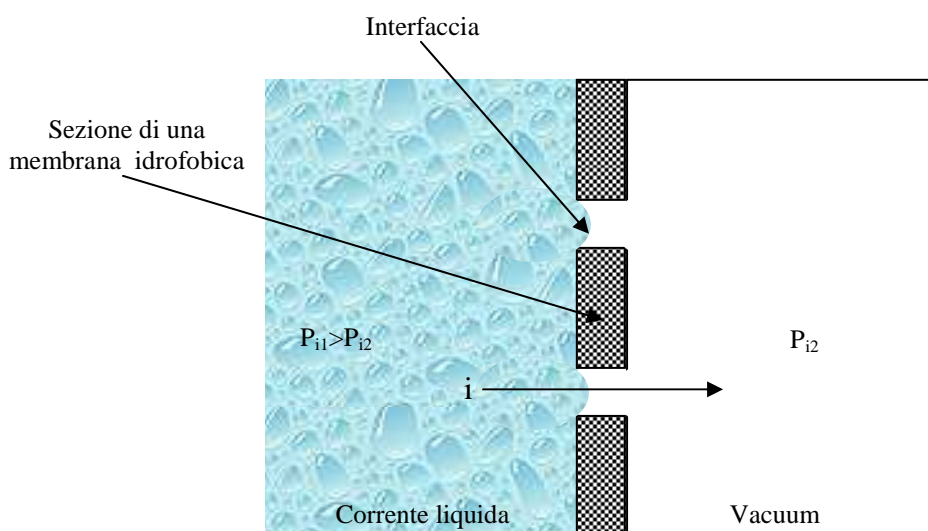


Fig. 4. Interfaccia tra una fase liquida ed il vuoto in una membrana idrofobica; VMD.

In entrambi i processi le resistenze al trasporto sono rappresentate da: fase liquida calda (resistenza che può essere ridotta aumentando la portata di alimentazione in modo da avere un aumento di Reynolds e quindi della turbolenza); membrana (tale resistenza può essere ridotta agendo sulle caratteristiche della membrana come il diametro dei pori, la porosità, lo spessore); fase liquida fredda solo nella DCMD (come per la fase liquida calda, questa resistenza può essere ridotta aumentando la portata operativa).

Nelle figure successive si mostrano gli schemi delle resistenze (secondo l'analogia elettrica) al trasporto di massa e di calore ed i profili di temperatura e di concentrazione che si

realizzano nel bulk delle fasi a contatto con la membrana e attraverso la membrana stessa, per la DCMD [3].

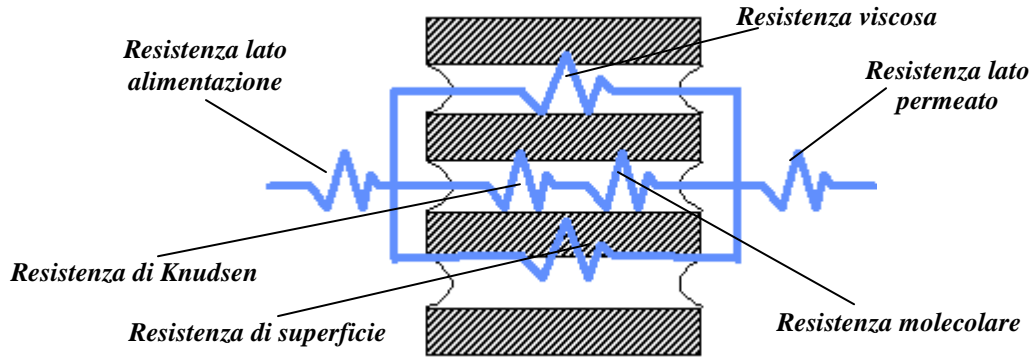


Fig.5. Schema delle resistenze, in serie ed in parallelo, al trasporto di massa nella DCMD [3].

