



Università Politecnica delle Marche
Scuola di Dottorato di Ricerca in Scienze dell'Ingegneria
Curriculum in Ingegneria Civile, Ambientale, Edile e Architettura

Applicazioni avanzate di osmosi ed ultrafiltrazione per il trattamento di matrici complesse

Tesi di dottorato di:

Diego Cingolani

Relatore:

Prof. Paolo Battistoni

Coordinatore:

Prof. Stefano Lenci

XV ciclo – nuova serie

Ringraziamenti

Tre anni di esperienza davvero intensi, pieni di soddisfazioni personali lavorative e non solo. A volte pieni di ansie e preoccupazioni. Per chi mi conosce è scontato. Un percorso istruttivo e formativo molto importante che ha arricchito l'esperienza di vita.

Voglio esprimere il primo ringraziamento a chi ha permesso l'inizio di questo lavoro, il Prof. Paolo Battistoni ed Anna Laura. Il merito di gran parte di quello che ho imparato lo devo a entrambi, per la passione e l'impegno che mettono nel loro lavoro, lezioni importanti.

Voglio ringraziare tutti i miei colleghi, ma soprattutto amici, che hanno condiviso tempo, risate, stress, viaggi, dubbi e discussioni in ufficio ed in laboratorio, Matteo, Milo, Martina e Alessandro! E poi a tutti i ragazzi che con l'attività di tesi hanno dato un contributo a questo lavoro.

Ringrazio la SIMAM Spa, finanziatrice della borsa di dottorato, che ha permesso lo studio sull'osmosi diretta mettendo a disposizione l'impianto pilota. Un ringraziamento alla società Gel Srl per l'impianto di osmosi inversa e a tutte le persone con cui ho lavorato e viaggiato insieme. Grazie a Multiservizi e a tutto il personale, ma soprattutto a quello di Falconara con cui ho trascorso un sacco di tempo sotto il sole cocente delle prove di agosto a parlare di moto e pezzi di ricambio...

Ringrazio in modo speciale la mia Famiglia che è sempre stata al mio fianco in ogni percorso che ho deciso di intraprendere.

Non in ordine di importanza devo ringraziare tutti gli amici e le altre famiglie acquisite da tempo... Manlio, Carlotta e ovviamente Pallocchino, e poi Emiliano, Lucia, le piccole bimbe, perché tutti a modo loro hanno contribuito a sopportarmi e a starmi vicino, anche a distanza, in questo periodo.

I want to thank a lot Ewan McAdam at Cranfield University for the great occasion to have been there and to have worked together. Thanks to the Pilot Crew Kanming and Joana and to all the Cranfield friends.

Dico grazie a tutto il Dipartigruppo per i momenti passati insieme, le pausette e tutti i Dparty! E lo dico per forza anche alla mia compagna di viaggio!

Non voglio dimenticare nessuno perciò ringrazio tutti quelli, che in un modo o nell'altro, hanno dato un contributo alla realizzazione di questo lavoro.

Riassunto

La ricerca è rivolta al trattamento di matrici liquide complesse a sostegno del riutilizzo, della qualità idrica e del recupero energetico, attraverso applicazioni avanzate di trattamento a membrana.

Le strategie per raggiungere tali obiettivi coincidono con l'adozione di sistemi di trattamento integrati e rivolti alla minimizzazione del rifiuto liquido in accordo con il concetto dello scarico liquido zero.

Il processo applicativo è dedicato al trattamento del percolato di discarica, dei reflui industriali, dei surnatanti anaerobici e al trattamento acque reflue urbane. Le tecnologie utilizzate sono state l'osmosi inversa (RO), l'osmosi diretta (FO) e l'ultrafiltrazione (UF). Rispetto ai trattamenti convenzionali la filtrazione a membrana consente di ottenere un'ottima qualità dell'effluente ma è caratterizzata da aspetti limitanti quali lo sporco e i costi operativi. La mitigazione del fouling viene affrontata definendo i parametri operativi ottimali di processo e con l'adozione di sistemi di filtrazione multistadio. In ambito ingegneristico, l'applicabilità del trattamento è affiancata dall'analisi di fattibilità tecnico-economica mediante il Valore Attuale Netto (VAN) che ha permesso di valutare il costo di trattamento per i percolati di 3.27 €/m³. In tale ambito la filtrazione RO risulta conveniente per recuperi di acqua superiori al 90%. Questo risultato è stato confermato dalle prove sperimentali ed il permeato è risultato conforme ai limiti allo scarico per corpi idrici superficiali. Per la stessa matrice è stata studiata l'applicazione dell'FO, processo meno energivoro che ha permesso di ottenere un recupero del 70% in configurazione FO-RO, con una draw solution NaCl. Sono stati definiti i flussi diretti di macroinquinanti e il flusso inverso di sale attraverso la membrana FO.

Lo studio del processo UF in configurazione AnMBR ha permesso di identificare le condizioni idrodinamiche sostenibili (SGDm) per il raggiungimento del bilancio energetico neutrale.

Abstract

The research topic concerns the complex matrix treatment supporting the reuse, the water quality and the energy recovery, within the advanced applications in membrane processes. Strategies to achieve the aims involve the adoption of integrated water systems faced with the liquid waste minimization, according to the zero liquid discharge (ZLD) approach.

Applied research is focused on the treatment of landfill leachate, industrial wastewater, anaerobic supernatant and municipal wastewater using the technologies of reverse osmosis (RO), forward osmosis (FO) and ultrafiltration (UF). Differently from conventional processes, pressure-driven applications permit to produce high-quality water. In spite of this, fouling and the operational costs are the major issues of the filtration. Fouling mitigation strategies engage the definition of the optimal operative parameters and the implementation of more filtration process units.

In engineering, the applicability of the treatment is supported by the technical and economic feasibility analysis using the Net Present Value (NPV) that allowed to evaluate the cost of the leachate treatment equal to € 3.27/m³. In this context, the RO is convenient in case of water recovery higher than 90%. This result has been confirmed by experimental tests and the permeate showed the compatibility with the discharge limits for water surface. The application of FO has been studied for the same matrix, the less energy-consuming process allowed to obtain the recovery of 70% in FO-RO configuration, with a NaCl draw solution. The forward flux of macro-pollutants and the reverse salt flux through the FO membrane have been determined.

Finally, the sustainable hydrodynamic conditions (SGD_m) were investigated for the UF process in AnMBR configuration in order to achieve the energy balance neutral, comparing energy demand and consumption.

Indice

1	Introduzione	1
2	Processi a membrana	5
2.1	Proprietà delle membrane	5
2.1.1	Trasporto di massa attraverso la membrana	5
2.1.2	Materiali	7
2.2	Configurazioni commerciali	8
2.2.1	Geometria dei moduli	9
2.3	Osmosi	13
2.4	Modelli di trasporto	14
2.4.1	Reverse Osmosis	14
2.4.2	Forward Osmosis	15
2.5	Draw solution	18
2.5.1	Metodi di ripristino della Draw Solution	19
2.6	Fouling	21
2.6.1	Confronto del fouling nelle membrane FO e RO	22
2.7	Applicazioni FO	23
2.7.1	Desalinizzazione	23
2.7.2	Trattamento acque reflue e riutilizzo	24
2.7.3	Pressure Retarded Osmosis (PRO)	25
2.8	Aspetti energetici ed economici	26
2.8.1	Confronto dei consumi energetici tra sistemi combinati FO-RO e sistemi RO per la desalinizzazione di acqua di mare	27
2.9	AnMBR	29
2.9.1	Aree di applicazione	30
2.9.2	Fattori che influenzano le prestazioni	31
2.9.3	Modello di trasporto UF/MF	32
2.9.4	Impatto delle caratteristiche Idrodinamiche di processo	33
2.10	Bibliografia	36
3	Materiali e metodi	39
3.1	Impianto pilota FO	39
3.1.1	Descrizione dell'impianto pilota FO	39
3.1.2	Procedure per la gestione dell'impianto FO	43
3.1.3	Configurazione FO-RO	44
3.1.4	Monitoraggio, campionamenti e caratterizzazione	46
3.2	Descrizione dei test FO	49
3.2.1	Prove preliminari di conducibilità	49
3.2.2	Test di caratterizzazione delle membrane	49
3.2.3	Trattamento di matrici inquinate	50
3.2.4	Metodo per la stima dei parametri di permeabilità	50
3.3	Impianto pilota RO_{DT}	53
3.3.1	Descrizione dell'impianto pilota RO _{DT}	53
3.3.2	Logica di processo	54
3.3.3	Procedura di lavaggio	54
3.4	Attività nella piattaforma trattamento rifiuti liquidi	56
3.4.1	Metodi analitici e monitoraggio	57

3.4.2	Piattaforma trattamento rifiuti liquidi.....	58
3.5	Modellizzazione del processo RO	59
3.5.1	Dimensionamento	60
3.5.2	Analisi economica finanziaria	61
3.6	Attività presso l'impianto di depurazione Tecnoparco	62
3.6.1	Impianto di depurazione Tecnoparco Valbasento	62
3.6.2	Impianto pilota RO _{sw}	64
3.6.3	Configurazione e impostazioni di lavoro	64
3.7	AnMBR ottimizzazione energetica	69
3.7.1	Impianto pilota e condizioni operative	69
3.7.2	Campionamenti e monitoraggio	70
3.7.3	Modellizzazione energetica	70
3.7.4	Determinazione del flusso critico.....	71
3.7.5	Test a breve termine	71
3.8	Bibliografia	73
4	Risultati sperimentali	75
4.1	Risultati test FO	75
4.1.1	Prove preliminari.....	75
4.1.2	Trattamento del surnatante anaerobico.....	77
4.1.3	Trattamento del percolato UF.....	84
4.1.4	Test di caratterizzazione delle membrane	88
4.1.5	Conclusioni	91
4.2	Piattaforma trattamento rifiuti liquidi	94
4.3	Modellizzazione del processo RO in triplo stadio	96
4.4	Test RO piattaforma trattamento rifiuti liquidi	102
4.4.1	Prima serie di test (A).....	102
4.4.2	Seconda serie di test (B).....	109
4.4.3	Terza serie di test (C)	116
4.4.5	Discussione dei risultati	121
4.5	Test RO nell'impianto Tecnoparco	127
4.5.1	Attività tipo A	127
4.5.2	Attività tipo B.....	139
4.6	AnMBR Risultati	145
4.6.1	Reattore UASB: prestazioni	145
4.6.2	Modellizzazione energetica	145
4.6.3	Individuazione del flusso sostenibile	146
4.6.4	Continuous filtration	148
4.6.5	Intermittent filtration	155
4.6.6	Considerazioni conclusive.....	158
4.7	Bibliografia	160
5	Conclusioni	161

Indice delle figure

Figura 1 Coefficiente di permeabilità A in funzione delle dimensioni dei pori e del soluto (Singh, 2015)	6
Figura 2 Flusso dead-end (a) e flusso cross flow (b).....	9
Figura 3 Modulo a membrana DT-RO	10
Figura 4 Configurazione di una membrana spiral wound	11
Figura 5 Sezione trasversale della fibra (a) e modulo HF con piastra connettore (b)	12
Figura 6 Flusso di solvente nei casi FO, PRO e RO.....	13
Figura 7 Direzione e ampiezza del flusso d'acqua in funzione della pressione applicata	14
Figura 8 Profilo di concentrazione per la polarizzazione di concentrazione in RO.....	14
Figura 9 Profilo di concentrazione nella polarizzazione di concentrazione in FO	16
Figura 10 Struttura dello strato di fouling con e in assenza di pressione idraulica.....	22
Figura 11 Layout semplificato di un processo PRO con produzione di energia	25
Figura 12 Costi energetici per la desalinizzazione a membrana	26
Figura 13 Confronto tra i processi RO ed FO-RO combinati	27
Figura 14 Tipologie di reattori AnMBR: submerged (a), side-stream submerged (b) e side-stream (c).....	29
Figura 15 Concetto di flusso critico	33
Figura 16 Impianto pilota FO, serbatoio S2 dotato di camicia esterna e membrane FO HTI	40
Figura 17 Schema di processo impiantistico in configurazione FO	40
Figura 18 P&Id dell'impianto pilota FO.....	42
Figura 19 Impianto secondario RO per la configurazione FO-RO	44
Figura 20 Layout impiantistico semplificato della configurazione FO-RO.....	45
Figura 21 Schema di bilancio idraulico FO-RO.....	48
Figura 22 Protocollo sperimentale per la determinazione dei parametri di permeabilità (Tiraferrì et al., 2013).....	51
Figura 23 P&Id dell'impianto pilota RO _{DT}	55
Figura 24 Schema di processo delle fasi RO consecutive: RO1 (a), RO2 (b), RO (c)	56
Figura 25 Schema di flusso della piattaforma trattamento rifiuti liquidi	58
Figura 26 Installazione del pilota RO _{DT} (a) e dei serbatoi di accumulo (b) nella piattaforma trattamento rifiuti liquidi di Falconara	59
Figura 27 Schema di progetto RO in triplo stadio KMS ROPRO.....	60
Figura 28 Schema di flusso dell'impianto Tecnoparco, filiera TASA e TRAS.....	63
Figura 29 Impianto pilota RODT su container scarrabile	65
Figura 30. Schema processo su scala industriale.....	65
Figura 31 Schema di processo prova A1	66
Figura 32 Schema di processo prova A2	66
Figura 33 Schema di processo prova A3	67
Figura 34 Schema di processo AnMBR in configurazione UASB con indicazione dei punti di produzione e di consumo energetico	69
Figura 35 Determinazione del flusso critico col metodo flux step.....	71
Figura 36 Prove di conducibilità su campioni di soluzioni NaCl (25, 50, 75, 100 g/L)	75
Figura 37 Correlazione tra il coef. di correzione con la temperatura e concentrazione NaCl	76
Figura 38 Correlazione tra conducibilità e concentrazione NaCl a temperature differenti.....	77
Figura 39 Flusso di permeato (J_w) e della forza motrice. Prova pH4	78
Figura 40 Concentrazioni di ammoniaca (a) e COD (b) nei flussi di FS, DS e permeato RO	79
Figura 41 Flusso inverso di sale J_s e rapporto J_w/J_s	79
Figura 42 Flusso di permeato (J_w) in funzione della forza motrice. Prove col surnatante.....	82
Figura 43 Flusso diretto di COD in funzione della forza motrice	82
Figura 44 Flusso diretto di ammoniaca in funzione della forza motrice	83
Figura 45 Flusso inverso di sale (J_s) in funzione della forza motrice	83
Figura 46 Flusso di permeato FO (J_w) e livello idrico nel serbatoio DS (Prova 2, percolato UF)	85
Figura 47 Pressione osmotica di bulk della DS, della FS e gradiente osmotico (Prova 2, percolato UF)	85
Figura 48 Concentrazioni di COD (a) e ammoniaca (b) nei flussi dell'impianto FO-RO	87
Figura 49 Flusso di massa diretto di COD (a) e azoto ammoniacale (b) in funzione del gradiente di pressione	87
Figura 50 Flusso di permeato e flusso di soluto inverso. Prove FO con acqua	89
Figura 51 Rapporto J_w/J_{NaCl} in funzione della forza motrice	89
Figura 52 Confronto del J_w in funzione della forza motrice tra le serie di test.....	91
Figura 53 Confronto del rapporto J_w/J_s tra le serie di test.....	92
Figura 54 Portate giornaliere influenti ed effluenti alla piattaforma trattamento rifiuti liquidi.....	94

Figura 55 Consumi energetici mensili in relazione alla portata trattata	95
Figura 56 Simulazione RO1 e RO2 MKS ROPRO	97
Figura 57 Simulazione RO3 KMS ROPRO	98
Figura 58 Risultati del VAN. Tariffa di conferimento rifiuti liquidi di 23 €/m ³ (a) e 30 €/m ³ (b)	101
Figura 59 Schema di processo RO1A	102
Figura 60 Portate di permeato (Q _p) e concentrato (Q _c), e pressione di lavoro (P in). RO1A	103
Figura 62 Ripartizione percentuale tra Q _p e Q _c . RO1A	104
Figura 63 Conducibilità elettrica di influente (EC in) e permeato (EC perm). RO1A	104
Figura 64 Temperatura di lavoro nel test RO1A	104
Figura 64 Schemi di processo RO2A	105
Figura 65 Portata di permeato (Q _p) e pressione in ingresso alla membrana. RO2A	106
Figura 66 Conducibilità elettrica dell'influente e del permeato. RO2A	107
Figura 67 Temperatura di processo. RO2A	107
Figura 68 Portata di permeato Q _p e pressione di esercizio. RO3A	108
Figura 69 Conducibilità dell'influente e del permeato. RO3A	109
Figura 70 Temperatura di processo. Prova RO3A	109
Figura 71 Schema di processo RO1B	110
Figura 72 Portate di permeato (Q _p) e concentrato (Q _c), e pressione di esercizio (P in). RO3A	110
Figura 73 Conducibilità elettrica influente (EC in) e del permeato (EC perm). RO1B	111
Figura 74 Temperatura di processo. RO1B	111
Figura 75 schema di processo della prova RO2B	112
Figura 76 Portata di permeato (Q _p) e pressione di esercizio (P in). RO2B	113
Figura 77 Conducibilità elettrica dell'influente (EC in) e del permeato (EC perm). RO2B	113
Figura 78 Portata di permeato (Q _p) e pressione di esercizio (P in). RO3B	115
Figura 79 Conducibilità elettrica dell'influente (EC in) e del permeato (EC perm)	115
Figura 80 Portate di permeato (Q _p) e concentrato (Q _c), e pressione di lavoro (P in). RO1A	116
Figura 81 Conducibilità elettrica influente (EC in) e del permeato (EC perm). RO1C	117
Figura 82 Ripartizione percentuale tra Q _p e Q _c . RO1C	118
Figura 83 Portata di permeato (Q _p) e pressione di esercizio (P in). RO2C	119
Figura 84 Conducibilità elettrica influente (EC in) e del permeato (EC perm). RO2C	119
Figura 85 Temperatura di processo. RO2C	119
Figura 86 Fattori di reiezione in relazione al gradiente di pressione idraulica. a) R _{TDS} b) R _{N-NH₄}	121
Figura 87 Fattori di reiezione in relazione al gradiente di pressione idraulica. a) R _{N-NO_x} b) R _{COD}	121
Figura 88 Correlazione tra dati analitici (Δπ/ΔP) e i risultati del modello descritto dall'equazione 45	124
Figura 89 Coefficienti di permeabilità A normalizzati a 25°C. Prove RO1B-C	124
Figura 90 Correlazione tra pressione idraulica e pressione osmotica. Prove RO1C e RO2C	125
Figura 91 Portate di permeato e concentrato (L/h) e pressione di lavoro delle membrane (bar). Prova A1	127
Figura 92 Conducibilità del permeato e dell'influente al pilota a dischi. Prova A1	128
Figura 93 Ripartizione percentuale tra le portate di permeato e concentrato. Prova A1	128
Figura 94 Portata di permeato (L/h) e pressione di lavoro delle membrane (bar). Prova A2	130
Figura 95 Conducibilità del refluo influente e del permeato (Serbatoi 301 e 101). Prova A2	131
Figura 96 Portate di permeato e concentrato (L/h) e pressione di lavoro delle membrane (bar). Prova A3 I STADIO	133
Figura 97 Conducibilità del permeato e dell'influente al pilota a dischi. Prova A3	133
Figura 98 Portate di permeato e concentrato (L/h) e pressione di lavoro delle membrane (bar). Prova A3 III STADIO	134
Figura 99 Portata di permeato (L/h) e pressione di lavoro delle membrane (bar). Prova A4	136
Figura 100 Conducibilità di permeato e influente al pilota a dischi. Prova A4	136
Figura 101 Portate di permeato e concentrato. Prova B1	139
Figura 102 Conducibilità del permeato e del refluo in ingresso alle membrane (T-101). Prova B1	140
Figura 103 Temperatura di lavoro, pressione di esercizio e linea di tendenza. Prova B1	140
Figura 104 Portate di permeato e concentrato. Prova B2	141
Figura 105 Conducibilità del permeato e del refluo in ingresso alle membrane (T-101). Prova B2	141
Figura 106 Temperatura di lavoro, pressione di esercizio e linea di tendenza. Prova B2	141
Figura 107 Portate di permeato e concentrato. Prova B3	142
Figura 108 Conducibilità del permeato e del refluo in ingresso alle membrane (T-101). Prova B3	142
Figura 109 Temperatura di lavoro, pressione di esercizio e linea di tendenza. Prova B3	143