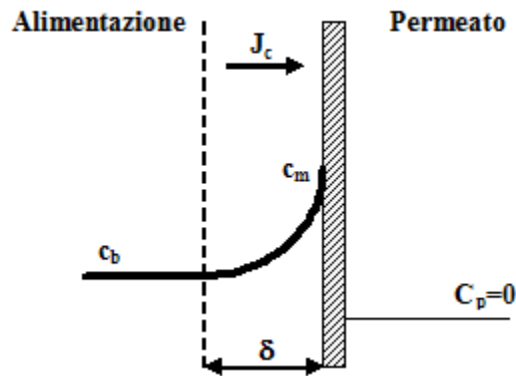


Fig. 6. Sviluppo del profilo di concentrazione nello strato di confine in condizioni stazionarie, conosciuto come fenomeno di polarizzazione per concentrazione [3].

Il flusso di materia, attraverso i micropori della membrana, è calcolato tramite la seguente equazione:

$$J = K_m \cdot (P_1 - P_2) \quad (1)$$

dove:

J, flusso attraverso la membrana;

$P_1, P_2$ , tensione di vapore alle interfacce della membrana.

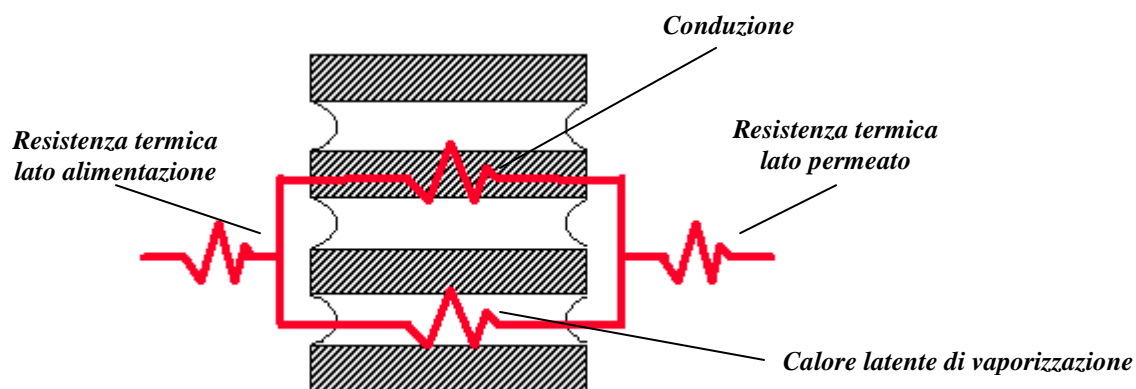


Fig. 7. Schema delle resistenze, in serie ed in parallelo, al trasporto di calore nella DCMD [3].

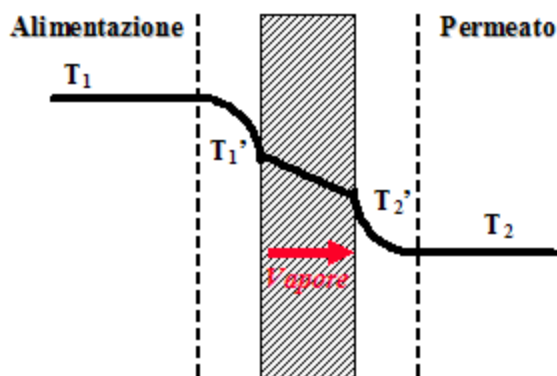


Fig. 8. Tipico profilo di temperatura nella DCMD con fenomeno di polarizzazione per temperatura messo in evidenza [3].

Nel caso della distillazione a membrana il fenomeno di polarizzazione per concentrazione può essere trascurato rispetto a quello di polarizzazione per temperatura; la forza spingente nel processo è, infatti, rappresentata da un gradiente di tensione di vapore che è funzione della temperatura in accordo con l'equazione di Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dP^0}{dT} = \frac{p^0 \lambda}{RT^2} \quad (2)$$

dove  $\lambda$  è il calore latente di vaporizzazione, R la costante dei gas e T la temperatura assoluta [3].

La polarizzazione per temperatura può essere calcolata tramite il coefficiente di polarizzazione termica che è funzione delle temperature di bulk e di superficie della membrana:

$$\tau = (T_{hm} - T_{cm}) / (T_h - T_c) \quad (3)$$

dove:

$\tau$ , coefficiente di polarizzazione termica;

$T_{hm}, T_{hc}$ , temperature alle interfacce della membrana;

$T_h, T_c$ , temperature lati caldo e freddo.

Come già riportato, nel processo di distillazione a membrana c'è un trasferimento di calore dall'alimentazione al distillato. In particolare, per la DCMD:

- dal bulk dell'alimentazione all'interfaccia della membrana (calore trasferito attraverso il film lato alimentazione);
- dall'interfaccia della membrana lato alimentazione all'interfaccia della membrana lato distillato (calore trasferito attraverso la membrana);
- dall'interfaccia della membrana lato distillato al bulk del distillato (calore trasferito attraverso il film lato distillato).

Il calore trasferito attraverso i film è dovuto al fenomeno di polarizzazione per temperatura e per avere un processo efficiente le resistenze di film devono essere minimizzate. Per quanto riguarda il calore trasferito attraverso la membrana, esso è dovuto alla conduzione attraverso il materiale della membrana ed il gas/vapore all'interno dei pori (tale quota rappresenta il calore "perso", non utilizzato nel processo) così come al trasferimento di calore latente di vaporizzazione con il flusso di massa [3].

Il flusso di calore è espresso dalla seguente equazione:

$$Q = H\tau(T_h - T_c) \quad (4)$$

dove:

$Q$ , flusso di calore;

$H$ , coefficiente di trasferimento di calore della membrana;

$T_h, T_c$ , temperature lati caldo e freddo;

$\tau$ , coefficiente di polarizzazione termica.

Le potenzialità della distillazione a membrana sono ben conosciute, ma per contro, le richieste energetiche legate a tale processo rappresentano oggi la principale limitazione alla sua

implementazione a livello industriale. Per una buona performance del processo bisognerebbe ottenere, infatti, alti flussi di distillato con moderati consumi energetici.

Il trasferimento di calore che avviene in un modulo di distillazione a membrana porta ad un raffreddamento della corrente calda e, nel caso della DCMD, ad un riscaldamento del distillato. Di conseguenza, al fine di garantire una forza spingente costante, è necessario fornire calore alla corrente calda e rimuovere calore dal distillato. Il riscaldamento ed il raffreddamento delle correnti, rappresentano le richieste energetiche del processo di DCMD. Quando si considera il processo di VMD, l'energia di raffreddamento è sostituita dai consumi energetici della pompa da vuoto.

In letteratura sono riportati molti studi riguardanti il fenomeno di polarizzazione per temperatura e l'effetto delle proprietà delle membrane e delle condizioni operative sulle prestazioni del processo.

La performance del processo dipende principalmente dalle proprietà della membrana, dalle condizioni operative e dalle caratteristiche del modulo in cui alloggiare la membrana.

Solitamente vengono utilizzate membrane idrofobe in polipropilene, teflon, polivinildenfluoruro ecc. Membrane molto porose (il diametro dei pori varia da 0.2 a 1  $\mu\text{m}$ ) e spesse (spessore dell'ordine dei 100  $\mu\text{m}$ ) contribuiscono a ridurre il calore perso per conduzione; pori di grandi dimensioni permettono di ottenere alti flussi di distillato insieme, però, a più bassi valori della pressione di inondamento, aumentando, così, la possibilità di penetrazione del liquido attraverso i pori (perdita di idrofobicità). Per quanto riguarda le condizioni operative, il flusso trans-membrana è fortemente influenzato dalla temperatura della corrente di alimentazione e, a seguire, dalla sua portata e dalla pressione parziale che si stabilisce al lato permeato (quest'ultima dipende dalla temperatura della corrente fredda nella DCMD e dal grado di vuoto nella VMD). L'aria intrappolata nei pori offre resistenza al flusso di vapore attraverso la membrana e flussi più alti possono essere ottenuti quando le correnti alimentate sono deaerate; per contro la deaerazione contribuisce al fenomeno di bagnamento dei pori.