<i>Figura 110 Pressione di esercizio in relazione al flusso di permeato (15°C). Prove con acqua.....</i>	<i>143</i>
<i>Figura 112 Consumi energetici specifici dell'AnMBR a diversi condizioni di flusso di permeato.....</i>	<i>146</i>
<i>Figura 112 Risultati dei test per la determinazione del flusso critico. Pressione media Pm.....</i>	<i>147</i>
<i>Figura 113 Risultati dei test per la determinazione del flusso critico. Fouling rate dP/dt.....</i>	<i>147</i>
<i>Figura 114 Continuous gas sparging. Low condotions</i>	<i>148</i>
<i>Figura 115 Continuous gas sparging. High condotions</i>	<i>149</i>
<i>Figura 117 Intermittent gas sparging. SGDmE = 0.2 m3/m2/h.....</i>	<i>150</i>
<i>Figura 117 Risultati sperimentali dei test intermittent gas sparging 10s on</i>	<i>151</i>
<i>Figura 118 Fouling rate e consumo specifico di energia (test 10s on).....</i>	<i>152</i>
<i>Figura 119 Risultati sperimentali dei test intermittent gas sparging 90s off.....</i>	<i>152</i>
<i>Figura 120 Fouling rate e consumo specifico di energia (test 90s on).....</i>	<i>153</i>
<i>Figura 121 Fouling rate in funzione della frequenza di gas sparging.....</i>	<i>153</i>
<i>Figura 122 Risultati sperimentali dei test a pari energia (0.21 kWh/m³)</i>	<i>154</i>
<i>Figura 123 Fouling rates relativi ai test a pari energia (0.21 kWh/m³).....</i>	<i>155</i>
<i>Figura 124 Confronto tra filtrazione intermittente e filtrazione in continuo.....</i>	<i>156</i>
<i>Figura 125 Risultati test sulla fase relaxation a) 90s/10s b) 90s/15s</i>	<i>157</i>
<i>Figura 126 Risultati test sulla fase relaxation 90s 30s.....</i>	<i>158</i>
<i>Figura 127 Risultati test sulla fase relaxation 90s 60s</i>	<i>158</i>

Indice delle tabelle

Tabella 1 Caratteristiche dei moduli a membrana	10
Tabella 2 Coefficienti per il trasferimento di massa in RO (Mulder, 1996)	15
Tabella 3 Dati di letteratura relative a processi AnMBR	30
Tabella 4 Variabili di esercizio dell'impianto FO	41
Tabella 5 Impostazione dei valori iniziali di pressione ad avvio impianto FO.....	43
Tabella 6 Impostazione dei valori di portata	43
Tabella 7 Specifiche tecniche della membrana RO. Configurazione FO-RO	44
Tabella 8 Volumi di riferimento per il bilancio idraulico	46
Tabella 9 Utilities dell'impianto pilota a dischi	53
Tabella 10 Condizioni di lavoro nei test RO1, RO2 ed RO3.....	56
Tabella 11 Serbatoi di stoccaggio installati nella piattaforma trattamento rifiuti liquidi	59
Tabella 12 Configurazione di modellizzazione degli stadi RO1, RO2 e RO3 (KMS ROPRO)	61
Tabella 13 Previsione della concentrazione di cloruri in ingresso al TRAS	63
Tabella 14 Specifiche della membrana spiral-wound del pilota RO _{SW}	64
Tabella 15 Condizioni di lavoro Prova A1	66
Tabella 16 Condizioni di lavoro Prova A2	67
Tabella 17 Condizioni di lavoro del pilota RODT. Prova A3	67
Tabella 18 Schema di riepilogo delle prove tipo B.....	68
Tabella 19 Parametri per il calcolo della produzione di energia dalla trasformazione di CH ₄	71
Tabella 20 Riepilogo delle tipologie di prove di UF e delle variabili studiate	72
Tabella 21 Risultati dei test di conducibilità in triplice copia	75
Tabella 22 Calcolo della conducibilità a temperature fisse (10, 15, 20, 25, 30°C).....	76
Tabella 23 Caratterizzazione analitica del surnatante da digestione anaerobica.....	77
Tabella 24 Caratterizzazione del surnatante anaerobico dopo il condizionamento con acido solforico.....	78
Tabella 25 Bilancio idraulico della prova surnatante pH 4	80
Tabella 26 Bilancio di massa in COD, ammoniaca e TKN. Prova surnatante pH 4	80
Tabella 27 Bilancio di massa in sala NaCl. Prova pH 4	81
Tabella 28 Condizioni di prova nei test con il surnatante anaerobico	81
Tabella 29 Fattori di reiezione delle membrane FO dei parametri COD, N-NH ₄ , TKN e NaCl.....	84
Tabella 30 Caratterizzazione analitica della matrice ultrafiltrata post trattamento biologico (Prove FO).....	84
Tabella 31 Bilancio idraulico delle prove FO con il percolato UF.....	86
Tabella 32 Bilancio di massa, prova 1 con percolato UF	86
Tabella 33 Bilancio di massa, prova 2 percolato UF	86
Tabella 34 Bilancio di massa NaCl. Prova n.1 su percolato UF.....	88
Tabella 35 Bilancio di massa NaCl. Prova n.2 su percolato UF.....	88
Tabella 36 Condizioni iniziali dei test di caratterizzazione delle membrane FO	88
Tabella 37 Parametri di permeabilità A e B delle membrane FO	90
Tabella 38 Caratterizzazione dell'influente alla piattaforma trattamento rifiuti liquidi	94
Tabella 39 Effluente ultrafiltrato dalla piattaforma trattamento rifiuti liquidi	95
Tabella 40 Concentrazione di metalli pesanti nell'influente e nell'effluente dalla piattaforma di Falconara	95
Tabella 41 Dosaggio di reagenti e costi relativi.....	96
Tabella 42 Parametri di input (RO1) e output (RO2 e RO3) del software KMS ROPRO.....	97
Tabella 43 Risultati del modello relativi alle temperature 0°C e 23°C, e caratteristiche delle pompe individuate.....	99
Tabella 44 Costi annuali (c _n) relativi alla piattaforma esistente	99
Tabella 45 Costi annuali (c _n) relativi al comparto RO in triplo stadio.....	100
Tabella 46 Valori di setpoint Q _p e P _{max} . RO1A	103
Tabella 47 Bilancio idraulico RO1A.....	103
Tabella 48 Condizioni di lavoro medie di prova. RO1A.....	103
Tabella 49 Caratterizzazione del percolato UF, del permeato e del concentrato prodotti nell'RO1A.....	105
Tabella 50 Valori di setpoint Q _p e P _{max} . RO2A	105
Tabella 51 Condizioni di lavoro medie di prova. RO2A.....	106
Tabella 52 Bilancio idraulico RO2A.....	107
Tabella 53 Caratterizzazione analitica del permeato RO2A ed efficienze di rimozione.....	107
Tabella 54 Caratterizzazione analitica dell'influente iniziale, del permeato ed efficienze di rimozione. RO3A.....	108
Tabella 55 Valori di setpoint Q _p e P _{max} . RO3A	108
Tabella 56 Condizioni di lavoro medie di prova. RO3A	108

<i>Tabella 57 Valori di setpoint Qp e Pmax. RO1B</i>	110
<i>Tabella 58 Caratterizzazione del percolato UF, del permeato, del concentrato prodotti nell'RO1B ed efficienze di rimozione (E%)</i>	111
<i>Tabella 59 Bilancio idraulico RO1B</i>	112
<i>Tabella 60 Condizioni di lavoro medie di prova. RO1B</i>	112
<i>Tabella 61 Valori di setpoint Qp e Pmax. RO2B</i>	113
<i>Tabella 62 Condizioni di lavoro medie di prova. RO2B</i>	113
<i>Tabella 63 Bilancio idraulico RO2B</i>	114
<i>Tabella 64 Caratterizzazione analitica del permeato RO2B ed efficienze di rimozione</i>	114
<i>Tabella 65 Valori di setpoint Qp e Pmax. RO3B</i>	114
<i>Tabella 66 Caratterizzazione analitica dell'influente iniziale, del permeato ed efficienze di rimozione. RO3B</i>	115
<i>Tabella 67 Bilancio idraulico RO3B</i>	115
<i>Tabella 68 Condizioni medie di prova. RO3B</i>	115
<i>Tabella 69 Valori di setpoint Qp e Pmax. RO1C</i>	116
<i>Tabella 70 Caratterizzazione del percolato UF, del permeato, del concentrato prodotti nell'RO1C ed efficienze di rimozione (E%).</i>	117
<i>Tabella 71 Bilancio idraulico RO1C</i>	118
<i>Tabella 72 Condizioni medie di prova RO1C</i>	118
<i>Tabella 73 Valori di setpoint Qp e Pmax. RO2C</i>	118
<i>Tabella 74 Caratterizzazione analitica del permeato RO2C ed efficienze di rimozione</i>	120
<i>Tabella 75 Condizioni medie di prova RO2C</i>	120
<i>Tabella 76 Bilancio idraulico RO2C</i>	120
<i>Tabella 77 Caratterizzazione analitica media di influente e permeato nelle prove RO1</i>	122
<i>Tabella 78 Percentuali di recupero (Re%) in relazione alla conducibilità iniziale del refluo trattato (EC₀)</i>	122
<i>Tabella 79 Condizioni di lavoro Prova A1</i>	127
<i>Tabella 80 Bilancio idraulico Prova A1</i>	128
<i>Tabella 81 Dati medi di prova (A1)</i>	129
<i>Tabella 82 Caratterizzazione chimico fisica dell'influente, del permeato e del concentrato. Prova A1</i>	129
<i>Tabella 83 Efficienze di rimozione I stadio RO. Prova A1</i>	130
<i>Tabella 84 Bilancio idraulico Prova A2</i>	130
<i>Tabella 85 Dati medi di prova (A2)</i>	131
<i>Tabella 86 Caratterizzazione chimico fisica permeato dell'alta pressione. Prova A2</i>	131
<i>Tabella 87 Efficienze di rimozione II stadio RO HP. Prova A2</i>	132
<i>Tabella 88 Bilancio idraulico Prova A3</i>	134
<i>Tabella 89 Dati medi di prova (A3)</i>	134
<i>Tabella 90 Caratterizzazione chimico fisica del refluo trattato e dei permeati RO1 e RO3. Prova A3</i>	135
<i>Tabella 91 Efficienze di rimozione I stadio RO. Prova A3</i>	135
<i>Tabella 92 Efficienza di rimozione III stadio RO. Prova A3</i>	135
<i>Tabella 93 Condizioni di lavoro Prova A4</i>	136
<i>Tabella 94 Bilancio idraulico prova A4</i>	137
<i>Tabella 95 Dati medi di prova (A4)</i>	137
<i>Tabella 96 Bilancio idraulico prova A1 e A2</i>	137
<i>Tabella 97 Bilancio idraulico prove A3 e A4</i>	137
<i>Tabella 98 Dati medi di prova. B1</i>	140
<i>Tabella 99 Dati medi di prova. B2</i>	142
<i>Tabella 100 Dati medi di prova. B3</i>	143
<i>Tabella 101 Temperatura media di processo. Prove con acqua</i>	144
<i>Tabella 102 Caratterizzazione dell'influente, dell'effluente UASB, del permeato UF ed efficienze di rimozione</i>	145
<i>Tabella 103 Riferimenti di letteratura riguardo il flusso critico</i>	146
<i>Tabella 104 Condizioni della vasca a membrana. Continuous gas sparging</i>	148
<i>Tabella 105 Condizioni dei test intermittent gas sparging. SGDmE = 0.2 m³/m²/h</i>	149
<i>Tabella 106 Caratterizzazione media della matrice liquida nei test intermittent gas sparging. SGDmE = 0.2 m³/m²/h</i>	149
<i>Tabella 107 Serie di test con tempo di accensione del gas sparging fisso (10s)</i>	150
<i>Tabella 108 Serie di test con tempo di spegnimento del gas sparging fisso (90s)</i>	151
<i>Tabella 109 Caratterizzazione della vasca della membrana (10s on e 90s off)</i>	153
<i>Tabella 110 Condizioni di test a pari energia (0.21 kWh/m³)</i>	154

<i>Tabella 111 Caratterizzazione della vasca della membrana. Test a pari energia (0.21 kWh/m³)</i>	<i>155</i>
<i>Tabella 112 Condizioni di prova, confronto tra filtrazione intermittente e filtrazione in continuo</i>	<i>156</i>
<i>Tabella 113 Condizioni di prova per i test sulla durata della fase relaxation.....</i>	<i>156</i>
<i>Tabella 114 Caratterizzazione della matrice nella vasca della membrana. Prove a dirrerenti periodi di relaxation</i>	<i>157</i>

1 Introduzione

L'approvvigionamento idrico per i settori produttivi sta rappresentando una delle difficoltà maggiori degli ultimi anni. Nei paesi europei, anche a causa della crisi economica, si focalizza l'attenzione all'ottimizzazione dei costi operativi industriali e alla valorizzazione delle risorse, in particolar modo dell'acqua. Infatti, l'uso della risorsa per l'industria manifatturiera è cambiata da 85.7 ± 92.6 m³/y/abitante nel 2003, a 75.0 ± 82.27 m³/y/abitante del 2005 fino a 72.2 ± 91.94 m³/y/abitante nel 2009 con una progressiva diminuzione dell'approvvigionamento. L'ammontare del consumo di acqua pubblica si è ridotto del 10% nel 2003, del 9.9% nel 2005 e del 7.3% nel 2009. Il deficit di approvvigionamento di conseguenza viene autoprodotta o deriva da riserve di acque superficiali o da pozzo. In questo scenario il recupero di acqua da flussi industriali è rapidamente aumentato e rappresenta uno dei principali obiettivi del settore. Inoltre, nei processi industriali la presenza di uno scarico di acque reflue non solo produce un considerevole impatto ambientale ma rappresenta anche lo scarto di una risorsa che potrebbe essere recuperata per il riutilizzo.

Lo schema di processo adottato per il recupero dell'acqua cambia tra i diversi settori industriali, considerando le variazioni di caratterizzazione chimico fisica dei flussi prodotti e dei limiti di qualità da rispettare per il riutilizzo.

Indipendentemente dal tipo di industria, in molti casi, l'approccio di letteratura considera l'uso di un trattamento di filtrazione ad osmosi inversa (RO). Le membrane RO rappresentano il più efficiente sistema per il trattamento di rifiuti liquidi con un'alta percentuale di recupero del prodotto trattato, per la rimozione dei sali e la minimizzazione del rifiuto liquido. Ciò nonostante, l'osmosi inversa si distingue per un elevato impatto in termini di consumi energetici (2.3 – 4.5 kWh/m³). Per questo motivo una tecnologia emergente, l'osmosi diretta (FO) è stata proposta recentemente come alternativa ai processi di desalinizzazione classica. L'FO è un processo di filtrazione osmotico che avviene senza l'applicazione di pressione idraulica e dove la forza motrice coincide con la pressione osmotica propria della soluzione responsabile dello scambio (draw solution). Poiché avviene in assenza di pressione, il processo FO è caratterizzato da una minore propensione ai fenomeni di sporco, ma dato che il trasferimento avviene verso la soluzione ad elevata salinità (draw solution), implica che il recupero di acqua necessita di un ulteriore passaggio, che coincide con il ripristino della soluzione diluita. Di conseguenza il bilancio energetico e le prestazioni di separazione vanno comparate con la tecnologia RO convenzionale.

In letteratura sono presenti meno pubblicazioni sull'osmosi (o osmosi diretta) rispetto all'RO, riguardo applicazioni di trattamento acqua o applicazioni ingegneristiche. La tecnologia FO è stata testata per il trattamento di acque industriali, per concentrare il percolato di discarica, per trattare rifiuti liquidi dell'industria alimentare. Inoltre è stata testata in applicazioni di desalinizzazione e per il recupero di acqua in situazioni di emergenza di protezione civile.

La filtrazione a membrana risulta idonea per la separazione di composti sospesi, solubili o colloidali, dalla matrice acquosa, ma a discapito della qualità elevata dell'effluente, i fenomeni del fouling rappresentano il limite maggiore per ottenere la sostenibilità dall'applicazione di questi processi. Le strategie di mitigazione si basano sul design dei moduli a membrana commerciali, e sui parametri operativi da adottare come la pressione transmembrana o la velocità di cross-flow sulla superficie della barriera semipermeabile. Con l'obiettivo di ridurre l'incidenza di questi fattori, una strategia ulteriore combacia con l'applicazione della filtrazione multistadio, inoltre, altri approcci vengono applicati per proteggere le membrane dal fouling, ottimizzare il processo, minimizzare il numero dei lavaggi chimici ed abbassare i consumi energetici.

I processi a membrana di tipo pressure-driven, in cui la forza motrice è la pressione applicata (come l'RO), permettono di ottenere un'acqua di altissima qualità e al tempo stesso un'elevata reiezione dei composti inquinanti. A discapito però, una delle sfide del trattamento RO coincide con la gestione del concentrato. Infatti, a causa dell'elevata salinità, delle alte concentrazioni di nutrienti, di composti organici e inorganici inclusi gli inquinanti emergenti, il concentrato è difficile da trattare e smaltire. L'effettivo costo di trattamento dell'RO dipende anche dai successivi trattamenti e dal costo per lo

smaltimento del concentrato. In aggiunta, un'impropria gestione del concentrato può determinare un severo impatto ambientale. Le strategie di ottimizzazione implicano la minimizzazione della quantità di concentrato e l'adozione di un sistema di trattamento integrato. Il concentrato originato dall'RO può essere minimizzato e allo stesso tempo il recupero d'acqua può incrementare aggiungendo uno o più stadi di osmosi inversa per un trattamento supplementare.

Una delle matrici complesse sulla quale è stato applicato il processo multistadio è il percolato di discarica, estremamente variabile in volume e composizione, tipicamente caratterizzato da elevate concentrazioni di sostanza organica non biodegradabile (NBCOD > 1000 mg/L), di ammoniaca e sali inorganici. Il trattamento del percolato viene generalmente fatto adottando trattamenti chimico fisici e processi di ossidazione avanzata, mentre l'effluente è inviato allo scarico in fognatura o comunque è destinato ad un altro impianto di depurazione.

L'attività di ricerca si è svolta indagando sulle possibili applicazioni di un processo di filtrazione ad osmosi inversa in triplo stadio, per il percolato di discarica che ha subito precedentemente un trattamento biologico ed uno di ultrafiltrazione (UF). Inoltre, si indaga sulla sostenibilità economica dell'intero trattamento sulla base dell'analisi economica ed il calcolo del Valore Attuale Netto (VAN).

La sperimentazione viene condotta presso l'impianto di depurazione di Falconara (Ancona), all'interno della piattaforma trattamento rifiuti liquidi, utilizzando un impianto pilota RO equipaggiato con moduli di membrana commerciali di tipo disc-tube.

Parallelamente l'attività continua con lo studio del processo FO applicato alla stessa matrice influente (percolato UF). La ricerca applicata all'osmosi diretta viene fatta nel laboratorio di Ingegneria Sanitaria Ambientale dell'Università Politecnica delle Marche, utilizzando un impianto pilota dedicato, equipaggiato con membrane spiral wound ed in scala semi-dimostrativa.

Successivamente l'impianto pilota RO viene installato presso l'impianto di depurazione Tecnoparco Valbasento (Matera) per poter applicare il processo RO in triplo stadio ad una matrice di tipo industriale. L'impianto Tecnoparco nasce per il trattamento delle acque reflue originate dal polo industriale dedito alla chimica fine, e tratta i rifiuti liquidi pericolosi e non pericolosi e le acque reflue urbane o di processo delle attività industriali esistenti limitrofe. L'obiettivo della ricerca è focalizzato a stabilire le massime prestazioni raggiungibili dal trattamento, e a definire le condizioni di processo ottimali.

Il consumo specifico di energia richiesto dal trattamento biologico aerobico a fanghi attivi varia tra 0.3-1.9 kWh/m³, dove più della metà della domanda di energia è necessaria per la fornitura d'aria. I processi anaerobici stanno riscuotendo sempre più interesse nella comunità scientifica per il minore consumo energetico, dovuto proprio all'assenza della fornitura di ossigeno, a causa della minore produzione di fango ed infine per il potenziale recupero di biogas. Se venisse recuperata più energia e allo stesso tempo ne venisse consumata meno, potrebbe essere raggiunto un bilancio energetico neutrale per il trattamento acque reflue urbane.

La sfida attuale dei processi anaerobici è quella di disaccoppiare l'età del fango (SRT) dal tempo di ritenzione idraulica (HRT) per la necessità di mantenere una crescita lenta della biomassa anaerobica nel reattore, e al tempo stesso di mantenere un'elevata concentrazione di fango, e di conseguenza minimizzare la dimensione del reattore. I bioreattori a membrana (MBR) rappresentano una tecnologia candidata ideale per tale scopo, in quanto permettono di separare macromolecole e sostanze colloidali, poi trattenute nel sistema, degradate e convertite in biogas, piuttosto che subire il wash-out con l'effluente.

Tuttavia, il limite principale del processo a membrana anaerobico è il fouling, che ha un impatto negativo sulle prestazioni determinando l'incremento della pressione transmembrana e la riduzione del flusso di permeato. Sono stati tentati diversi approcci per mitigare questo effetto investigando sulla configurazione del reattore (CSTR, UASB), sulle caratteristiche della membrana e sulle condizioni operative. La configurazione dell'unità a membrana è uno dei fattori che incidono maggiormente, e la configurazione AnMBR con reattore UASB ha ricevuto molta attenzione in ambito di ricerca, infatti la membrana entra in contatto solamente con il surnatante effluente dal reattore, invece di essere a contatto con il mixed liquor del reattore CSTR. In generale, nella configurazione AnMBR con reattore UASB la

membrana è alloggiata in una vasca separata tipo sidestream, inoltre la coperta di fango nel reattore UASB realizza una separazione preliminare dei solidi sospesi. La concentrazione dei solidi sospesi in vasca passa quindi da valori superiori a 10000 mg/L fino a 300-500 mg/L come TSS, rispettivamente per configurazioni CSTR o UASB. È stato dimostrato che bassi valori di concentrazione in solidi permettono di ottenere permeabilità e valori di flusso di permeato superiori, inoltre le membrane necessitano di una minore fornitura di gas per lo squotimento e la pulizia.

Un altro limite della tecnologia UASB è rappresentata dalla fuga di solidi con l'effluente, che si traduce in un aumento della concentrazione di solidi nella vasca di filtrazione e nell'aumento del COD, causando severi effetti di sporcamento della membrana. Per cui la stabilità delle condizioni di processo passa anche attraverso il controllo della coperta di fango nel reattore.

Per le condizioni di processo, solitamente gli accorgimenti per minimizzare il fouling includono le condizioni idrodinamiche (azione del gas sparging o azione di crossflow per la pulizia della superficie della membrana), condizioni fisiche (relaxation o controflussaggi), lavaggi chimici e la riduzione del flusso di permeato.

Gli effetti dello sporcamento possono essere minimizzati adottando condizioni idrodinamiche appropriate per la distribuzione del gas, al tempo stesso si può ridurre la richiesta di energia associata ed esso, proprio in fase di controllo.

L'ultima parte dell'attività di ricerca è stata svolta presso il Cranfield Water Science Institute (Cranfield University), affrontando uno studio di ottimizzazione del processo di ultrafiltrazione, in configurazione MBR anaerobico accoppiato ad un reattore di tipo UASB.

Il lavoro di ottimizzazione affronta le singole variabili coinvolte nel processo di filtrazione, ossia il flusso di permeato, gli effetti di pulizia legati alla distribuzione del gas e la relativa tempistica. Infine, identificati i punti di produzione di biogas in un impianto di depurazione che applica una filiera di processo anaerobica in linea acque, ed i rispettivi livelli di energia recuperabile dalla trasformazione del metano, si confronta il contributo del recupero dell'energia con i consumi energetici relativi al comparto a di filtrazione.

2 Processi a membrana

Quando si parla di processo a membrana si intende un processo di separazione caratterizzato dalla ritenzione di alcune specie e dalla produzione di un flusso attraverso una barriera semipermeabile. Questa caratteristica costituisce la base per il processo di separazione, in molti processi le membrane operano trattenendo gli inquinanti solidi e disciolti, permettendo il passaggio dell'acqua chiarificata (permeato), in altri processi la membrana viene utilizzata per estrarre gli inquinanti dal refluo permettendo il passaggio selettivo di specifici componenti disciolti in acqua (come avviene in particolari applicazioni in ambito medico, come per esempio la dialisi, e l'elettrodialisi).

Il processo a membrana racchiude un'enorme versatilità e sviluppi in molte applicazioni. Esistono diversi tipi di processo a membrana, distinti dai principi e dai meccanismi di separazione. Nella separazione liquida ad esempio è usato per la separazione di particelle con un range di dimensioni esteso a quattro ordini di grandezza, dagli ioni disciolti fino a batteri e virus.

Dal 1960 la tecnologia a membrana è avanzata dallo sviluppo di laboratorio fino ad una solida e collaudata realtà industriale e commerciale. Può essere usata per il trattamento di matrici differenti, ma oggi il 95% delle applicazioni sono focalizzate sulla separazione liquida. Le membrane vengono usate per desalinizzazione di acqua di mare o acque salmastre, per la produzione di acqua potabile o per il trattamento di acque reflue industriali. Sono usate anche nei processi dell'industria alimentare, per la purificazione di sostanze nell'industria farmaceutica. Sono largamente impiegate nei dispositivi medici come ad esempio l'emodialisi.

Questa tecnologia è evoluta nel tempo e la separazione convenzionale è stata gradualmente implementata realizzando sistemi ibridi, ottimizzando i processi e riducendo i costi energetici.

2.1 Proprietà delle membrane

Le caratteristiche chimo-fisiche e meccaniche delle membrane sono alla base della realizzazione dei processi di separazione. Per questo le caratteristiche che le membrane devono possedere per rendere tecnologicamente fattibile il processo sono:

- buona resistenza meccanica;
- buona resistenza agli attacchi chimici;
- elevata permeabilità in modo da ottenere flussi elevati con superfici limitate;
- un adeguato grado di selettività nei confronti delle specie da separare;
- capacità di mantenere queste proprietà nel tempo senza deterioramento nel normale esercizio o nei cicli di lavaggio;
- largo campo di temperature di lavoro;
- costi contenuti.

La permeabilità cresce all'aumentare della porosità della membrana, ciò implica che un materiale dotato di una notevole porosità sia preferibile, invece la selettività sarà compromessa da una ampia distribuzione dell'apertura dei pori. Queste proprietà sono tra loro in contrasto dal momento che un alto grado di selettività è normalmente ottenibile solo usando membrane dotate di pori molto piccoli e perciò aventi un grado di resistenza idraulica piuttosto alto (bassa permeabilità). Ne deriva che la migliore struttura per una membrana consista in un sottile strato di materiale con un limitato range della dimensione dei pori ed un'ampia superficie porosa.

La prestazione di una membrana è data, in generale, da due fattori: il flusso di permeato e la selettività.

2.1.1 Trasporto di massa attraverso la membrana

Flusso di permeato

I meccanismi che regolano il trasferimento di massa attraverso la membrana semipermeabile sono i moti convettivi e diffusivi, e la forza motrice del processo, generalmente coincide con la differenza di pressione, la differenza di concentrazione o il gradiente del potenziale elettrico tra i due lati della

membrana. Il trasporto del solvente e del soluto attraverso la barriera semipermeabile, infine, determina la qualità del prodotto ottenuto.

L'entità della forza motrice determina quindi il trasporto di solvente, o flusso di permeato (J_w), secondo la relazione $J = k \cdot X$, dove k è un coefficiente di proporzionalità, ed X è il potenziale gradiente per unità di spessore della membrana.

Il trasporto di massa è stato descritto da diversi modelli empirici, incluso quelli di Fick, di Hagen-Poiseuille e la legge di Ohm. Per i processi di tipo pressure-driven, ossia innescati da un gradiente di pressione (RO, NF, UF, MF) il flusso di permeato (J_w) è dato da:

$$J_w = K \frac{\Delta P}{t} = \frac{Q_p}{A_m} \quad (1)$$

Dove K è la costante di permeabilità, ΔP è la differenza di pressione attraverso la membrana e t è lo spessore della membrana. Q_p è la portata volumetrica e A_m è la superficie della membrana.

Il flusso di acqua pura in funzione della pressione idraulica è lineare, e dipende dalla struttura della superficie e dalla porosità della membrana. Il trend della permeabilità idraulica (A) in funzione della porosità è illustrato in Figura 1.

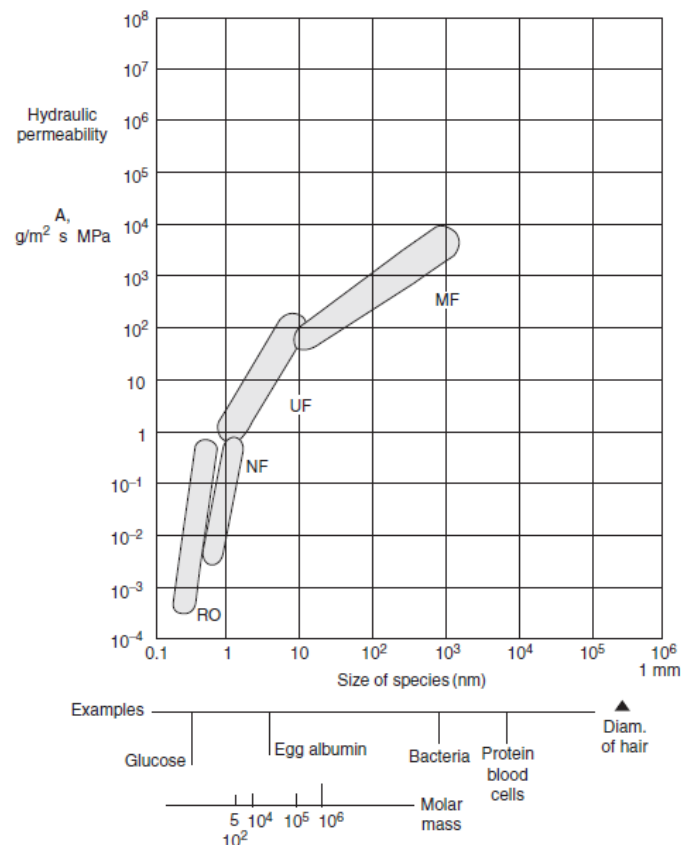


Figura 1 Coefficiente di permeabilità A in funzione delle dimensioni dei pori e del soluto (Singh, 2015)

Nel processo a membrana la produzione di permeato coincide con il recupero di acqua. Nei processi di separazione liquida, specialmente in osmosi inversa (RO) e nella nanofiltrazione (NF), il recupero % è un parametro prestazionale, dato dalla relazione seguente:

$$\% \text{Recupero, Re} = \frac{V_p}{V_i} 100 \quad (2)$$

Dove V_p è il volume di permeato e V_i è il volume dell'influente.

Selettività

La selettività è data dal fattore di rigetto o reiezione (R), ossia un indicatore affidabile della capacità di separazione di una membrana:

$$\% \text{Reiezione, } R = \left(1 - \frac{C_p}{C_i}\right) 100 \quad (3)$$

Dove C_p è la concentrazione di soluto nel permeato e C_i è la concentrazione influente. Per una membrana perfettamente selettiva (ideale) R è pari a 100%. Esiste una relazione tra il fattore di reiezione (R) ed il MolecularWeightCut-Off (MWCO), che rappresenta il peso molecolare delle più piccole particelle che sono trattenute dalla membrana. Infatti, il MWCO è per definizione il peso molecolare del soluto che corrisponde ad un valore di R pari a 0,95.

Le due grandi tipologie di membrane in commercio, in base al tipo di materiale, sono quelle organiche e quelle inorganiche.

2.1.2 Materiali

Non tutti i materiali sintetici sono compatibili con i processi a pressione ad eccezione dell'acetato di cellulosa (CA) e i suoi derivati. Le membrane dovrebbero combinare elevata permeabilità e selettività con sufficiente stabilità meccanica, con una propensione maggiore al trasporto di acqua piuttosto che al trasporto del soluto. Inoltre, per la separazione liquida la membrana dovrebbe essere caratterizzata da proprietà sia idrofobiche che idrofile. Il materiale viene selezionato poi in base al tipo di processo, alla propensione al fouling come alla stabilità termica e chimica della membrana.

Membrane organiche

Le membrane organiche sono formate da materiali polimerici, principalmente acetato di cellulosa (CA), triacetato di cellulosa (CTA) o derivati da idrocarburi come polietilene (PE), polipropilene (PP), ma anche polimeri polari come poliammidi aromatiche (PA) e polisolfonati (PS). Altri materiali organici utilizzati nella produzione delle membrane includono nylon, poliacrilonite (PAN), polivinilalcol (PVA), polivinilidene fluoruro (PVDF) e politetrafluoroetilene (PTEE).

La maggior parte di membrane polimeriche sono resistenti a moderate variazioni di pH, con l'eccezione del CA, ma hanno generalmente poca resistenza nei riguardi dei solventi organici e del cloro. Uno dei limiti di queste membrane è la loro idrofobicità che causa l'assorbimento di contaminati idrofobici presenti nell'acqua con riduzione della loro permeabilità. Per questo motivo in fase di produzione si creano dei siti idrofili sulla superficie delle membrane che ne riducono la idrofobicità.

Membrane inorganiche

Le membrane inorganiche sono generalmente metalliche o ceramiche. Presentano una buona resistenza chimica, meccanica e termica ed una maggiore durata operativa. Per contro hanno costi molto più elevati rispetto alle membrane polimeriche, aspetto che ne limita la diffusione.

Inoltre le membrane possono avere struttura simmetrica o asimmetrica.

Membrane simmetriche

Le membrane simmetriche sono di tre tipi: porose, non porose (omogenee), e con pori più o meno cilindrici.

La loro struttura è uniforme e prodotta tramite uno dei seguenti modi:

- Stiramento
- Fusione
- Inversione di fase e incisione
- Estrusione

Membrane asimmetriche

Queste membrane sono molto utilizzate per l'osmosi diretta ed inversa. Possono essere di tre tipi: porose, composite (TFC - Thin Film Composite) e porose con strato superiore.

Le membrane asimmetriche sono caratterizzate da una struttura non uniforme comprendente un supporto poroso, detto support layer (porosità 0.2-0.5 mm), al quale si affianca lo strato denso, detto active layer (porosità $<1 \mu\text{m}$), che determina quasi totalmente, le caratteristiche di flusso e di separazione della membrana nel suo insieme.

I metodi di produzione sono:

- per la produzione di membrane porose, in genere, il metodo più comune è l'inversione di fase (precipitazione del polimero). In questo processo, una soluzione di polimero è posta a contatto con un solvente che scioglie il solvente del polimero, ma non scioglie il polimero stesso. Si ottiene la precipitazione di una fase solida ricca di polimero che forma l'activelayer della membrana e di una a contatto con il solvente, povera di polimero, in modo che si formino dei pori o degli spazi vuoti;
- nelle membrane composite (TFC), i film sottili consistono in un sottile strato barriera polimerico legato ad uno o più piani di supporto poroso, in polimeri differenti da strato a strato. Il substrato poroso serve solo come supporto per lo strato barriera e così non ha quasi nessun effetto sulle proprietà di trasporto della membrana. Lo strato barriera è abbastanza fine da permettere il passaggio di alti flussi di acqua. La maggior parte di membrane TFC sono state ottenute con polimerizzazione interfacciale, un processo nel quale una struttura altamente porosa, solitamente in polisulfone, è ricoperta da una soluzione acquosa di un oligomero o monomero: le due fasi risultano immiscibili e rimangono inizialmente separate, per poi reagire. La reazione di polimerizzazione avviene all'interfaccia tra i due liquidi, da qui il nome di "polimerizzazione interfacciale".

2.2 Configurazioni commerciali

Nei processi di separazione pressure-driven si distinguono due classi di flusso in funzione di come esso investe la superficie della membrana. Le tipologie dei moduli di membrana commerciali si suddividono in base alla classificazione: flusso ortogonale (dead-end) e flusso tangenziale (cross-flow).

Nella configurazione dead-end (Figura 2a), il flusso di alimentazione investe la membrana ortogonalmente; questo processo si usa preferibilmente per trattamenti di reflui a basso contenuto di solidi sospesi. Il flusso di ritenuto è, in pratica, costituito dal prodotto trattenuto sulla superficie della membrana. Su di essa si verifica la deposizione del materiale particolato che funge anch'esso da mezzo filtrante determinando una riduzione del flusso di permeato a causa della aumentata resistenza della membrana; questo strato di materiale si definisce torta (cake layer). Dal momento che non vi è alcuna corrente di ritenuto, il processo è definito anche a flusso totale.

Nella configurazione cross-flow (Figura 2b) l'alimentazione scorre tangenzialmente alla membrana e viene forzata ad attraversare il filtro dal gradiente di pressione che viene imposto tra i due comparti del sistema; si ha una formazione di una corrente di ritenuto (o concentrato) dove si accumulano le sostanze trattenute e di un permeato formato dal liquido che ha attraversato la membrana. Il flusso tangenziale è generalmente utilizzato per il trattamento di fluidi con elevato contenuto di solidi sospesi e consente di ottenere maggiori flussi di permeato, anche se a costi più elevati rispetto alla filtrazione dead-end a causa dell'energia richiesta per il ricircolo del ritenuto.

Quanto maggiore è la selettività della membrana tanto più elevata è la resistenza idraulica da vincere nella permeazione; per questo si tende ad avere processi a flussi tangenziale piuttosto che a flussi ortogonale.

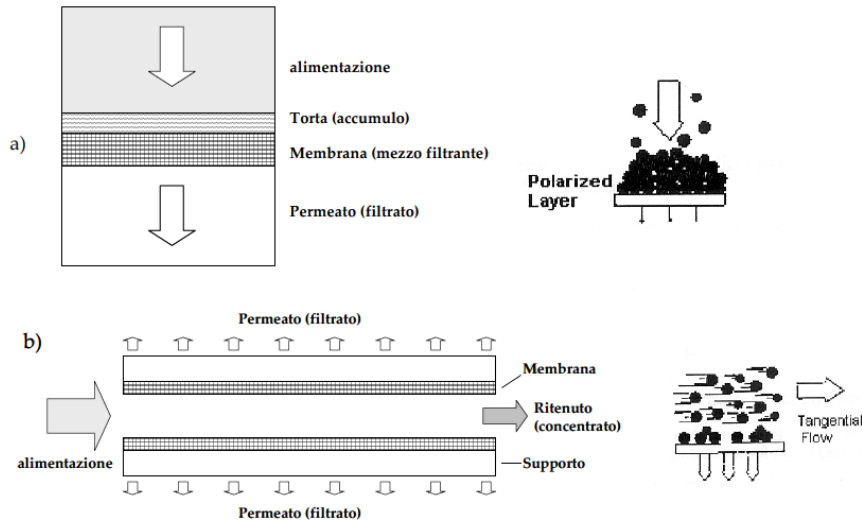


Figura 2 Flusso dead-end (a) e flusso cross flow (b)

I processi di separazione su membrane sono governati in generale sia dalla natura chimica della miscela polimerica che dalla struttura fisica della configurazione.

La modularizzazione o struttura della configurazione, diventa importante per il rapporto tra superficie di membrana e volume occupato, oltre che per la suscettibilità allo sporciamento; inoltre, l'obiettivo delle diverse configurazioni è quello di realizzare una configurazione capace di conferire all'acqua di alimentazione una distribuzione uniforme sulla superficie della membrana, in modo che questa abbia un comportamento omogeneo, senza cortocircuiti, considerando anche, e non come ultimo aspetto, la facilità di montaggio e di smontaggio dell'intero modulo per la sua manutenzione.

Le caratteristiche che i produttori di membrane devono soddisfare riguarderanno aspetti:

- meccanici: legati alle elevate pressioni di esercizio (nel caso di processi ad osmosi inversa) associate a brusche cadute di pressione in fase di lavaggio;
- idrodinamici: deve essere minimizzato il fenomeno di polarizzazione di concentrazione e del fouling;
- economici: i moduli devono essere durevoli, facilmente realizzabili e sostituibili, quindi economicamente sostenibili.

Le membrane sono raccolte in moduli che rappresentano una unità completa necessaria per il funzionamento dell'impianto e comprendono:

- la membrana;
- la struttura di supporto della membrana in pressione;
- le connessioni per i flussi in ingresso e in uscita;
- la struttura complessiva di supporto dell'apparecchiatura.

2.2.1 Geometria dei moduli

I principali tipi di moduli a membrana usati per il trattamento delle acque reflue si basano su geometrie piane o cilindriche, le più utilizzate sono:

1. Plate and frame (PF, unità piana con supporto)
2. Spiral wound (SW, a spirale avvolta)
3. Tubular, (tubolare)
4. Hollow fibre (HF, a fibre cave)

Le caratteristiche dei moduli sono riassunte in Tabella 1.