Anche il progetto del modulo in cui alloggiare la membrana ha un ruolo molto importante nell'ottimizzazione delle prestazioni del processo. Un modulo ben progettato dovrebbe garantire: distribuzione uniforme della portata (in modo che la superficie della membrana sia tutta messa a contatto con la soluzione da trattare); riduzione del fenomeno di polarizzazione per temperatura (in modo da favorire l'evaporazione); riduzione delle perdite di carico (per evitare problemi di inondamento e ridurre i costi di pompaggio); riduzione della perdita di calore della soluzione lungo di esso (in modo da ridurre i consumi energetici legati al

riscaldamento/raffreddamento). Inoltre, per quanto riguarda il tipo di modulo da utilizzare, bisogna considerare che, se da un lato quelli a fibre hanno il vantaggio di un alto rapporto area/volume, dall'altro presentano il problema della vibrazione/deformazione delle fibre durante il passaggio del fluido e dell'impaccamento non uniforme delle fibre (che comporta una cattiva distribuzione della corrente liquida sulla superficie della membrana).

Nelle tabelle successive si riassumono le principali informazioni presenti in letteratura relativamente ai processi di DCMD e VMD. In particolare, si riportano solo i lavori per cui vi sono dati sul tipo di modulo usato, sulle caratteristiche delle membrane, sulle condizioni operative e sui flussi ottenuti. I dati mostrano come sia possibile ottenere risultati differenti al variare delle caratteristiche del modulo e delle membrane.

Tab 1. Dati di letteratura riguardanti il processo di DCMD.

Referenze	Caratteristiche Modulo	Caratteristiche Membrana	T <sub>r</sub> (°C)	T <sub>d</sub> (°C)	Condizioni operative	J (Kg/m <sup>2</sup> h)
<b>Gryta e Tomaszewska</b> 1998 [6]	Modulo tubolare (capillare)	PP dout/din=2.6/1.8 mm ε=0.75, d <sub>p</sub> =0.25μm,	80	20	H <sub>2</sub> O v <sub>f</sub> =0.114 m/s vd=0.029 m/s	12.3
<b>Martinez e Florido</b> 2001 [7]	2 compartimenti rettangolari con 9 canali (55x7x0.4 mm)	PVDF ε=0.70, d <sub>p</sub> =0.45μm, δ <sub>m</sub> =0.125mm	50	14	H <sub>2</sub> O Q <sub>f</sub> =72 l/h	28
<b>Hsu et al.</b> 2002 [8]	2 compartimenti cilindrici (L=12 cm, d=6cm)	PTFE ε=0.70, d <sub>p</sub> =0.20μm, δ <sub>m</sub> =0.175mm	45	20	Q <sub>f</sub> =198 l/h [NaCl]=5%	42
<b>Ugrozov et al</b> 2003[9]	/	Area (piana)=625 cm <sup>2</sup> Copolimero di PTFE e PVDF ε=0.70, r <sub>p</sub> =0.25μm, δ <sub>m</sub> =120μm	70	10	H <sub>2</sub> O Q <sub>f</sub> =250.2 l/h	17
<b>Cath et al.</b> 2003 [10]	2 blocchi in acrilico con 3 canali (200x2x3 mm)	Area (a croce)=12 cm <sup>2</sup> PP ε=0.70, r <sub>p</sub> =0.22μm, δ <sub>m</sub> =150μm	60	20	v <sub>f</sub> =v <sub>d</sub> =1.75 m/s [NaCl]=0.6 g/l P=108 KPa	25
<b>M. Khayet et al.</b> 2006 [11]	Cella in acciaio composta da due camere cilindriche dotate di agitatori	Area=2.75×10 <sup>-3</sup> m <sup>2</sup> SMM-blended PEI M12	45	35	H <sub>2</sub> O 670 rpm	4.5·10 <sup>-6</sup> m/s
<b>Yanbin Y. et al.</b> 2006 [12]	Prodotto da Perspex (polymerized methylmethacrylate) con canali di spessore 40 mm, 100 mm di lunghezza, and 2.5 mm di altezza.	GVSP, dp=0.22 μm δ=120 μm ε=0.75 Area=0.004 m <sup>2</sup>	~70	19.7	H <sub>2</sub> O Portata=0.145 m/s	~36
<b>Dan Qu et al.</b> 2009 [13]	Modulo realizzato in tubi di polistirene e due tubi UPVC T. I diametri esterno/interno sono di 20 mm/15mm e la lunghezza effettiva è di 100 mm.	50 membrane a fibre cave idrofobiche in PVDF dout=1mm dint=0.6mm ε=0.80; rp= 0.15 mm;δ= 0.2 mm Amb=94.20 cm <sup>2</sup>	50	20	Retentato (primario) proveniente dal processo di osmosi inversa	~11
<b>Deyin H. et al.</b> 2009 [14]	Tubi in polistirene din/dout = 15/20 mm con due tubi in UPVC T- lunghezza totale=240mm lunghezza effettiva=100mm	50 membrane a fibre cave idrofobiche in PVDF Amb=147 cm <sup>2</sup>	81.8	20.0	Soluzione di NaCl v <sub>feed</sub> =0.50 m/s vd=0.15 m/s	40.5