Tabella 1 Caratteristiche dei moduli a membrana

Characteristics	Plate and frame	Spiral-wound	Tubular	Hollow-fibre	Submerged	High shear
Packing density (m ² /m ³)	Moderate (200–500)	High (500–1000)	Low–moderate (70–100)	High (500–5000)	Moderate	Low–moderate
Energy usage	Low–moderate (laminar)	Moderate (Spacer losses)	High (turbulent)	Low (laminar)	Low	Moderate
Fluid management and fouling control	Moderate	Good (no solids) Poor (solids)	Good	Moderate–good	Moderate–poor	Very good
Standardisation	No	Yes	No	No	No	No
Replacement	Sheet (or cartridge)	Element	Tubes (or element)	Element	Element (or bundle)	Sheet (or cartridge)
Cleaning	Moderate	Can be difficult (solids)	Good – physical cleaning possible	Backflush possible	Backflush possible	Good
Ease of manufacture	Simple	Complex (automated)	Simple	Moderate	Moderate	Complex

1. Nella configurazione a moduli piani, ciascuna membrana è appoggiata su un supporto piano con frapposta una griglia di drenaggio che evita lo schiacciamento del compartimento del permeato conferendo una certa resistenza al modulo. Varie unità di questo tipo sono assemblate insieme (sia in verticale che in orizzontale) per comporre delle cartucce, in modo che si formi una struttura con delle camere in cui passa l'alimentazione ed altre camere dove si raccoglie il permeato, che vengono poi alloggiati in moduli con canali comuni sia per l'alimentazione che per la raccolta del permeato.

Molti sistemi di membrane in configurazione "plate and frame" hanno un flusso "dead-end".

Tra i moduli PF rientra una particolare configurazione di moduli disk-tube (DT) RO (Figura 3), sviluppati dalla Rochem per il trattamento di acqua ad elevata salinità, per la minimizzazione della polarizzazione di concentrazione e dei fenomeni di scaling e fouling. Tipicamente, nel trattamento RO, il parametro SDI (Silt Density Index) deve essere inferiore a 5, mentre il modulo DT può tollerare valori fino a 16. Le caratteristiche della tecnologia sono:

- un percorso di flusso breve (7.5 cm contro i 100 cm di moduli SW o HF);
- elevato flusso di permeato (70 L/m²/h a 70 bar);
- elevata turbolenza del flusso influente, con la conseguente formazione ritardata del gel layer sulla superficie di membrana;
- una elevata densità di pacchetto (150 m² di area di membrana per m³ di modulo).

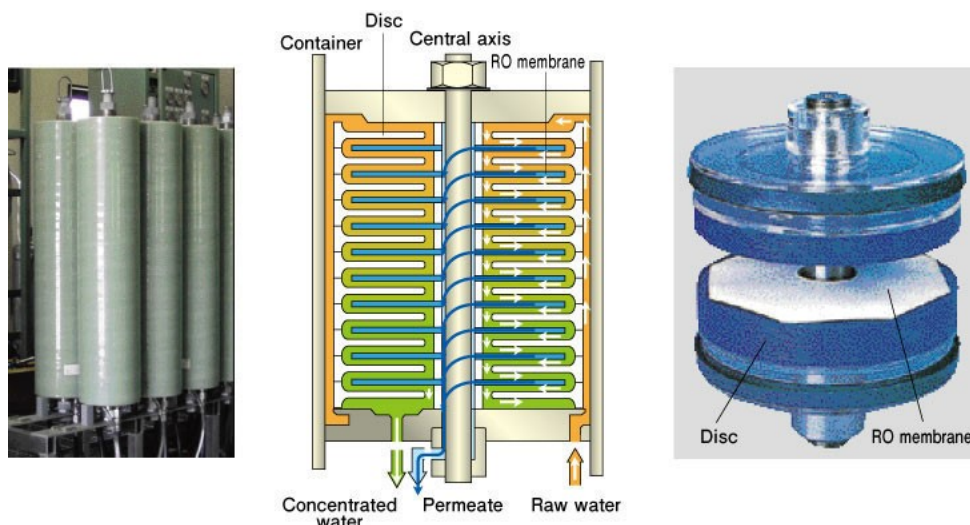


Figura 3 Modulo a membrana DT-RO

2. Nel modulo a spirale avvolta (Figura 4) un foglio di materiale plastico flessibile per la raccolta del flusso del permeato (permeate spacer) è posto tra due fogli di membrana. Le membrane vengono sigillate

su tre lati mentre il quarto viene collegato ad un canale centrale perforato per la raccolta del permeato. La successione di queste membrane viene inframezzata da una rete flessibile in plastica (feed spacer) che ha lo scopo di creare una camera di altezza variabile tra 0.75-1.55 mm per il passaggio dell'alimentazione. Il tutto viene poi avvolto a spirale attorno al canale centrale perforato. Il termine spirale deriva dal fatto che il flusso sia del permeato sia del concentrato nel sistema formato da membrane e supporti avvolti insieme, segue un percorso a spirale. Nei processi ad osmosi diretta, il canale centrale è percorso dal flusso della drawsolution (soluzione concentrata) che può essere in controcorrente o nello stesso verso rispetto al flusso della feed solution (flusso di alimentazione).

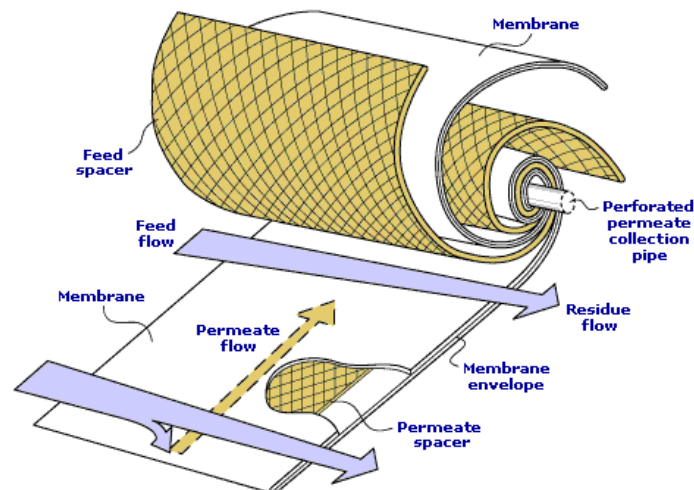


Figura 4 Configurazione di una membrana spiral wound

La membrana è mantenuta rigida da una ricopertura esterna in vetroresina, oppure da una rete rigida e sulle testate e trattenuta da particolari dispositivi che servono ad impedire la telescopizzazione durante il funzionamento.

Il liquido da trattare viene alimentato in pressione da un lato dell'elemento. Per effetto della componente radiale della pressione, parte del liquido permea attraverso la membrana. Per effetto della componente tangenziale della pressione, invece, il liquido non permeato viene spinto verso l'uscita della membrana raccogliendo le particelle troppo grosse per essere filtrate e ripulendo di conseguenza la membrana stessa.

Vantaggi:

- elevato rapporto superficie/volume e buona compattezza;
- non si genera calore: si evitano degradazioni di prodotto e si riducono i costi di esercizio;
- filtrazioni submicroniche: si possono operare filtrazioni a livello macromolecolare, molecolare e ionico permettendo quindi di effettuare concentrazioni, purificazioni e frazionamenti.

Svantaggi:

- rapido intasamento in presenza di solidi sospesi per le basse velocità tangenziali e dimensioni ridotte dei passaggi;
- è necessaria una pre-filtrazione della matrice da trattare.

Le configurazioni a spirale avvolta hanno il vantaggio di essere semplici, di facile realizzazione e con buona superficie specifica; sono la configurazione standard per moduli di nanofiltrazione (NF) ed osmosi inversa (RO).

3. Nella configurazione tubolare, uno strato di un materiale specifico, che svolge il ruolo vero e proprio di membrana filtrante, viene fissato all'interno di un tubo poroso di diametro generalmente compreso fra 1 e 2.5 cm, che agisce da struttura portante.

Questi tubi, sia singoli che in fasci, sono disposti all'interno di un recipiente in acciaio o in materiale plastico che funge da supporto e contenitore.

L'acqua di alimentazione viene inviata tramite una pompa all'interno dei tubi e il permeato che attraversa perpendicolarmente la membrana viene raccolto all'esterno; il concentrato continua invece a fluire all'interno dei tubi.

Queste unità, potendo mantenere velocità molto alte all'interno dei tubi, sono generalmente usate per il trattamento di acque con un elevato contenuto di solidi sospesi. Le membrane tubolari sono le più facili da pulire, sia mediante circolazione di prodotti chimici, che meccanicamente mediante passaggio di sfere spugnose. Le unità tubolari producono una bassa quantità di permeato in relazione al loro volume e le membrane sono generalmente costose.

Se è necessario provvedere spesso alla pulizia meccanica si utilizzano membrane tubolari con diametro interno maggiore.

4. Il modulo a fibra cava è formato da un fascio di centinaia o migliaia di tubicini capillari (Figura 5) costituiti da una guaina di supporto ad elevata porosità sulla quale è depositata la membrana vera e propria. Questi tubicini vengono inseriti all'interno di un alloggiamento idoneo a supportare le pressioni applicate e sono tenuti insieme all'inizio e alla fine del modulo da due piastre che fungono anche da connettori. La filtrazione out-to-in avviene grazie alla depressione che si forma fra l'esterno e l'interno della fibra cava mediante la pompa di filtrazione. La parte che attraversa le pareti delle fibre forma il permeato, che viene raccolto in una camicia interna. La corrente che continua a scorrere lungo le fibre si concentra e forma il ritenuto, che esce dal modulo dopo la seconda piastra. Le membrane a fibre cave sono autoportanti e forniscono la maggiore superficie specifica (per unità di volume) ai costi più bassi. Esse vengono utilizzate con flussi:

- normalmente dall'esterno verso l'interno (out-to-in);
- dall'interno verso l'esterno (in-to-out) per processi di aerazione.

Questi moduli possono subire cicli periodici di controlavaggi eseguiti mediante inversione del flusso; tali lavaggi possono richiedere anche l'uso di aria compressa.

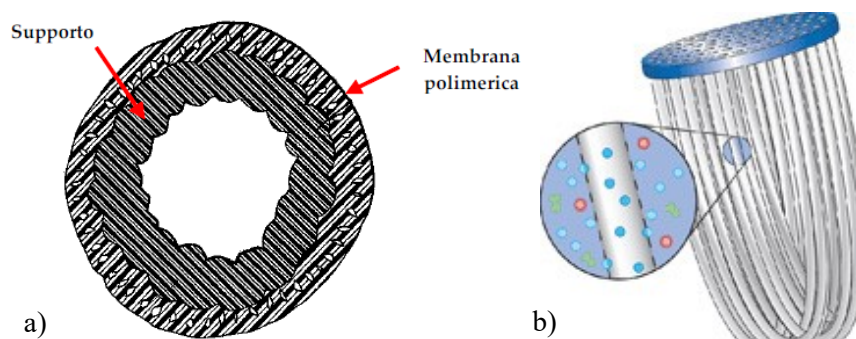


Figura 5 Sezione trasversale della fibra (a) e modulo HF con piastra connettore (b)

2.3 Osmosi

L'osmosi è un fenomeno fisico naturale che avviene tra due soluzioni a diverso potenziale chimico, separate da una membrana semipermeabile, consiste nel passaggio di solvente dalla soluzione a minore concentrazione di soluto, verso quella maggiormente concentrata. Essendo un fenomeno spontaneo, avviene senza richiesta di energia e permette di ridurre la differenza di concentrazione, portando le due soluzioni allo stesso potenziale chimico (soluzioni isotoniche, Figura 6a). La forza motrice di questo processo è la differenza di pressione osmotica ($\Delta\pi$) tra le due soluzioni, proporzionale alla differenza di concentrazione di soluto. La relazione matematica che permette di esprimere la pressione osmotica (π) si ottiene dall'equazione di stato dei gas perfetti:

$$\pi = R T \sum_i M_i \quad (4)$$

Dove R è la costante universale dei gas, T è la temperatura ($^{\circ}\text{K}$) e M_i è la molarità delle specie di soluto i -esima.

Nel campo del trattamento acque l'osmosi inversa (Reverse Osmosis, RO) è generalmente il processo più familiare, dove la forza motrice per il trasporto di massa attraverso la membrana è la pressione esercitata dall'esterno (Figura 6c); nell'osmosi diretta (Forward Osmosis, FO), la pressione osmotica stessa è la forza motrice per il trasporto di massa (Figura 6b).

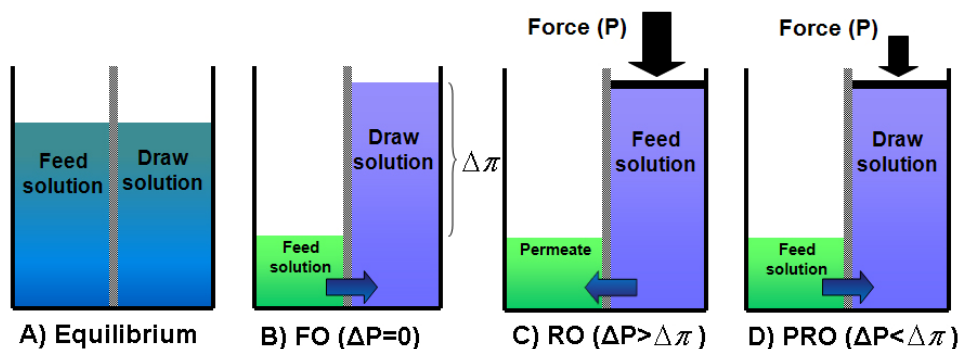


Figura 6 Flusso di solvente nei casi FO, PRO e RO.

L'equazione generale che descrive il trasporto d'acqua nel processo osmotico è la seguente:

$$J_w = A(\Delta\pi - \Delta P) \quad (5)$$

Dove J_w è il flusso di permeato, A è il coefficiente di permeabilità della membrana, ΔP è il gradiente di pressione idraulica transmembrana. In base all'equazione 5, a parità di permeabilità A , si riporta il flusso di permeato in funzione del gradiente di pressione idraulica (Figura 7).

La direzione del flusso di permeato (o di acqua) è positiva nel caso RO, in cui $\Delta P > \Delta \pi$, è invece negativa nei casi FO ($\Delta P = 0$), e nel caso PRO (Pressure Retarded Osmosis, $\Delta P < \Delta \pi$). Nell'osmosi inversa infatti si produce un permeato esercitando la pressione idraulica sulla soluzione da filtrare (influyente o feed solution - FS), i prodotti finali del processo sono il permeato ed il concentrato.

Nell'FO (ed anche nel PRO) invece, il trasferimento del permeato avviene dalla feed solution, verso la soluzione più concentrata (Draw Solution, DS). Gli effetti del processo si traducono quindi nella diluizione della DS, e nella concentrazione della FS.

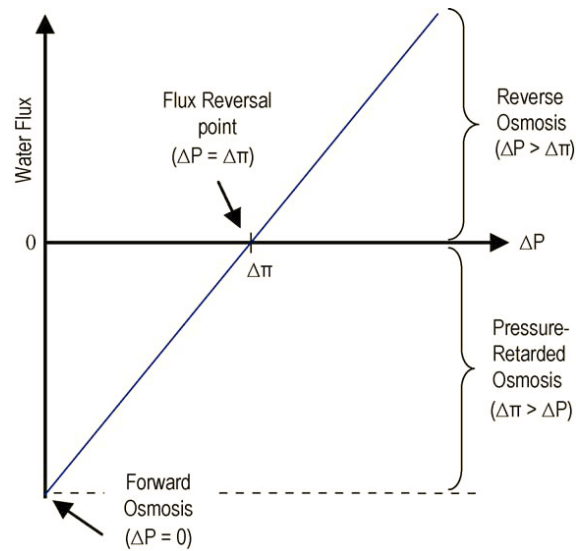


Figura 7 Direzione e ampiezza del flusso d'acqua in funzione della pressione applicata

2.4 Modelli di trasporto

2.4.1 Reverse Osmosis

Polarizzazione di concentrazione (CP)

Il flusso d'acqua (J_w) nei processi di osmosi è descritto dall'equazione 5, nella quale il termine $\Delta\pi$ rappresenta la differenza di pressione osmotica attraverso lo strato attivo della membrana, ossia quello strato semipermeabile responsabile della separazione selettiva. Nella maggior parte delle applicazioni, $\Delta\pi$ risulta molto inferiore rispetto alla differenza di pressione di *bulk* (ossia riferito al fluido lontano dal fenomeno di scambio all'interfaccia fluido/membrana); ne deriva quindi un flusso di permeato molto inferiore rispetto a quello atteso considerando le soluzioni di bulk (Figura 8).

Nei processi a membrana pressure-driven (RO), il flusso convettivo di permeato si interfaccia con lo strato attivo della membrana, il soluto si accumula sulla superficie esterna e aumenta localmente la concentrazione. Questo fenomeno è chiamato polarizzazione di concentrazione (CP), esso riduce l'entità del flusso di permeato a causa dell'incremento della pressione osmotica, di conseguenza va aumentata la pressione idraulica per vincere la resistenza al passaggio dell'acqua.

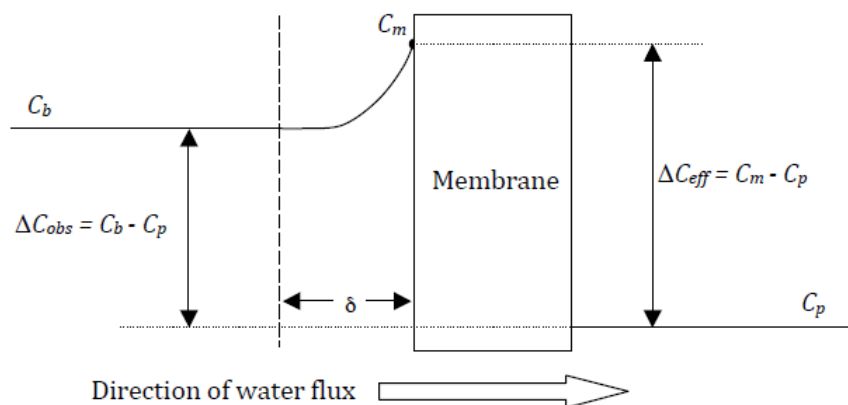


Figura 8 Profilo di concentrazione per la polarizzazione di concentrazione in RO

Gli effetti di questo fenomeno si ottengono applicando un bilancio di massa in soluto nel boundary layer (BL) di spessore δ (Figura 8), attraverso la relazione:

$$J_w C - D \frac{dC}{dx} = J_w C_p \quad (6)$$

Dove al primo membro compaiono i termini che descrivono il trasporto convettivo e diffusivo nel boundary layer, mentre nel secondo membro compare il termine del trasporto convettivo al lato del permeato. Integrando l'equazione, si determina il rapporto tra il gradiente di concentrazione effettivo (ΔC_{eff}) e quello di bulk (ΔC_{obs}):

$$\frac{\Delta C_{eff}}{\Delta C_{obs}} = \frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} = \exp\left(\frac{J_w}{k}\right) \quad (7)$$

$$k = \frac{D}{\delta} = \frac{Sh D}{d_h} \quad (8)$$

Il coefficiente di trasferimento di massa (k) è dato dalla diffusione molecolare (D) del soluto diviso lo spessore del boundary layer (δ). Poiché la misura di δ si rende impossibile, si stima attraverso il numero di Sherwood (Sh) ed il diametro idraulico (d_h) che dipende dalle dimensioni del canale di scorrimento del fluido (in genere si approssima il canale di dimensioni rettangolari).

Tabella 2 Coefficienti per il trasferimento di massa in RO (Mulder, 1996)

	laminar	turbulent
tube	$Sh = k \cdot d_h / D = 1.62 (Re \cdot Sc \cdot d_h / L)^{0.33}$	$Sh = 0.04 Re^{0.75} Sc^{0.33}$
channel	$Sh = 1.85 (Re \cdot Sc \cdot d_h / L)^{0.33}$	$Sh = 0.04 Re^{0.75} Sc^{0.33}$

2.4.2 Forward Osmosis

Polarizzazione di concentrazione esterna (ECP)

La CP si verifica anche nei processi di filtrazione *osmotic-driven* (FO), ma in questo caso si instaura su entrambi i lati della membrana. Quando lo strato attivo è orientato verso la feed solution (come nell'RO) e il soluto si accumula all'interfaccia membrana/influente, il fenomeno è chiamato CP esterna concentrativa, ed è simile alla CP nei processi di filtrazione *pressure-driven*. Allo stesso tempo la draw solution, a contatto con lo strato di supporto (interfaccia membrana/DS), viene diluita dal permeato che attraversa la membrana. Questo fenomeno è chiamato CP esterna diluitiva. Entrambi i fenomeni di polarizzazione di concentrazione esterna (ECP) riducono la differenza di pressione osmotica $\Delta\pi$ e quindi il flusso di permeato attraverso la membrana.

L'effetto negativo sui processi osmotici a membrana può essere minimizzato aumentando la velocità di flusso tangenziale e la turbolenza a livello della superficie della membrana; in alternativa è possibile manipolare il flusso di permeato. Tuttavia, poiché il flusso di acqua nella FO è già basso, la capacità di ridurre l'ECP con quest'ultimo metodo risulta limitata.