Tab 2. Dati di letteratura riguardanti il processo di VMD.

Referenze	Caratteristiche Modulo	Caratteristiche Membrana	T <sub>f</sub> (°C)	Condizioni operative	J (Kg/m <sup>2</sup> h)
<b>Bandini, Saavedra, Sarti</b> 1997 [15]	Circolare D=74 mm Diviso in 2 camere di profondità=2 mm Ingresso dell'alimentazione Perpendicolare alla Mb, uscita radiale	PTFE piana d <sub>p</sub> =0.2 μm δ=60 μm ε=0.60 Area=43 cm <sup>2</sup>	35	Miscela Acetone-acqua (5wt%) Q <sub>f</sub> =2.5 l/min Acetone wt%=72 P=30 mbar	28.8
<b>Cath et al.</b> 2003 [10]	2 blocchi in acrilico con tre canali (200x2x3 mm)	Area (a croce)=12 cm <sup>2</sup> PTFE ε=0.70, d <sub>p</sub> =0.22μm, δ <sub>m</sub> =175 μm	40	vf=2.1 m/s [NaCl]=0.6 g/l P=94 KPa	29
<b>Li e Sirkar</b> 2005 [16]	A fibre cave, rettangolare (cross flow) (L=6.4 cm; l=2.5 cm; s=1.8cm)	Supporto in PP 150/330 din=330 μm δ <sub>m</sub> =150 μm r <sub>p</sub> >0.20 μm; ε=0.65 numero fibre=180 (10x18) Area=119 cm <sup>2</sup> Frazione di impaccamento=0.12	85	H <sub>2</sub> O vf=320 cm/min P=60-66 cmHg	71
<b>T. Mohammadi et al.</b> 2006 [17]	/	Idrofobiche in PP d <sub>p</sub> =0.2 mm ε=0.75, δ <sub>m</sub> =163 mm Amb=23 cm <sup>2</sup>	65	50 wt% di L-Lysine-HCl Pd=20 mbar vf=4 m/s	~45
<b>M.S. EL-Bourawi et al.</b> 2007 [18]	piano	Piana commerciale porosa in PTFE, (Tianjin Polytechnic University) d <sub>p</sub> =0.23 μm, τ=916.2m <sup>-1</sup>	55.7	NH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O P = 6.3 kPa v = 0.84 m/s C <sub>0</sub> = 1.0 M	~23
<b>A.Criscuoli et al.</b> 2008 [19]	Modulo a fibre Realizzato in laboratorio	3 fibre in PP commerciali (Membrana GmbH, Germany) din=1.79mm δ=0.51mm d <sub>p</sub> =0.20μm ε =0.75 Amb=0.0028 m <sup>2</sup>	60	H <sub>2</sub> O Pv =10 mbar. Q <sub>f</sub> =42L/h	~40