A causa della bassa pressione idraulica utilizzata nell'FO, lo sporco della membrana ha effetti più lievi sul flusso di acqua rispetto ai processi ad alta pressione. È stato dimostrato che la ECP svolge un ruolo poco importante nei fenomeni di riduzione del flusso, pertanto non ne rappresenta la causa principale; in aggiunta, è un fenomeno reversibile e può essere contenuto con efficacia attraverso la pulizia della membrana o la creazione di turbolenza nei pressi della superficie interessata.

Polarizzazione di concentrazione interna (ICP)

A seconda dell'orientamento della membrana asimmetrica possono verificarsi due comportamenti. Se lo strato di supporto è orientato verso la feed solution (come nel caso PRO - Figura 9a), la polarizzazione si innesca a seguito della migrazione di acqua e soluto nello stesso strato. In questo caso si parla di CP interna concentrativa, ed è simile alla CP esterna concentrativa.

Nelle applicazioni FO, lo strato attivo è orientato verso la feed solution mentre lo strato di supporto è orientato verso la draw solution. L'acqua permea lo strato denso e diluisce la DS nello strato poroso, con la conseguente diminuzione della pressione osmotica transmembrana (Figura 9b). Ci si riferisce a questo fenomeno come CP interna diluitiva.

Si vede chiaramente nella Figura 9 che la differenza di pressione osmotica di bulk tra feed e draw solution ($\Delta\pi_{bulk}$) è superiore alla differenza di pressione osmotica attraverso la membrana ($\Delta\pi_m$). Questo è dovuto all'ECP, inoltre la forza motrice effettiva è ancora minore a causa dell'ICP ($\Delta\pi_{eff}$).

La polarizzazione di concentrazione interna (ICP) nel processo ad osmosi influenza fortemente le prestazioni della membrana e rappresenta il fenomeno più problematico, in quanto non può essere minimizzato agendo sulle condizioni idrodinamiche all'interfaccia. Sono stati esaminati gli effetti dell'orientamento della membrana durante gli esperimenti ad osmosi diretti e i risultati indicano un recupero maggiore del flusso d'acqua dopo la pulizia, quando la membrana è orientata con lo strato attivo dalla parte del flusso d'alimentazione.

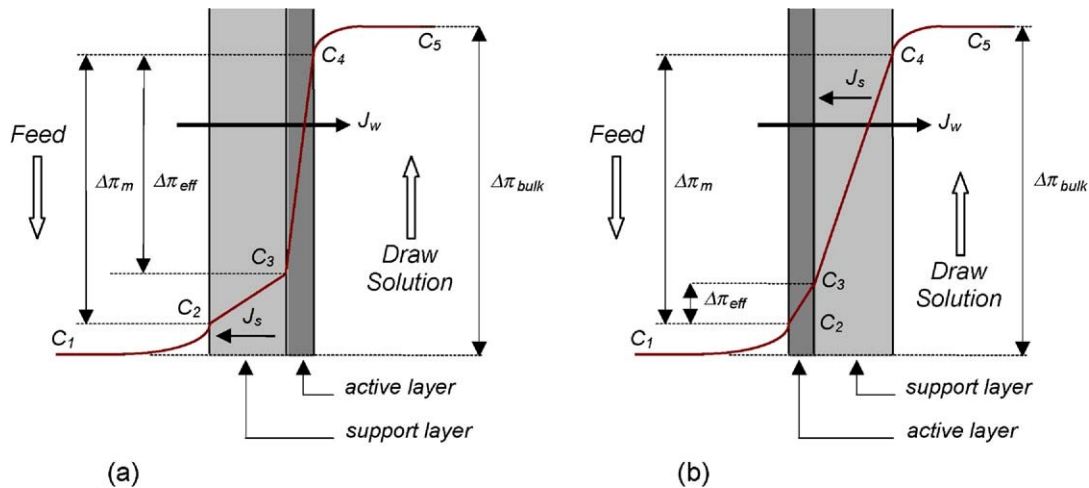


Figura 9 Profilo di concentrazione nella polarizzazione di concentrazione in FO

Diversamente dall'RO, per cui il trasporto di acqua attraverso la membrana è principalmente influenzato dalla resistenza idraulica creata dalla struttura della membrana, in FO, anche la CP interna, nello strato di supporto poroso, influisce sostanzialmente sul trasferimento di massa. Il profilo di concentrazione attraverso una membrana asimmetrica per la ICP di concentrazione è illustrato in Figura 9a.

C_1 e C_5 sono rispettivamente le concentrazioni di bulk della feed e della draw solution; C_2 e C_4 sono le concentrazioni dell'interfaccia alimentazione-membrana e soluzione-membrana (derivanti dalla CP esterno); e C_3 è la concentrazione all'interfaccia strato di supporto-strato attivo. Adottando il modello sviluppato da Lee et al. (1981), il flusso di permeato è descritto da un'equazione semplificata che non considera l'orientamento della membrana:

$$J_w = \frac{1}{K} \ln \frac{\pi_{Hi}}{\pi_{Low}} \quad (9)$$

dove K è la resistenza alla diffusione del soluto dello strato di supporto, π_{Hi} e π_{Low} sono rispettivamente le pressioni osmotiche di bulk della draw solution (C_5) e della feed (C_1), trascurando gli effetti della polarizzazione di concentrazione esterna. Il coefficiente K è definito dalla seguente relazione:

$$K = \frac{t \tau}{\varepsilon D_s} = \frac{S}{D_s} \quad (10)$$

dove t , τ ed ε sono rispettivamente lo spessore della membrana, la tortuosità e la porosità. D_s è il coefficiente di diffusione del soluto, mentre S è definito come il parametro di struttura della membrana. L'equazione (9) risulta valida solo per flussi d'acqua molto bassi. Studi successivi hanno permesso di sviluppare un'equazione di governo generale per la ICP concentrativa:

$$K = \left(\frac{1}{J_w} \right) \ln \left(\frac{B + A \pi_{Hi} - J_w}{B + A \pi_{Low}} \right) \quad (11)$$

dove B è il coefficiente di permeabilità del soluto dello strato attivo. Esso può essere determinato sperimentalmente utilizzando la membrana FO in modalità RO.

$$B = \frac{(1 - R)A(\Delta P - \Delta \pi)}{R} \quad (12)$$

dove R è il coefficiente di reiezione di sale. L'equazione (11) può essere usata per determinare la severità della polarizzazione interna. Valori elevati del coefficiente K indicano un severo meccanismo di ICP concentrativa.

Per la descrivere invece gli effetti dell'ICP diluitiva, Loeb et al. hanno presentato la seguente equazione.

$$K = \left(\frac{1}{J_w} \right) \ln \left(\frac{B + A \pi_{Hi}}{B + J_w + A \pi_{Low}} \right) \quad (13)$$

Queste relazioni prevedono in maniera corretta il comportamento della membrana durante l'osmosi diretta. Alti valori di K sono associati a fenomeni importanti di ICP, quindi, a membrane con lo strato di supporto più spesso e denso conseguono performance più basse. Contrariamente, uno strato di supporto poroso e meno tortuoso produce flussi d'acqua maggiori.

Trasporto inverso di soluto

Idealmente, la membrana semipermeabile usata nell'FO non dovrebbe consentire la permeazione del soluto della draw verso la feed solution. Una aliquota di soluto attraversa la membrana con la conseguenza di ridurre la differenza di concentrazione tra i due lati della membrana. Tutto questo si traduce in un aumento dei costi per la desalinizzazione, e in un aumento del rischio per l'inquinamento ambientale, in quanto la feed concentrata deve essere trattata prima di essere scaricata in mare. In genere l'uso di ioni multivalenti può ridurre il fenomeno a causa della loro minore diffusione, ma di conseguenza possono aggravare i fenomeni di ICP.

Hancock e Cath (2009) hanno considerato un fenomeno di diffusione bidirezionale (l'acqua e il soluto draw) per introdurre il termine specifico del flusso di soluto inverso, definito come il rapporto del flusso inverso di sale sul flusso di acqua diretto. Questo nuovo termine da indicazioni sulla selettività della membrana. bassi valori stanno ad indicare un'alta selettività della membrana.

Per descrivere il passaggio di soluto attraverso la membrana è usata la legge di Fick:

$$J_s = B \Delta C \quad (14)$$

Dove J_s è flusso di soluto inverso, B è coefficiente di permeabilità al soluto e ΔC è la differenza di concentrazione attraverso la membrana.

Phillip et al.(2010) ha sviluppato un modello per descrivere il fenomeno per processi di desalinizzazione trascurando i fenomeni ECP su entrambi i lati della membrana. Usando una membrana in CTA e una draw solution di NaCl i risultati sperimentali hanno avuto una corrispondenza con le previsioni del modello, riportato di seguito:

$$J_s = \frac{J_w C_{draw,b}}{1 - \left(1 + \frac{J_w}{B^*}\right) \exp\left(\frac{J_w S^*}{D}\right)} \quad (15)$$

Dove $C_{draw,b}$ è la concentrazione di bulk, mentre i parametri di struttura S^* e il coefficiente di permeabilità del sale sono definiti come:

$$S^* = \frac{t_s \tau}{\varepsilon} \quad (16)$$

$$B^* = \frac{D^A H}{t_A} \quad (17)$$

t_s e t_A sono gli spessori dello strato di supporto e di quello attivo, rispettivamente. H è il coefficiente di partizione e D^A è il coefficiente di diffusione del soluto nello stato attivo.

Recentemente, Kim et al. (2014) ha proposto un nuovo metodo per determinare entrambi i flussi di soluto, ossia il flusso inverso di soluto draw ($J_{s,d}$), e il flusso diretto di soluto della feed ($J_{s,f}$). Gli autori hanno utilizzato dei coefficienti di permeabilità apparente per la draw (B_d) e per la feed (B_f) invece della singola permeabilità. Il modello tiene in considerazione sia i fenomeni ICP che quelli ECP.

$$J_{s,d} = B_d \left[\frac{c_{draw,b} \exp\left(-\frac{J_w S}{D}\right)}{1 + \frac{B_d}{J_w} \left(1 - \exp\left(\frac{J_w S}{D}\right)\right)} \right] \quad (18)$$

$$J_{s,f} = B_f \left[\frac{c_{feed,b} \exp\left(\frac{J_w}{k_f}\right)}{1 + \frac{B_f}{J_w} \left(1 - \exp\left(\frac{J_w}{k_f}\right)\right)} \right] \quad (19)$$

2.5 Draw solution

La soluzione concentrata, da un lato della membrana, è la causa del trasferimento del permeato. In letteratura questa soluzione viene indicata come Draw Solution (DS). Il criterio principale per selezionare il tipo di draw solution richiede che essa abbia una pressione osmotica superiore rispetto all'acqua da processare (feed solution). Il secondo criterio riguarda la selezione di un processo sostenibile di ripristino della stessa DS, una volta diluita. Va considerato il coefficiente di diffusione del soluto ed in particolare per applicazioni che richiedono un'elevata reiezione al soluto è preferibile utilizzare una soluzione composta da ioni multivalenti. Autori differenti hanno proposto molte tipologie di soluto da impiegare come draw solution. Il cloruro di sodio è il sale maggiormente utilizzato, per l'elevata solubilità e per la capacità di ripristino mediante osmosi inversa; altri autori hanno utilizzato acqua di mare, ma in questo caso la membrana risulta maggiormente soggetta a fenomeni di biofouling dovuti alla presenza di microrganismi. Altri autori hanno proposto dei mix di soluzioni acquose costituite da gas (es. anidride solforosa) e/o altri fluidi (es. alcool alifatici).

In un nuovo approccio nanotecnologico, sono state testate delle particelle di magnetoferritina come potenziale soluto. Esse possono essere facilmente separabili dalla soluzione acquosa usando campi magnetici.

Ogni tipo di soluto utilizzato ha dei vantaggi e degli svantaggi, di seguito viene riportata una classificazione in base al metodo di recupero.

2.5.1 Metodi di ripristino della Draw Solution

Draw solution senza recupero

Una delle prime applicazioni (Kravath and Davis, 1975) impiegate nella desalinizzazione ha impiegato una soluzione di glucosio ipertonica e una membrana in CTA per l'estrazione di acqua potabile dall'acqua di mare. In questo caso il recupero della DS, l'acqua risulta potabile anche se contiene glucosio. Questo metodo risulta quindi applicabile in condizioni di emergenza e scarsità d'acqua. Kessler e Moody (1976) nella stessa ottica di produrre una soluzione destinata al consumo umano hanno impiegato fruttosio e altri nutrienti per la DS.

Recupero per via termica

La prima applicazione FO per desalinizzazione fu sviluppata usando un tipo di sale volatile come l'anidride solforosa (SO_2) o alcool alifatici, il metodo di ripristino per recuperare acqua dalla DS viene fatto tramite un processo di gas stripping riscaldato. Successivamente l'interesse dei ricercatori sulla desalinizzazione ha portato all'uso di bicarbonato di ammonio, l'elevata solubilità e la capacità di generare un'elevata pressione osmotica, hanno permesso di ottenere elevati flussi di permeato. L'acqua pura viene recuperata a temperature inferiori a 60°C , le quali portano alla decomposizione del sale in ammoniaca e anidride carbonica. I gas vengono separati dalla DS ottenendo il prodotto finale. Il processo recupero e di ricostruzione del sale dopo la decomposizione rappresentano tutt'ora un grande interesse di approfondimento.

McGinnis (2002) ha brevettato un processo FO in due stadi per la desalinizzazione dell'acqua di mare. Nel primo stadio viene impiegato nitrato di potassio (KNO_3) per l'estrazione di permeato, usando come feed solution acqua di mare. Dopo la diluizione della DS, una parte del sale viene recuperato per raffreddamento. Nel secondo stadio l' SO_2 viene usata come DS per estrarre acqua dalla soluzione diluita di KNO_3 del primo stadio. Infine l'anidride solforosa viene estratta riscaldando la soluzione, producendo acqua. Questo tipo di processo richiede quindi sia il riscaldamento che il raffreddamento.

Stone et al. (2013) ha usato per la prima volta un switchablepolarity solvent (SPS), composto da un mix di anidride carbonica, acqua e ammine terziarie. Una volta estratta l'acqua nella DS diluita, la CO_2 viene rimossa inducendo un cambiamento nella forma non polare immiscibile dello SPS. Il processo di switching risulta avere i migliori risultati ad una temperatura di 60°C ed eliminando le forme azotate. Le due fasi della DS possono essere separate meccanicamente, con una capacità di recupero di acqua pura al 98% in peso. Il processo dipende fortemente dal tipo di SPS utilizzato, inoltre una delle criticità consiste nel fatto che questo soluto interagisce con la membrana CTA portando ad una degradazione della stessa.

Altri autori hanno proposto una serie di soluti innovativi, sensibili agli effetti di temperatura. Ou et al. (2013) ha usato una serie di polielettrolita solubili. La separazione DS diluita/acqua viene fatta attraverso l'ultrafiltrazione a 45°C e 2 bar di pressione. Ottenendo però scarsi risultati in termini di flusso di permeato. Cai et al. (2013) ha proposto un idrogel semi-IPN (semi-interpenetrating network). A 40°C questo materiale rilascia quasi il 100% dell'acqua assorbita durante il trasferimento osmotico.

Recupero attraverso processi a pressione

Tra i metodi di più semplice applicazione di separazione, in questa categoria rientrano i processi di filtrazione a pressione, tra i più utilizzati sono l'osmosi inversa e la nanofiltrazione. Ling e Chung (2011) hanno studiato una draw solution costituita di nanoparticelle rivestite con acido poliaccrilico e triethyleneglycol. Il ripristino della DS avveniva tramite ultrafiltrazione in multiplo stadio.

Il polyacrylic acid sodiumsalt (PAA-Na) è stato investigato da Ge et al. (2012), le sue proprietà garantiscono un'elevata solubilità e pressione osmotica. Anche in questo caso il recupero dell'acqua e del soluto veniva fatto con l'ultrafiltrazione. Ling e Chung (2012) hanno utilizzato una draw costituita nanoparticelle surface-dissociated, in questo caso la rigenerazione è fatta con l'uso di un campo elettrico combinato con la nanofiltrazione. Tra i soluti utilizzati in recenti applicazioni ci sono phosphazenesalts, cupric and ferrichydroacidcomplexes, anche in questi casi la NF è impiegata per il ripristino della draw.

Uso di campi magnetici

Questo tipo di tecnologia sfrutta nanoparticelle cariche, rivestite con materiale metallico, oppure che hanno un cuore centrale elettricamente carico. Esse però sono in grado di generare una bassa pressione osmotica ed hanno una bassa solubilità. Il ripristino avviene per separazione elettromagnetica.

(Ling and Chung, 2011) hanno impiegato una serie di nuove nanoparticelle magnetiche (MNPs) di varie dimensioni. Rivestite con tre differenti idroacidi (acido citrico, acido ossalico e EDTA) rendendo disponibili un elevato numero di gruppi carbossilici, le MNPs risultano ionizzabili e solubili così da garantire pressione osmotica. Il ripristino avviene combinando una separazione magnetica e una membrana.

(Park et al., 2016) ha sviluppato delle nanosferemagnetic core-hydrophilic, preparate tramite una reazione di scambio dei leganti. Tuttavia in questo caso le pressioni osmotiche risultano basse, fino ad un massimo di 7.6 atm a 50 g/L di concentrazione, per cui applicabile al trattamento di acque con scarsa concentrazione in termini di salinità.

Precipitazione del soluto

La prima delle applicazioni FO con la quale la draw solution è stata recuperata per precipitazione chimica è descritta in un brevetto americano (Frank, 1970). Esso sfrutta la precipitazione con idrossido di calcio per recuperare acqua da una DS diluita costituita da solfato di alluminio ($Al_2(SO_4)_3$). Il processo non richiede energia aggiuntiva, ma richiede dosaggio di reagenti tossici. Altri ricercatori hanno studiato draw solution costituite da solfato di rame (Alnaizy et al., 2013a) e magnesio solfato (Alnaizy et al., 2013b). Il solfato di rame non raggiunge la pressione osmotica necessaria a desalinizzare l'acqua di mare, può essere usato solo per acque di risulta. Il magnesio solfato può essere usato per entrambi gli scopi. Il ripristino avviene tramite reazione con bario idrossido in base al rapporto stechiometrico, tutti i prodotti di precipitazione sono insolubili, tossici e pericolosi, ma entrambe le draw solution sono state completamente recuperate per essere impiegate nuovamente nel processo FO.

Altri metodi di recupero

Sato et al. (2014) ha proposto un metodo di desalinizzazione FO tramite una draw solution costituita da etere dimetilico (DME). L'unica forma di energia richiesta dal processo coincide con un'iniezione a pressione di DME. Infatti, una volta che la DS viene diluita, il recupero dell'acqua pura avviene lasciando esposta la soluzione all'aria, a temperatura ambiente. Questo è sufficiente a far evaporare l'etere dimetilico.

Ulteriori sviluppi nella desalinizzazione comprendono l'uso di idrogel a base di polimeri electric-responsive (Zhang et al., 2015). Usando questi reagenti come soluto, l'acqua viene estratta dalla DS diluita andando a cambiare il voltaggio del campo elettrico a cui è sottoposta.

Tra gli altri metodi per il ripristino della DS compaiono in letteratura la distillazione a membrana (MD) (Zhao et al., 2014), utilizzata per il recupero di amidoammine combinate con gruppi carbossilati sodici (PAMAM-COONa), ed infine la centrifugazione a temperatura di 40°C per il recupero di microgel.

2.6 Fouling

Il fouling (sporcamento) della membrana FO o RO è un fenomeno inevitabile che risulta dalla deposizione e dall'adsorbimento dei costituenti dell'acqua sulla membrana, quali sostanze organiche e inorganiche, sali, sostanze colloidali e microrganismi. Gli agenti sporcanti della feed solution, spinti dall'azione del flusso di permeato, tendono ad accumularsi sulla membrana, con la conseguente formazione di un cosiddetto cake layer. La formazione di questo gel porta non solo all'incremento della resistenza idraulica che si oppone al trasporto di acqua ma aumenta anche gli effetti della polarizzazione di concentrazione.

Il fenomeno del fouling inoltre, incide sulla durata di vita della membrana, con conseguente ricaduta sull'incidenza dei costi di gestione e di manutenzione dell'impianto di trattamento. Per prolungare la vita della membrana, l'influente deve subire necessariamente dei pretrattamenti. Generalmente essi comprendono una grigliatura fine, la coagulazione, l'ultrafiltrazione o microfiltrazione ed azioni di prevenzione per lo scaling come l'addolcimento o l'acidificazione, mediante condizionamento del pH e dosaggio di reagenti.

Il fouling è causato principalmente da quattro categorie di agenti:

1. Crescita microbica
2. Scaling
3. Sostanza organica disciolta
4. Sostanze particolate colloidali

L'azione batterica sulla superficie della membrana consente la formazione di un biofilm. I microrganismi sono in grado di formare complesse aggregazioni e grazie alla loro capacità di sintesi si alimentano dei nutrienti presenti nell'acqua, formando un sottile strato (biofilm), che li protegge dall'esterno. Il biofilm è composto principalmente da materiale extracellulare (EPS), cioè un gruppo di sostanze polimeriche che, in alcuni casi possono assorbire importanti quantità d'acqua, o, contrariamente, presentare comportamenti idrofobici. Questo fenomeno prende il nome di biofouling. È influenzato sia dalla qualità della feed solution, ma anche dalle proprietà chimico-fisiche della membrana interessata. La crescita microbica può essere inibita dal dosaggio di cloro libero, ma le membrane sintetiche sono estremamente vulnerabili alla sua azione. Le membrane sono tolleranti alle cloroammine e questi agenti vengono utilizzati comunemente per prevenire la crescita microbica.

Lo scaling è causato invece dalla elevata concentrazione di ioni calcio, silice, fosfati, carbonati e altri.

Al raggiungimento della condizione di sovrasaturazione si verifica la precipitazione di sali poco solubili con conseguente incrostazione della membrana. Lo scaling riduce la permeabilità della membrana e la qualità del permeato. Il potere incrostante o corrosivo di un'acqua può essere predetto dall'Indice di Langelier o Indice di Saturazione (LSI). La formazione dello scale-layer diventa critica se l'indice LSI risulta maggiore di 1.

Lo scaling è controllato dosando reagenti antiscalant, abbassando il pH e riducendo la percentuale di recupero. Gli svantaggi dell'antiscalant includono il loro costo, l'aumento del volume del concentrato e il fatto che un eccesso di dosaggio può aggravare il fenomeno stesso. L'inversione del flusso dell'influente tramite apposite valvole può limitare la formazione dello scaling. Invertendo la direzione di flusso si può ritardare o impedire la formazione dei primi cristalli, favorendo la dissoluzione del precipitato sulla membrana.

Il fouling organico è uno dei maggiori problemi nelle applicazioni RO per acque reflue, a causa dell'elevato contenuto organico rispetto alle applicazioni di desalinizzazione. Il fouling organico porta alla formazione di un gel layer comprimibile quando sono coinvolte sostanze con un coefficiente di diffusione molto basso. Le specie più comuni includono: sostanze umiche, fenoli, pesticidi e macromolecole (es. proteine, carboidrati, grassi). Queste sostanze bloccano i pori della membrana.

Per quanto riguarda il fouling da sostanze colloidali, esso può essere evitato adottando pretrattamenti di UF o MF.

2.6.1 Confronto del fouling nelle membrane FO e RO

Numerosi studi sono stati condotti al fine di valutare l'intensità e l'importanza della formazione di fouling sulle membrane, confrontando i risultati ottenuti in processi di osmosi diretta ed inversa.

Alcuni di essi hanno restituito una serie di risultati sperimentali, in assenza ed in presenza di pressione idraulica, allo scopo di capire la differenza tra la struttura dello strato di fouling organico-colloidale formato in FO e quello formato in RO.

In FO, la forza motrice per il flusso di permeazione è la differenza di pressione osmotica tra draw solution e feed solution. Nel caso di RO si opera ad elevate pressioni idrauliche che dipendono dalla pressione osmotica della feed solution. I risultati di tali test suggeriscono che in un processo non pressurizzato, tipico dell'FO, lo strato che si accumula sulla superficie della membrana è relativamente sciolto e può essere rimosso con un semplice controlavaggio, ad eccezione che non vi sia una elevata concentrazione di ioni di calcio in soluzione.

Tuttavia, lo strato di fouling formato in processi ad alta pressione, caso dell'RO, risulta essere prevalentemente di tipo irreversibile, suggerendo una struttura più compatta e coesa nei confronti del fouling tipico dell'FO.

La differenza dello strato di fouling formato nei due casi in esame è rappresentato schematicamente in Figura 10.

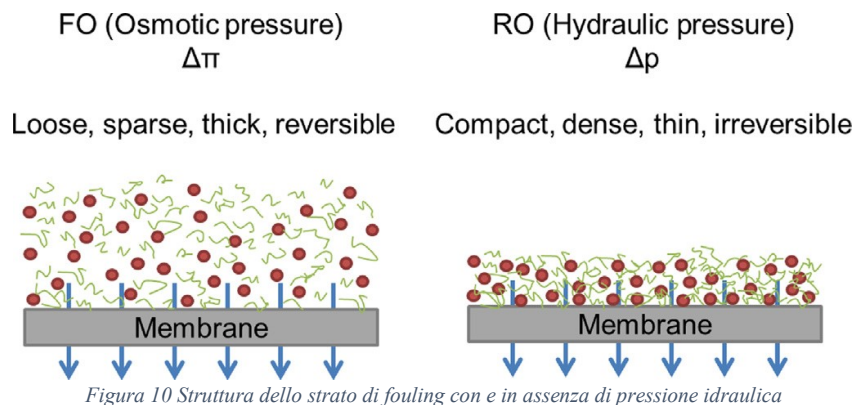


Figura 10 Struttura dello strato di fouling con e in assenza di pressione idraulica

La struttura dello strato di fouling nell'FO è influenzata principalmente dalla forza di trascinamento dovuta alla permeazione del flusso di permeato indotto dalla pressione osmotica; mentre nel caso dell'RO, oltre all'effetto di trascinamento, si ha lo schiacciamento dovuto all'applicazione della pressione idraulica che tende ad accumulare la sostanza organica e colloidale sulla superficie della membrana.

La struttura dello strato di fouling nel caso FO risulta essere più sciolta, sparsa e spessa rispetto alla struttura dello stesso strati nel caso di RO. Ne deriva che nel caso di FO il fouling risulta essere per la maggior parte reversibile, mentre, nel caso di RO, essendo più compatto e coeso, risulta essere per la maggior parte irreversibile.

È stato più volte dimostrato che la bassa propensione al fouling delle membrane per osmosi diretta è attribuibile alle basse pressioni in esercizio. La situazione però è aggravata dalla presenza dei fenomeni di ICP. Fouling e ICP sono interconnessi: l'accumulo di soluti sullo strato poroso della membrana, causato da una porosità ridotta e da un aumento della resistenza alla diffusione del soluto, porta ad un aumento della ICP. La polarizzazione di concentrazione interna influisce negativamente sia sul flusso di permeato, sia sul fouling. Anche l'orientamento della membrana contribuisce allo sporco: quello AL-FS (active layer-feed solution) permette di ottenere un flusso più costante, nonostante i fenomeni di diluizione della draw solution e di fouling, mentre l'orientamento AL-DS (active layer-draw solution) mostra notevoli riduzioni di flusso di permeato in seguito al fouling, a causa della differenza microstrutturale dello strato poroso, che permette intasamenti interni ed elevati fenomeni di ICP. Oltre a questi fattori, anche le caratteristiche chimico fisiche della superficie della membrana possono influire

sul fouling. Alcuni esempi sono: carica superficiale, ruvidità, idrofobicità, interazioni elettrostatiche con gli agenti sporcanti.

2.7 Applicazioni FO

2.7.1 Desalinizzazione

Possiamo distinguere due tipologie di impiego dell'FO per applicazioni di desalinizzazione: diretta ed indiretta. La distinzione è basata sulle matrici impiegate come feed e draw solution. In particolare, la prima impiega l'acqua di mare come soluzione alimentante del sistema, permettendo di estrarre acqua povera di sali e potenzialmente adatta al consumo umano e agricolo; la seconda modalità sfrutta invece diversi tipi di draw solution (tra cui anche l'acqua di mare) per trattare diverse tipologie di rifiuto liquido.

FO diretta

Il concetto di desalinizzazione in questo caso è simile agli altri processi a membrana convenzionali (es. RO, NF) nei quali viene estratta acqua potabile direttamente dall'acqua di mare, che in questo caso rappresenta la feed solution. In questa modalità possono essere utilizzati molti reagenti come draw solution, tra cui possiamo distinguere sostanze non volatili come ad esempio l'NaCl, e sostanze volatili o termolitiche come una soluzione di ammonio-anidride carbonica. Inoltre, rispetto alle tecnologie convenzionali, l'osmosi diretta necessita di uno step aggiuntivo per ripristinare la draw solution ed estrarre l'acqua come prodotto finale.

Uno dei processi più utilizzati prevede l'utilizzo di una soluzione di ammonio-anidride carbonica, costituita da ammonio bicarbonato e ammonio idrossido. Il sale prodotto (bicarbonato di ammonio NH_4HCO_3) è molto solubile e si decompone a temperature superiori a 35°C . McCutcheon (2007), utilizzando una membrana a base di triacetato di cellulosa (CTA), ha ottenuto un flusso d'acqua di $36 \text{ L/m}^2/\text{h}$ utilizzando una soluzione 6M di NH_4HCO_3 e una feed solution 0.05M di NaCl. Lo step di recupero dell'acqua potabile e di ripristino della DS è di tipo termico, il sale viene decomposto ed i composti gassosi vengono riciclati nel processo. Studi successivi hanno permesso di stimare un risparmio energetico, rispetto ai processi convenzionali RO, tra il 72% e l'85% (McGinnis and Elimelech, 2007).

L'FO diretta è stata testata usando differenti nuovi tipi di DS, recenti studi hanno impiegato speciali idrogel polimerici con particelle di fibra di carbonio (Li et al., 2011, Cai et al., 2013) raggiungendo il massimo flusso di permeato di circa $1.2 \text{ L/m}^2/\text{h}$. Ling e Chung (2011) hanno impiegato nanoparticelle idrofile come soluto, usando acqua marina sintetica come feed; hanno evidenziato un flusso di poco superiore a $6 \text{ L/m}^2/\text{h}$, con un recupero di soluto mediante ultrafiltrazione è stato del 92.7%. L'impiego di sali bivalenti come l' Na_2SO_4 per il trattamento di acqua salmastra ha garantito flussi compresi tra 8 e $10 \text{ L/m}^2/\text{h}$, con il recupero di sale del 98% (Nanofiltrazione) durante il ripristino della DS (Zhao et al., 2012).

Molti dei soluti investigati recentemente per la desalinizzazione non sono ancora impiegati a livello commerciale e risultano di fatto non applicabili allo stato attuale, sia a causa dei massimi flussi ottenibili, oltre ai relativi costi di produzione e alla scarsa efficienza dei processi di rigenerazione.

Nel processo di desalinizzazione FO, come anche nel caso dell'osmosi inversa, l'acqua di mare richiede dei pretrattamenti. L'ostacolo maggiore è rappresentato dalla naturale propensione alla formazione di bio-fouling.

FO indiretta

Le acque marine e salmastre sono potenzialmente adatte per essere usate come draw solution, poiché garantiscono sufficienti pressioni osmotiche e sono facilmente reperibili, a patto di trovarsi in zone costiere, a differenza di molti dei soluti menzionati precedentemente.

Questa modalità di trattamento è stata sperimentata utilizzando effluenti provenienti da impianti di trattamento urbani, e acque provenienti da scolmatori di piena come feed solution (Li et al., 2014;

Valladares Linares et al., 2013). Il processo sfrutta la naturale capacità dell'acqua di mare per estrarre acqua dal refluo. Successivamente la draw solution diluita viene processata in una unità RO a bassa pressione (LPRO), in modo da ridurre i costi dell'intero processo di desalinizzazione (Cath et al., 2010; Yangali-Quintanilla et al., 2011). Gli esperimenti sull'FO indiretta hanno dimostrato l'efficienza della membrana nel trattenere COD e sostanze nutrienti dalle acque reflue, nonostante la reiezione dei composti azotati risulta inferiore. Il sistema ibrido FO-LPRO, che accoppia due membrane, si comporta da doppia barriera nei confronti dei microinquinanti, inclusi i composti farmaceutici, ormoni ed altri microinquinanti organici (Cath et al., 2009).

Il sistema ibrido FO-LPRO permetterebbe un notevole risparmio di energia, in base ai calcoli il sistema consumerebbe circa il 50% di energia (ca. 1.5 kWh/m³) rispetto al comune impianto di desalinizzazione ad osmosi inversa (2.5–4 kWh/m³) (Fritzmman et al., 2007).

L'acqua reflua concentrata, ossia il volume residuo del processo, è destinata a subire gli ulteriori trattamenti convenzionali.

2.7.2 Trattamento acque reflue e riutilizzo

L'approccio per affrontare il trattamento FO per acque reflue o in generale per acque di scarsa qualità è simile a quello esposto nel paragrafo precedente. Il refluo viene usato come feed solution, la draw solution è impiegata per ridurre il volume di alimentazione. Anche in questo caso la DS va ripristinata, così da essere impiegata nuovamente nel processo, e recuperare la risorsa acqua.

Acque reflue urbane

I bioreattori a membrana (MBR), combinano il processo biologico a fanghi attivi con la filtrazione a membrana, questa tecnologia, negli ultimi decenni è divenuta di largo utilizzo per il trattamento di diversi tipi di acque reflue. Studi molto recenti hanno riguardato l'integrazione della tecnologia MBR con le membrane FO. Potenzialmente il processo OsMBR (Osmotic MBR) può abbassare i costi energetici legati al pompaggio (es. MF, UF) e legati anche allo scuotimento della membrana con aria, inoltre un altro beneficio è legato alla bassa propensione al fouling, date le basse pressioni idrauliche in gioco (Achilli et al., 2009; Qin et al., 2010).

L'osmosi diretta è stata inoltre sperimentata come unità di disidratazione per il digestato anaerobico ricco in nutrienti (Holloway et al., 2007), l'RO è impiegata per il recupero dell'acqua dalla DS diluita (soluzione NaCl) mentre la sostanza organica viene separata a monte dalla membrana FO.

Altri ricercatori (Hau et al., 2014; Nguyen et al., 2013) hanno studiato l'applicazione FO per la disidratazione dei fanghi attivi. Utilizzato una membrana CTA in moduli piani, fornita dalla HTI (Hydration Technology Innovations), e una draw solution di NaCl in concentrazione 36 g/L, i ricercatori hanno ottenuto, da concentrazioni iniziali di 3000, 5000 e 8000 mgMLSS/L, concentrazioni di solidi pari a 21500, 25400 e 28500 mg/L, con flussi di permeato quasi costanti rispettivamente di 2.98, 2.62 e 2.50 L/m²/h. Il fenomeno del fouling si è dimostrato poco problematico, essendo i ricercatori riusciti a controllarlo per tutta la durata dell'esperimento. Un semplice lavaggio con acqua deionizzata ha permesso il recupero del 95% del flusso e numerosi studi hanno appurato che gli strati di sporco sono reversibili. Dall'altro lato della membrana, il microscopio a scansione SEM ha permesso di individuare un sottile strato di sali depositati sulla superficie della membrana, a causa dei trasporti inversi di soluto. Nella disidratazione fanghi è stata utilizzata anche una soluzione di sale EDTA bisodico. Le macromolecole del sale sono trattate nel post trattamento di nanofiltrazione per il recupero dell'acqua dalla DS.

Acque reflue industriali e riutilizzo

In letteratura sono presenti svariate applicazioni per il trattamento ed il riutilizzo all'interno di filiere di processo industriali, tra cui applicazioni nell'industria tessile (Catalyx, 2009). Un'altra applicazione riguarda la rimozione dei metalli pesanti (Li et al., 2014). Sono stati studiati l'effetto delle condizioni idrodinamiche, del fouling organico, della feed e della draw solution. Le membrane FO mostrano un

comportamento di quasi completa reiezione nei confronti dei metalli testati (es. Pb, Zn, Cu, Cd). Tali applicazioni in scala laboratorio, suggeriscono una potenziale applicazione ed un metodo economicamente conveniente per trattamenti industriali.

Ulteriori applicazioni vanno estese al settore dell'industria Oil and Gas (O&G). Esperimenti di laboratorio (Duong and Chung, 2014) per la separazione di emulsioni acqua-olio hanno permesso di recuperare acqua da una soluzione sintetica di olio (fino a 200000 ppm) attraverso l'utilizzo di una membrana FO thin-film composite (TFC) con un flusso pari a 11.8 l/m²h. Altri test sono stati sviluppati utilizzando acque di processo reali, provenienti da impianti O&G. L'osmosi diretta combinata con quella inversa in un loop chiuso (HTI, 2011) è stata usata per il recupero di acqua dalle acque utilizzate nelle trivellazioni, con un recupero di 900 m³/d con il conseguente minor necessità di acqua addizionale e minor traffico veicolare per il relativo trasporto.

Altre applicazioni

L'osmosi diretta può essere utilizzata ai fini della riconcentrazione e riduzione dei volumi, nell'ottica di destinare il prodotto ad unità successive più spinte, come la cristallizzazione e l'evaporazione, o legate al raggiungimento dello *zero liquid discharge* (ZLD), o sistemi che si avvicinano al concetto ZLD. Test di laboratorio hanno evidenziato un recupero fino al 90% del volume iniziale (concentrato dell'RO nel caso di desalinizzazione), mentre il recupero totale del sistema combinato FO-RO può spingersi fino al 98% (Martinetti et al., 2009).

Nuove applicazioni nel campo FO si riscontrano nella produzione di fertilizzanti, o principalmente di acque da irrigazione. La drawsolution è costituita da una miscela di sali usati come fertilizzante (KCl, NaNO₃ and KNO₃). I test iniziali hanno permesso di valutare che 1 kg di fertilizzante è in grado di estrarre dagli 11 ai 29 litri di acqua da quella di mare (Phuntsho et al., 2011). Tale tecnologia può essere applicata nelle zone costiere, prive di altre risorse d'acqua.

2.7.3 Pressure Retarded Osmosis (PRO)

Una forma di energia rinnovabile può essere recuperata quando due fluidi a differente salinità, o differente potenziale chimico, vengono a contatto tra loro. Considerando la salinità dell'acqua di mare (circa 36 gNaCl/L), che genera una pressione osmotica di circa 2.7 MPa, e la pressione osmotica pressoché trascurabile dell'acqua di fiume, la gran parte dei 2.7 MPa può essere usata per generare energia. Con il processo PRO è possibile ricavare questa energia, adottando una configurazione come quella riportata in Figura 11.

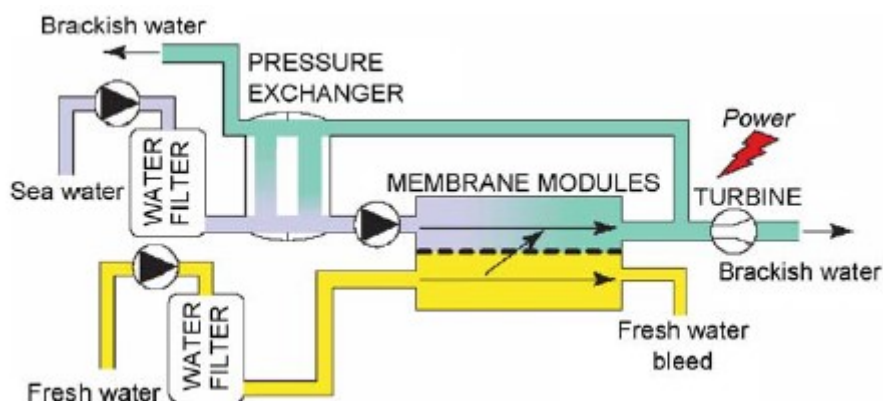


Figura 11 Layout semplificato di un processo PRO con produzione di energia

L'acqua con bassa salinità viene pompata nel modulo PRO contenente le membrane, in linea di principio, simili alle membrane semipermeabili utilizzate nell'FO. Questo flusso di acqua meno concentrata scorre su un lato della membrana e diffonde attraverso la stessa, verso il lato pressurizzato contenente acqua di mare. L'acqua di mare pressurizzata e diluita, viene poi divisa in due flussi: uno

viene depressurizzato all'interno di una turbina per generare energia, l'altro passa attraverso uno scambiatore di pressione per contribuire alla pressurizzazione della nuova acqua marina entrante. I due componenti chiave per la fattibilità del processo PRO sono uno scambiatore di pressione ed una membrana.

L'energia ricavata dal processo PRO dall'acqua di mare sarà, in futuro, molto attrattiva. Nell'ultimo decennio questo processo è stato fortemente studiato, la Comunità Europea sta finanziando un consorzio universitario per lo sviluppo di particolari membrane.

2.8 Aspetti energetici ed economici

L'impiego di pretrattamenti efficaci ed energeticamente poco costosi diventa essenziale nel trattamento di acque reflue con elevati valori di TDS, per il controllo del fouling nelle membrane. Numerosi metodi sono disponibili per la rimozione di particelle, ma nessuno di questi è in grado di prevenire il fouling organico.