### *Riferimenti bibliografici*

1. P. Bernardo, A. Criscuoli, G. Clarizia, G. Barbieri, E. Orioli, G. Fleres, M. Picciotti, Applications of membrane unit operation in ethylene process, *Clean Techn Environ Policy*, vol. 6, N°2 (2004) 78-95.
2. E. Drioli, E. Curcio, G. Di Profio, State of the art and recent progresses in membrane contactors, *Chem. Eng. Res. And Des.* 83 (A3) (2005) 223-233.
3. Drioli E, Criscuoli A, Curcio E, *Membrane Contactors: fundamentals, applications and potentialities*, Membrane Science and Technology Series, 11. Elsevier. 2006.
4. A. Criscuoli, E. Drioli, U. Moretti, "Membrane contactors in beverage industry for controlling the water gas composition", in *Advanced Membrane Technology*, editors: E. Drioli, G.G. Lipscomb, and W.S.W. Ho, *Annals of New York Academy of Sciences*, New York, USA 984 (2003) 1-16 ISBN: 1-57331-427-7.
5. <http://www.liquicel.com>
6. M. Gryta, M. Tomaszewska, Heat transport in the membrane distillation process, *J. Membr. Sci.* 144 (1998) 211–222.
7. L. Martinez-Diez, F.J. Florido-Diaz, Desalination of brines by membrane distillation, *Desalination* 137 (2001) 267–273.
8. S.T. Hsu, K.T. Cheng, J.S. Chiou, Seawater desalination by direct contact membrane distillation, *Desalination* 143 (2002) 279–287.
9. V.V. Ugrozov, I.B. Elkina, V.N. Nikulin, L.I. Kataeva, Theoretical and experimental research of liquid-gap membrane distillation process in membrane module, *Desalination* 157 (2003) 325–331.

10. T.Y. Cath, V.D. Adams, A.E. Childress, Experimental study of desalination using direct contact membrane distillation: a new approach to flux enhancement, *J. Membr. Sci.* 228 (2004) 5–16.
11. M. Khayeta, J.I. Menguala, T. Matsuura, Porous hydrophobic/hydrophilic composite membranes Application in desalination using direct contact membrane distillation, *Journal of Membrane Science* 252 (2005) 101–113.
12. Yanbin Yuna, Runyu Mab, Wenzhen Zhang, A.G. Fanec, Jiding Lia, Direct contact membrane distillation mechanism for high concentration NaCl solutions, *Desalination* 188 (2006) 251–262.
13. Dan Qu, Jun Wang, Bin Fan, Zhaokun Luan, Deyin Hou, Study on concentrating primary reverse osmosis retentate by direct contact membrane distillation, *Desalination* 247 (2009) 540–550.
14. Deyin Hou, JunWang, Dan Qu, Zhaokun Luan, Xiaojing Ren, Fabrication and characterization of hydrophobic PVDF hollow fiber membranes for desalination through direct contact membrane distillation, *Separation and Purification Technology* 69 (2009) 78–86.
15. S. Bandini, A. Saavedra, G.C. Sarti, Vacuum membrane distillation: experiments and modeling, *AIChE J.* 43 (2) (1997) 398–408.
16. B. Li, K.K. Sirkar, Novel membrane and device for vacuum membrane distillation-based desalination process, *J. Membr. Sci.* 257 (2005) 60–75.
17. Toraj Mohammadi, Omid Bakhteyari, Concentration of L-lysine monohydrochloride (L-lysine-HCl) syrup using vacuum membrane distillation, *Desalination* 200 (2006) 591–594.
18. M.S. EL-Bourawi, M. Khayet, R. Ma, Z. Ding , Z. Li, X. Zhang, Application of vacuum membrane distillation for ammonia removal, *Journal of Membrane Science* 301 (2007) 200–209.

19. A. Criscuoli, J. Zhong, A. Figoli, M.C. Carnevale, R. Huang, E. Drioli, Treatment of dye solutions by vacuum membrane distillation, *water research* 42 (2008) 5031–5037.