Nell'ambito delle acque reflue, la gestione e lo smaltimento dei flussi concentrati devono essere ben ponderati e valutati, dal momento che possono rappresentare un elemento difficile da smaltire ed estremamente costoso.

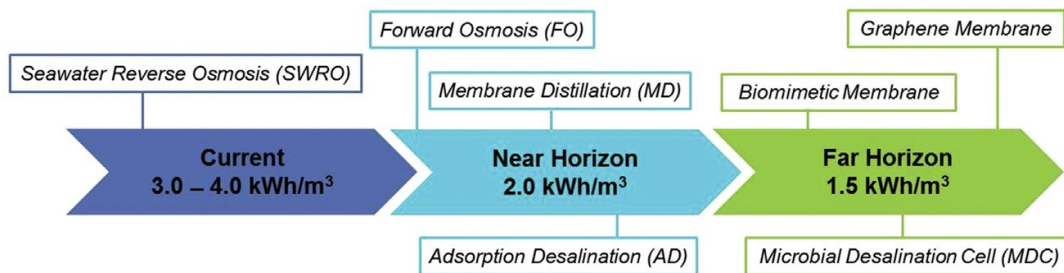


Figura 12 Costi energetici per la desalinizzazione a membrana

Un vantaggio dell'applicazione dell'FO (come del resto per l'RO), è che il rifiuto diventa maggiormente concentrato, consentendo un minore costo nello smaltimento. Per giunta, il concentrato ottenuto dal trattamento di acque reflue con elevato contenuto organico, consente la produzione di energia rinnovabile a seguito di processi di digestione anaerobica, teoricamente il recupero energetico è stimato in 3.58 kWh/kgCOD. Questo può ridurre l'energia richiesta dal sistema, essendo tale energia riutilizzata per alimentare il processo di recupero.

Inoltre, può esserci una produzione d'energia anche sfruttando il gradiente di salinità, come visto nel processo PRO. In questo caso però, trattandosi ancora di una tecnologia giovane, si richiedono ulteriori studi soprattutto su larga scala.

La spinta nello sviluppo dei sistemi FO è data dalla volontà di produrre acqua di elevata qualità usando potenzialmente meno energia. Per produrre acqua pulita attraverso l'FO, è richiesta la presenza dell'RO per riconcentrare la drawsolution dopo che questa è stata diluita, richiedendo almeno 30 bar di pressione operativa. Questa risulta superiore rispetto ad un sistema di trattamento acque reflue attraverso un processo UF-RO (dove UF indica un processo di ultrafiltrazione). La digestione anaerobica può quindi essere vista come l'unico modo per recuperare energia dal processo.

Anche utilizzando nano-particelle magnetiche per la drawsolution, queste devono essere separate con l'ausilio di un magnete. Un magnete permanente non costituisce una soluzione ottimale: termodinamicamente la stessa energia sarebbe richiesta per separare le particelle dal magnete. Utilizzando un campo elettrico/magnetico temporaneo la richiesta di energia rimarrebbe comunque superiore a quella relativa ad un processo UF-RO, a causa della concentrazione di polarizzazione che ridurrebbe la pressione osmotica.

L'utilizzo di soluzioni termolitiche per la drawsolution (es. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) richiede calore per decomporre il sale di ammonio, ma una sorgente di calore più efficiente, come l'energia solare o geotermica, potrebbe ridurre il consumo energetico.

È stata utilizzata anche l'energia solare per la rigenerazione della draw solution, consentendo di eliminare l'energia richiesta per il pompaggio esterno nel caso di riconcentramento attraverso l'RO.

Studi riportati in letteratura hanno dimostrato che, termodinamicamente, il minimo consumo d'energia richiesto per ottenere un recupero del 50% di acqua pulita partendo da una feed solution con concentrazione di TDS pari a 35mg/L attraverso un processo RO, è pari a 3-5 kWh/m³.

Escludendo l'energia richiesta per il pompaggio esterno, l'energia specifica richiesta per un processo FO-solar desalination raggiunge il valore di 1 kWh/m³.

Il processo FO è spesso considerato come una tecnologia sostenibile, soprattutto se applicata a sistemi a flusso continuo, tuttavia nessuna produzione di acqua "pulita" esiste se il sistema non viene accoppiato ad una tecnologia per il recupero della draw solution che utilizza quasi la stessa energia (termodinamicamente) del processo originale (es. RO).

Lo sviluppo futuro della tecnologia FO passa per lo sviluppo dei sistemi per la produzione di energia ad essa connessi, ma ancora molti ostacoli devono essere superati prima del raggiungimento della fattibilità economica del processo.

Il confronto dei consumi energetici di un processo accoppiato FO-RO ed un processo RO per la desalinizzazione di acqua di mare è riportato in seguito.

2.8.1 Confronto dei consumi energetici tra sistemi combinati FO-RO e sistemi RO per la desalinizzazione di acqua di mare

In letteratura sono presenti diversi studi che hanno lo scopo di mettere in luce quali sono i vantaggi e gli svantaggi derivanti dall'utilizzo di sistemi ibridi FO-RO, nei confronti dei più tradizionali e diffusi impianti RO. Elimelech (2014) analizza l'aspetto del consumo energetico, dal punto di vista termodinamico. Per comparare il consumo globale di energia tra processi FO-RO e RO, è ragionevole considerare soltanto l'energia richiesta per la separazione tramite RO. Questa approssimazione assume che l'energia richiesta dallo stadio RO per generare la pressione idraulica necessaria a superare la differenza di pressione osmotica tra la soluzione concentrata e quella diluita, domina il consumo generale di energia, rendendo l'energia necessaria per la circolazione dei flussi e per altre applicazioni (FO) relativamente trascurabili. Ne deriva che per confrontare i consumi energetici del sistema ibrido FO-RO e del solo RO, è sufficiente confrontare i consumi energetici dei soli stadi di RO nei rispettivi sistemi.

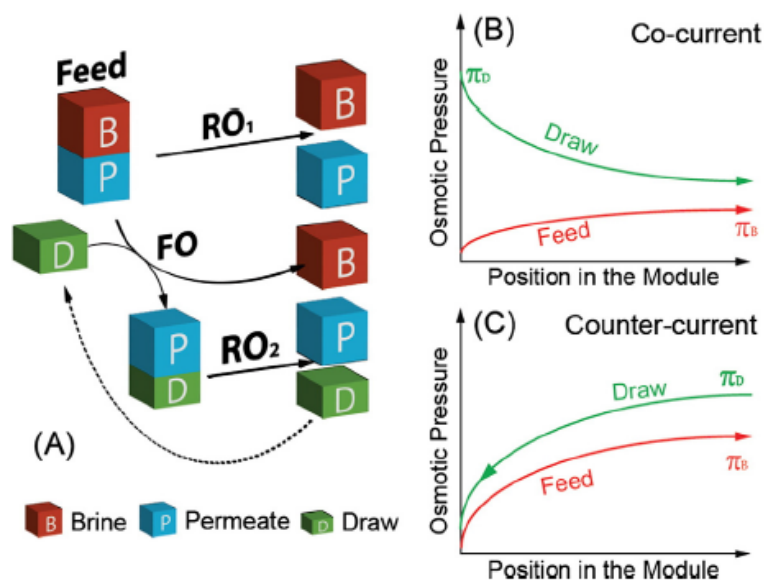


Figura 13 Confronto tra i processi RO ed FO-RO combinati

Si comparano ora i consumi energetici tra il processo di solo RO (RO₁, Figura 13) ed il processo FO-RO (RO₂, Figura 13). Nel processo RO₁, la feed solution viene separata nella brine (B, concentrato) e nel permeato (P). Nel processo FO, le molecole di acqua della feed solution migrano attraverso la

membrana semipermeabile andandosi a miscelare con la drawsolution (D), restituendo una drawsolution maggiormente diluita (blocco blu e verde) ed una brine solution come nel caso RO₁. La drawsolution diluita è poi separata da processo RO₂ per produrre un permeato dello stesso volume di quello prodotto dal processo RO₁, ed una drawsolution concentrata dello stesso volume e concentrazione della drawsolution iniziale. Per ottenere lo stesso recupero nei processi RO₁ e FO-RO₂, la pressione osmotica della brine solution del processo RO₁, π_{RO1}^B , e la pressione osmotica della brine solution nel processo FO, $\pi_{FO,feed}^B$, devono essere uguali:

$$\pi_{RO1}^B = \pi_{FO,feed}^B$$

Nel processo RO, la minima energia specifica per raggiungere un certo tasso di recupero, è uguale alla pressione osmotica della brine solution, π_{RO}^B . In un processo ideale FO-RO con perfetta reiezione del sale, la drawsolution si conserva, e la brine solution del processo RO₂ è semplicemente la drawsolution iniziale del comparto FO, $\pi_{FO,draw}^0$:

$$\pi_{RO2}^B = \pi_{FO,draw}^0$$

La condizione per un trasferimento netto di acqua per processi FO impone che la pressione osmotica della feed solution sia inferiore a quella della drawsolution, sia in configurazione di flusso in controcorrente o in equicorrente:

$$\pi_{FO,feed}^B = \pi_{FO,draw}^0$$

quest'ultima equazione, accoppiata alle condizioni precedentemente elencate, restituisce che $\pi_{RO2}^B > \pi_{RO1}^B$. Questa disequazione è la dimostrazione che la minima energia specifica per RO₂ è maggiore rispetto a quella richiesta per RO₁; rispettivamente relative al processo FO-RO₂ e RO₁, per ottenere lo stesso tasso di recupero. Ne risulta che il processo accoppiato FO-RO è energeticamente meno efficiente del solo sistema RO.

Questa analisi, sebbene molto semplificata, porta alle stesse conclusioni ottenute da altri studi di maggior dettaglio relativi alla stessa questione. Questi studi hanno anche confermato l'ipotesi di base per la quale il consumo di energia è da considerarsi quasi totalmente a carico del processo RO.

Esiste inoltre un compromesso intrinseco tra l'efficienza energetica e il trasferimento medio di massa (acqua) per processi ibridi FO-RO ed è controllato dalla pressione osmotica: maggiore è la pressione osmotica della draw solution e maggiore sarà il trasferimento di massa, per contro avremo un maggiore consumo di energia dovuto all'RO (perché lavorerà a pressioni idrauliche maggiori per vincere π_{draw}).

Se l'utilizzo di FO-RO per processi di separazione non riduce la minima energia richiesta comparata a processi di solo RO, il processo FO può essere accoppiato con tecnologie di recupero a bassa richiesta di energia per il trattamento post-FO. Un esempio è dato dall'accoppiamento con tecnologia MD (Membrane Distillation).

2.9 AnMBR

Il bioreattore a membrana anaerobico (AnMBR) è un sistema integrato che combina una unità di trattamento biologica anaerobica e un sistema di filtrazione a bassa pressione di ultrafiltrazione o microfiltrazione. La membrana trattiene fisicamente i solidi sospesi, inclusa la biomassa attiva e i solidi inerti, raggiungendo di fatto la completa separazione tra il tempo di ritenzione idraulica (HRT) e quello di residenza del fango (SRT), indipendentemente dalle caratteristiche dell'acqua, del processo biologico e delle proprietà del fango.

Come per gli MBR aerobici, quelli anaerobici garantiscono la biodegradazione e la separazione solido-liquida, ma le caratteristiche peculiari in questo caso sono la mancanza di un sistema di trasferimento dell'ossigeno, la produzione di biogas, la lenta crescita della biomassa anaerobica, tutti fattori che incidono su minori costi operativi dell'impianto.

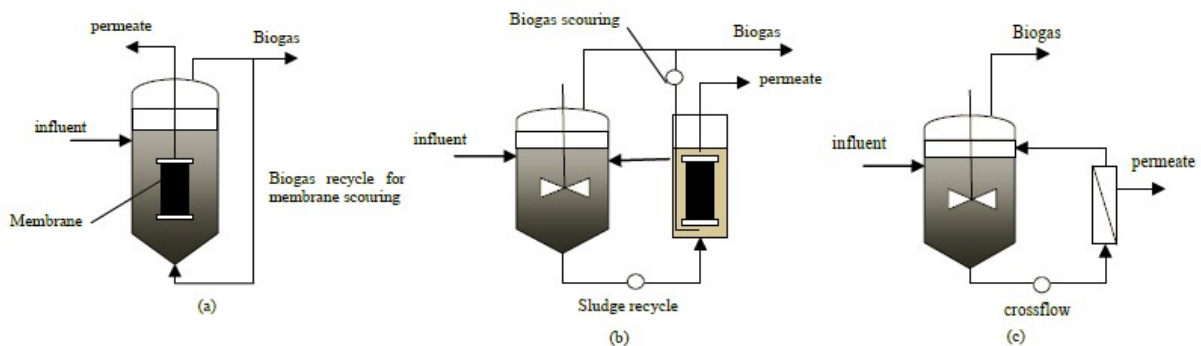


Figura 14 Tipologie di reattori AnMBR: submerged (a), side-stream submerged (b) e side-stream (c)

Il sistema di filtrazione può essere integrato con il reattore biologico in tre differenti modi:

- submerged MBR
- side-stream submerged MBR
- side-stream MBR

Nella configurazione sidestream il modulo a membrana è posizionato all'esterno del reattore. Il fango viene pompato dalla vasca verso la membrana. La pressione esercitata sulla membrana genera un flusso di permeato, e la velocità di cross flow garantisce la pulizia della stessa. Il fango ritenuto e concentrato viene ricircolato in testa al reattore MBR. Sia la pressione transmembrana (TMP) che la velocità di crossflow sono generati dalla pompa di ricircolo. Questa corrisponde alle prime applicazioni MBR. Da questo schema, nel tempo sono state apportate alcune migliorie per l'ottimizzazione dei consumi energetici, tra cui la presenza di una pompa sul flusso di permeato, e l'implementazione di sistemi di diffusione di biogas nel modulo a membrana per incrementare la turbolenza e ridurre i fenomeni del fouling e i costi operativi.

Nella configurazione submerged, la membrana è immersa direttamente nella vasca di reazione. Il modulo è collegato ad una pompa da vuoto esterna per generare la pressione transmembrana e produrre il permeato. La pulizia della membrana in questo caso viene fatta per scuotimento, tramite un sistema di distribuzione del biogas prodotto a monte nel reattore principale. In alcune applicazioni, la filtrazione avviene per gravità, la TMP viene garantita dal battente idraulico in testa alla membrana.

La terza configurazione side-stream submerged è una combinazione delle due precedenti. La membrana è immersa in una vasca secondaria e la pulizia viene comunque effettuata per scuotimento tramite biogas. È presente una pompa esterna per la produzione del permeato ed una pompa secondaria per garantire il ricircolo tra il reattore e la vasca a membrana.

Per quanto riguarda il comparto biologico, si distinguono le macro tipologie di reattore:

- a. Completamente miscelato (CSTR)
- b. Up-flow anaerobic sludge blank (UASB)
- c. Expanded granular sludge bed (EGSB)
- d. Fluidized anaerobic bed reactors

2.9.1 Aree di applicazione

Poiché il processo di digestione anaerobica riduce il carico inquinante in termini di sostanza organica e allo stesso tempo è in grado di produrre energia, esso rappresenta un'area di interesse nei processi industriali. Storicamente i processi anaerobici sono stati principalmente impiegati in industria per il trattamento di matrici speciali e meno per i processi urbani, questo è risultato dalla difficoltà di trattenere la biomassa anaerobica a crescita lenta utilizzando HRT brevi. Inoltre a valle della digestione, l'effluente in genere non rispetta i limiti allo scarico.

A confronto con la digestione anaerobica, gli AnMBR offrono la completa ritenzione della biomassa, in modo da fornire un SRT sufficiente da garantire la metanogenesi. Il processo anaerobico convenzionale mostra una bassa capacità di sedimentazione del fango, con la conseguente fuga di biomassa nell'effluente. La strategia ottimale in questo caso consiste nella formazione di biofilm o nella formazione di granuli di biomassa in maniera da massimizzare la ritenzione del fango (Lin et al., 2013). La tecnologia AnMBR è stata testata per il trattamento di molteplici matrici, incluse reflui da industria alimentare, reflui da cartiere, percolato di discarica e acque reflue urbane. In generale in letteratura viene riportata una capacità di rimozione del COD di circa il 90%, con una produzione di metano tra 0.25 e 0.35 m³CH₄/kgCOD. Il carico organico degli AnMBR oscilla tra 5 e 30 gCOD/L/d, e la concentrazione di MLSS tra 15 e 30 g/L o superiore. L'HRT varia da 1 a 25 giorni ed il flusso di permeato oscilla tra i 5 e i 10 L/m²/h.

Recentemente lo studio di questo processo ha subito un'intensificazione nei riguardi del trattamento acque reflue urbane. Molti studi riportano che l'effettiva rimozione del COD può avvenire tra i 20°C e i 30°C con un HRT variabile da 1 giorno fino a 6 ore. Lin et al.(2013) ha condotto uno studio su un reattore AnMBR in configurazione di tipo submerged utilizzato come trattamento di tipo secondario. L'analisi dei costi, basata sugli esperimenti di laboratorio ha permesso di stimare un risparmio di energia di 2/3 rispetto al trattamento aerobico, inoltre ha dimostrato in linea teorica, che la produzione di energia tramite la trasformazione del metano può compensare il dispendio energetico per lo scuotimento della membrana con il biogas.

L'applicazione nei processi di trattamento urbani rappresenta tuttora un obiettivo della ricerca, soprattutto nei paesi freddi, dove deve essere garantita la fornitura di calore e di fatto il processo è economicamente non applicabile.

Tabella 3 Dati di letteratura relative a processi AnMBR

	(Lew et al., 2009)	(Martinez-Sosa et al., 2011)	(Lin et al., 2009)
COD	0.54	0.6	0,342 – 0.527 (CODs)
Temperatura (°C)	25	20	30
Reattore	CSTR	CSTR	UASB
Volume reattore (m³)	0.18	0.35	0.06
Configurazione	Sidestream	Submerged	Submerged
Tipo di modulo	Hollow fiber	Flat-sheet	Flat-sheet
Area membrana (m²)	4	3.5	0.6
OLR (kgCOD/m³/d)	2.16	0.4 – 0.9	1
HRT (d)	0.25	1.5 – 0.67	0.42
E%COD (%)	88	84 – 94	90
Produzione metano (m³CH₄/kgCOD)	-	0.24	0.24
Flusso permeato (LMH)	7.5	7	12

2.9.2 Fattori che influenzano le prestazioni

Il fouling organico ed inorganico rappresenta il problema maggiore che affligge le prestazioni del sistema AnMBR. Rispetto agli MBR aerobici, gli studi sugli AnMBR indicano una maggiore propensione al fouling (Dereli et al., 2012). A causa della minore capacità di flocculazione del fango, le particelle fini e le sostanze colloidali tendono ad aumentare in concentrazione e ad occludere i pori della membrana. la formazione del cake layer è riconosciuto come il principale meccanismo di fouling.

Temperatura

In riferimento alla temperatura, la digestione anaerobica viene classificata in tre categorie: psicrofila (0-20°C), mesofila (20-42°C) e termofila (42-75°C). La temperatura del processo e della matrice da filtrare si riflette sulle prestazioni della membrana. All'aumentare della temperatura diminuisce la viscosità del fango e il flusso di permeato risulta maggiore, a parità della TMP. In operazioni termofile, questo risulta un vantaggio solamente a breve termine, a lungo termine risulta svantaggioso (Jeison and van Lier, 2007). Infatti la lunga esposizione del fango a temperature elevate causa una modifica delle proprietà e caratteristiche del fango, tali per cui risultano più incisive sul fouling, riguardo ai benefici ottenuti dalla diminuzione della viscosità.

Lin et al.(2009), confrontando a lungo termine due sistemi, termofilo e mesofilo, ha ottenuto rispettivamente flussi di permeato pari a 1.8 L/m²/h e 7.4 L/m²/h. Questo è attribuito alla formazione di particelle fini nella digestione termofila, che si riflettono nella formazione di un cake layer più compatto e meno poroso. Inoltre, dalle analisi delle proteine ed EPS sullo strato di fouling suggeriscono che l'effetto può essere causato dall'incremento del decadimento cellulare ad alte temperature. Infine, il permeato ottenuto dal reattore mesofilo risulta di qualità superiore.

Carico organico

In teoria, nelle applicazioni AnMBR può essere usato un elevato carico organico (OLR) ed HRT relativamente brevi. Comunque, l'OLR dovrebbe essere sempre valutato in relazione all'età del fango (SRT). Sono stati condotti molti esperimenti adottando OLR molto elevati, le prestazioni in termini di rimozione del COD risultano in ogni caso superiori al 90%. Uno studio condotto usando un refluo da industria petrolchimica mostra una rimozione di COD (Van Zyl et al., 2008) riporta una rimozione di COD del 98% con un carico organico fino a 25 kgCOD/m³/d.

HRT ed SRT

Bassi valori di HRT sono preferibili per ridurre il volume di reazione, e ridurre l'impatto complessivo del sistema. Mentre un alto SRT è necessario per ottenere migliori prestazioni, specialmente a basse temperature. Aumentando l'SRT si crea un aumento del decadimento cellulare, quindi l'incremento di SMP (proteine e carboidrati) ed EPS, ossia in un aumento della propensione al fouling. In più, aumentando l'SRT a parità di HRT, aumenta la concentrazione della biomassa che si ripercuote in una diminuzione del flusso di permeato (Smith et al., 2012).

Hu and Stuckey (2006) hanno studiato l'effetto dell'HRT sul trattamento acque reflue urbane mesofilo (35°C). Riducendo l'HRT da 48 ore a 6 ore, l'efficienza di rimozione del COD rimane del 90%, con una riduzione di circa il 5%. Altri studi portano alla stessa conclusione, ossia l'effetto dell'HRT non è preponderante ne sulle prestazioni di processo, né sulla qualità del permeato (Smith et al., 2012).

Caratteristiche della membrana

Gli effetti del fouling negli MBR anaerobici è influenzato dalle proprietà della membrana: il materiale, la dimensione dei pori e le caratteristiche della superficie. Nei diversi tipi di configurazione, le membrane maggiormente utilizzate sono le flat-sheet (FS), o le hollowfiber (HF) nel caso di installazioni submerged, o le membrane tubolari nella configurazione side-stream. Il materiale usato per la costruzione è principalmente polimerico, come il poly-ethersulphone, poly-ethylene, poly-vinylidene fluoride, poly-tetrafluoroethylene ecc. Anche i materiali ceramici sono stati utilizzati ma non

ampiamente. Le membrane ceramiche potrebbero essere una buona scelta per applicazioni anaerobiche per la loro minore propensione al fouling ma soprattutto per la loro durabilità nel tempo e la resistenza ai lavaggi.

Generalmente le membrane sono di tipo MF o UF, con dimensione dei pori compresa tra 0.01 e 1 μm . I materiali maggiormente usati sono il PVDF e il PES, con circa il 75% del mercato totale (Santos and Judd, 2010).

La pressione transmembrana (TMP) è risultata essere maggiore attraverso membrane hollowfiber rispetto a quelle flat-sheet, operando a simili condizioni, indicando una maggiore propensione al fouling per le HF. Hu e Stuckey (2006) hanno studiato l'effetto dello scuotimento della membrana tramite aria. I risultati indicano che l'effetto di taglio (spargimento dell'aria) può non essere sufficiente, o può non raggiungere tutte le fibre componendo il modulo HF, mentre risulta più efficace l'azione di taglio tra i moduli piani delle membrane FS.

2.9.3 Modello di trasporto UF/MF

Entrambe le membrane UF e MF hanno una struttura porosa, ma quella UF ha sempre una struttura asimmetrica, con uno strato filtrante più denso posto a contatto con la matrice, e una struttura interna con maggiore porosità e dimensioni dei pori. La dimensione dei pori più piccola induce una maggiore resistenza idrodinamica. Lo spessore dello strato denso in genere è di 1 μm . il flusso di permeato attraverso la membrana UF/MF è definito dalla legge di Darcy per il trasporto attraverso un materiale poroso:

$$J = A (\Delta P) \quad (20)$$

dove A è la costante permeabilità della membrana e ΔP è la pressione transmembrana. Il valore della permeabilità A è funzione della porosità, della dimensione dei pori e dallo spessore della membrana; varia da 0.5 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ per membrane dense, fino a 5 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ per membrane più aperte. Allo stato attuale i valori di flusso per una membrana UF oscillano tra i 150 $\text{L}/\text{m}^2/\text{h}$ per acqua potabile e 5.8 $\text{L}/\text{m}^2/\text{h}$ per acque reflue.

Per membrane microporose, specialmente per quelle usate in microfiltrazione, può essere usata l'equazione di Hagen-Poiseuille in condizioni di flusso laminare attraverso pori cilindrici:

$$J = \frac{\varepsilon r^2 \Delta P}{8 \mu \tau \Delta x} \quad (21)$$

dove ε è la porosità, r è il raggio del poro, μ è la viscosità dinamica, τ è il fattore di tortuosità (pari a 1 per pori cilindrici) e Δx è lo spessore della membrana. La diretta proporzionalità tra il flusso e la pressione applicata è vera solo nel caso di acqua. Il flusso cala drasticamente alla formazione dello strato di fouling:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu (R_m + R_c)} \quad (22)$$

Dove J è il flusso, ΔP è la pressione trans membrana, μ è la viscosità del fluido, R_m è la resistenza idraulica della membrana e R_c è la resistenza dovuta allo strato del cake layer. Per descrivere il declino del flusso di permeato si può utilizzare la seguente equazione empirica:

$$J = J_0 t^n \quad (23)$$

Dove J_0 è il valore iniziale del flusso a membrana pulita, in condizioni iniziali lo strato di fouling non è ancora formato ($R_c = 0$) e la sola resistenza idraulica offerta è quella della membrana. t_n , con $n < 0$, è un fattore esponenziale che può essere correlato alla velocità di cross-flow.

$$R_m = \frac{K \cdot (1 - \varepsilon_m)^2 \cdot S_m^2 \cdot l_m}{\varepsilon_m^3} \quad (24)$$

Il flusso di soluto attraverso i pori della membrana UF/MF è dato dalla somma degli effetti diffusivo e convettivo:

$$J_s = K_c V C_s - K_d D \frac{dC_s}{dZ} \quad (25)$$

Dove K_c è un fattore di resistenza dovuto al trasporto convettivo, V è la velocità di filtrazione, C_s è la concentrazione media del soluto. K_d è un fattore di resistenza dei pori per il trasporto diffusivo, D è il coefficiente di diffusione del soluto e Z è la dimensione assiale dei pori.

2.9.4 Impatto delle caratteristiche Idrodinamiche di processo

Flusso (J) e Flusso critico (J_c)

Il fouling irreversibile è in particolar modo attribuibile al deposito di sostanze colloidali sulla superficie della membrana. Il trasporto delle sostanze colloidali sulla superficie della membrana è direttamente legata al flusso di permeazione, il *flusso per il quale ha luogo il deposito dei materiali colloidali* viene definito “*flusso limite*” (Howell, 1995) o “*flusso critico*”.

Il valore di flusso critico, J_c , è definito dalla condizione di equilibrio tra le forze legate alla pressione di filtrazione che premono i composti sulla la superficie della membrana, e le forze di taglio che, diversamente, spingono i composti lontani dalla membrana. Quando il valore del flusso di permeato è minore del flusso critico (condizione di flusso sub-critico) non si ha accumulo di particelle sulla membrana e, se le interazioni tra le componenti chimico-fisiche del soluto e il materiale della membrana sono trascurabili, il processo di filtrazione avviene in condizioni stabili prossime alla filtrazione di acqua pulita, senza apprezzabili variazioni nel tempo della permeabilità.

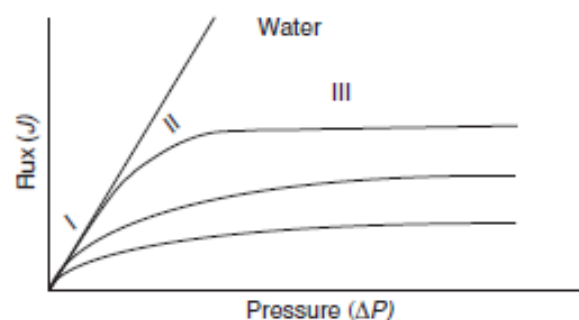


Figura 15 Concetto di flusso critico

La Figura 15 mostra il flusso di permeato come funzione della pressione. Nella zona I, a bassi livelli di pressione, il flusso è direttamente proporzionale alla TMP. L'intensità del flusso è la stessa del caso con acqua a pari viscosità. Come la pressione sale al di sopra di un certo valore, il flusso diventa costante e indipendente dalla pressione (zona III). Nella zona II, la curva riflette l'inizio dei fenomeni di sporco, i quali si assestano nella zona III in condizioni stazionarie.

Secondo la definizione di Flusso critico introdotta da Field et al. (1995), nel primo tratto del grafico in Figura 15, ($J < J_c$, *flusso sub-critico*) J dipende dalla pressione transmembrana, nel secondo tratto ($J > J_c$, *flusso super-critico*) J diventa praticamente indipendente. Il flusso critico è il punto al di sotto del quale esiste una relazione lineare tra il flusso e la TMP.

Sperimentazioni condotte in condizioni di flusso sub-critico hanno però dimostrato che nonostante le premesse teoriche si ha ugualmente un incremento di fouling (Jefferson et al., 2001; Le Clech et al., 2003). In tale circostanza si preferisce utilizzare al posto del flusso critico, il *Flusso sostenibile* che è il *flusso al di sotto del quale la permeabilità può essere considerata costante*. Gestionalmente il flusso sostenibile rappresenta il valore di flusso ottimale di permeato da estrarre per ridurre al minimo gli interventi di pulizia chimica.

Pur mantenendo inalterate tutte le condizioni operative al contorno, la medesima membrana può presentare un flusso sostenibile molto più basso se le condizioni di turbolenza indotte dall'aerazione o dal ricircolo di fango attivo vengono ridotte. La stessa influenza si verifica in presenza o meno di relaxation e/o controlavaggio (Andreottola et al., 2003).

Controlavaggio e relaxation

Interrompendo l'estrazione del permeato per un certo tempo limitato, è possibile annullare la TMP, ovvero la forza motrice responsabile del processo di filtrazione. Ne consegue un rilassamento della membrana chiamato *relaxation*, tale metodologia permette la riduzione della forza che mantiene i composti sporcanti adesi alla superficie filtrante. Per MBR sommersi l'intermittenza di suzione associata ad aerazione (relaxation) è un metodo per la soppressione del fouling (A. Fane, P. Beatson, 2000).

Altra tecnica utilizzata per ritardare il fouling è il *controlavaggio* (back-flush), in cui parte del permeato precedentemente estratto viene pompato con flusso opposto a quello di filtrazione per fornire un'azione idraulica di lavaggio, causando una diminuzione del flusso netto di permeazione. Il permeato impiegato per la portata di controlavaggio può essere o prelevato da un serbatoio nel quale viene stoccato precedentemente, oppure può essere deviata una frazione della portata uscente dalle altre linee di filtrazione. Una temporanea cessazione della suzione con un pompaggio in contro-flusso di una parte di permeato aiuta ad eliminare il cake layer depositato (Chang et al., 2002), tuttavia non vi è una rimozione integrale dello strato di fouling, ad esempio materiali inorganici precipitati sulla superficie della membrana come calcite o struvite non sono prontamente rimovibili con il solo controlavaggio (Yoon et al., 1999). La frequenza ed il flusso del controlavaggio dipendono dalle condizioni operative ed ambientali negli specifici sistemi MBR.

Lavaggio di mantenimento e lavaggio di recupero

Anche con l'utilizzo delle tecniche di controlavaggio e/o relaxation, l'instaurarsi del processo di fouling e conseguentemente la riduzione della permeabilità della membrana è inevitabile. Principalmente possiamo dividere i sistemi di pulizia in:

- Pulizia *fisica*: per eliminare il materiale estraneo visibile sulla membrana, effettuata mediante getti d'acqua in pressione;
- Pulizia *chimica*: per la rimozione di tutte le impurità sporcanti;
- Pulizia *biologica*: per liberare la membrana dai microrganismi;

Il lavaggio chimico è il più comune tra questi, se lo sporcamento è organico solitamente si utilizza l'ipoclorito di sodio, mentre nella rimozione di sali inorganici (come ossidi di ferro e manganese) le membrane necessitano di un lavaggio acido (es. acido citrico).

Il lavaggio di mantenimento (MC, maintenance cleaning) è un tipo di lavaggio chimico. La cadenza per gli MC varia tra un minimo di uno fino a quattro alla settimana nel caso di sporcamenti severi.

Anche effettuando i lavaggi di mantenimento, quando il valore del flusso scende sotto un valore di soglia, si ricorre al lavaggio di recupero con l'utilizzo di prodotti chimici, che agiscono in maniera più aggressiva sulle fibre della membrana. Questo lavaggio è efficace nella rimozione del cake layer in presenza di fouling irreversibile. L'obiettivo dei lavaggi di mantenimento è quindi quello di aumentare il periodo tra un recovery e l'altro, mantenendo un flusso netto di filtrazione più elevato.

Si sottolinea come la temperatura influenzi l'efficienza di pulizia. Per basse temperature sono necessari tempi più lunghi per raggiungere la stessa efficienza ottenuta con alte temperature (Kaiya et al., 2000). Tipicamente la rimozione dei composti organici viene condotta utilizzando ipoclorito di sodio a concentrazioni di cloro attivo estremamente variabili a seconda della membrana. È indispensabile sottolineare come non sempre gli interventi di pulizia chimica siano in grado di ripristinare la

permeabilità originaria. Ciò è dovuto al fatto che non tutti i composti sporcanti vengono effettivamente eliminati tramite lavaggio chimico. La complessità del fouling sulle membrane è incrementata dall'attività biologica da cui risulta il biofouling, in tal caso l'utilizzo di ipoclorito determina esclusivamente l'inattivazione della biomassa responsabile del fenomeno, ma non la sua rimozione dalla superficie della membrana.

Attualmente non è possibile riottenere la permeabilità iniziale della membrana nuova, ma il valore della stessa scende ad un livello costante dopo appena pochi lavaggi. Per evitare eccessivi quanto antieconomici lavaggi, va considerato come criterio principale la valutazione del ripristino della permeabilità precedente all'ultimo lavaggio, per comprendere quando un lavaggio è stato efficace o meno.

2.10 Bibliografia

- A. Fane, P. Beatson, H.L., 2000. Membrane fouling and its control in environmental applications. *Water Sci. Technol.* 41, 303–308.
- Achilli, A., Cath, T.Y., Marchand, E.A., Childress, A.E., 2009. The forward osmosis membrane bioreactor: A low fouling alternative to MBR processes. *Desalination* 239, 10–21. doi:10.1016/j.desal.2008.02.022
- Alnaizy, R., Aidan, A., Qasim, M., 2013a. Copper sulfate as draw solute in forward osmosis desalination. *J. Environ. Chem. Eng.* 1, 424–430. doi:10.1016/j.jece.2013.06.005
- Alnaizy, R., Aidan, A., Qasim, M., 2013b. Draw solute recovery by metathesis precipitation in forward osmosis desalination. *Desalin. Water Treat.* 51, 5516–5525. doi:10.1080/19443994.2013.770238
- Andreottola, G., Foladori, P., Gatti, G., Nardelli, P., Pettena, M., Ragazzi, M., 2003. Upgrading of a Small Overloaded Activated Sludge Plant Using a MBBR System. *J. Environ. Sci. Heal. Part A* 38, 2317–2328. doi:10.1081/ESE-120023388
- Cai, Y., Shen, W., Loo, S.L., Krantz, W.B., Wang, R., Fane, A.G., Hu, X., 2013. Towards temperature driven forward osmosis desalination using Semi-IPN hydrogels as reversible draw agents. *Water Res.* 47, 3773–3781. doi:10.1016/j.watres.2013.04.034
- Catalyx, 2009. High BOD and COD carpet dyeing wastewater recycled using forward osmosis. *Membr. Technol.* 2009, 8. doi:10.1016/S0958-2118(09)70071-0
- Cath, T.Y., Drewes, J.E., Lundin, C.D., 2009. A novel hybrid forward osmosis process for drinking water augmentation using impaired water and Saline water sources, in: *Proceedings of the 24th Annual Water Reuse Symposium*, September 13-16. Seattle, Washington.
- Cath, T.Y., Hancock, N.T., Lundin, C.D., Hoppe-Jones, C., Drewes, J.E., 2010. A multi-barrier osmotic dilution process for simultaneous desalination and purification of impaired water. *J. Memb. Sci.* 362, 417–426. doi:10.1016/j.memsci.2010.06.056
- Chang, I.S., Le Clech, P., Jefferson, B., Judd, S., 2002. Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment. *J. Environ. Eng.* 128, 1018–1029. doi:10.1061/(asce)0733-9372(2002)128:11(1018)
- Dereli, R.K., Ersahin, M.E., Ozgun, H., Ozturk, I., Jeison, D., van der Zee, F., van Lier, J.B., 2012. Potentials of anaerobic membrane bioreactors to overcome treatment limitations induced by industrial wastewaters. *Bioresour. Technol.* 122, 160–170. doi:10.1016/j.biortech.2012.05.139
- Duong, P.H.H., Chung, T.-S., 2014. Application of thin film composite membranes with forward osmosis technology for the separation of emulsified oil–water. *J. Memb. Sci.* 452, 117–126. doi:10.1016/j.memsci.2013.10.030
- Field, R.W., Wu, D., Howell, J.A., Gupta, B.B., 1995. Critical flux concept for microfiltration fouling. *J. Memb. Sci.* 100, 259–272. doi:10.1016/0376-7388(94)00265-Z
- Frank, B.S., 1970. Desalination of sea water. US 3670897 A.
- Fritzmann, C., Löwenberg, J., Wintgens, T., Melin, T., 2007. State-of-the-art of reverse osmosis desalination. *Desalination* 216, 1–76. doi:10.1016/j.desal.2006.12.009
- Ge, Q., Su, J., Amy, G.L., Chung, T.-S., 2012. Exploration of polyelectrolytes as draw solutes in forward osmosis processes. *Water Res.* 46, 1318–1326. doi:10.1016/j.watres.2011.12.043
- Hancock, N.T., Cath, T.Y., 2009. Solute coupled diffusion in osmotically driven membrane processes. *Environ. Sci. Technol.* 43, 6769–6775. doi:10.1021/es901132x
- Hau, N.T., Chen, S.-S., Nguyen, N.C., Huang, K.Z., Ngo, H.H., Guo, W., 2014. Exploration of EDTA sodium salt as novel draw solution in forward osmosis process for dewatering of high nutrient sludge. *J. Memb. Sci.* 455, 305–311. doi:10.1016/j.memsci.2013.12.068
- Holloway, R.W., Childress, A.E., Dennett, K.E., Cath, T.Y., 2007. Forward osmosis for concentration of anaerobic digester centrate. *Water Res.* 41, 4005–4014. doi:10.1016/j.watres.2007.05.054
- Howell, J.A., 1995. Sub-critical flux operation of microfiltration. *J. Memb. Sci.* 107, 165–171. doi:10.1016/0376-7388(95)00114-R
- HTI, 2011. Oil Wastewater Treatment & Gas Wastewater Treatment: Lead Story [WWW Document]. URL http://www.htiwater.com/divisions/oil-gas/lead_story.html
- Hu, A.Y., Stuckey, D.C., 2006. Treatment of Dilute Wastewaters Using a Novel Submerged Anaerobic Membrane Bioreactor. *J. Environ. Eng.* 132, 190–198. doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2006)132:2(190)
- Jefferson, B., Laine, A.L., Stephenson, T., Judd, S.J., 2001. Advanced biological unit processes for

- domestic water recycling. *Water Sci. Technol.* 43.
- Jeison, D., van Lier, J.B., 2007. Thermophilic treatment of acidified and partially acidified wastewater using an anaerobic submerged MBR: Factors affecting long-term operational flux. *Water Res.* 41, 3868–3879. doi:10.1016/j.watres.2007.06.013
- Kaiya, Y., Itoh, Y., Takizawa, S., Fujita, K., Tagawa, T., 2000. Analysis of organic matter causing membrane fouling in drinking water treatment. *Water Sci. Technol.* 41, 1–6.
- Kessler, J.O., Moody, C.D., 1976. Drinking water from sea water by forward osmosis. *Desalination* 18, 297–306. doi:10.1016/S0011-9164(00)84119-3
- Kim, B., Lee, S., Hong, S., 2014. A novel analysis of reverse draw and feed solute fluxes in forward osmosis membrane process. *Desalination* 352, 128–135. doi:10.1016/j.desal.2014.08.012
- Kravath, R.E., Davis, J.A., 1975. Desalination of sea water by direct osmosis. *Desalination* 16, 151–155. doi:10.1016/S0011-9164(00)82089-5
- Le Clech, P., Jefferson, B., Chang, I.S., Judd, S.J., 2003. Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor. *J. Memb. Sci.* 227, 81–93. doi:10.1016/j.memsci.2003.07.021
- Lee, K.L., Baker, R.W., Lonsdale, H.K., 1981. Membranes for power generation by pressure-retarded osmosis. *J. Memb. Sci.* 8, 141–171. doi:10.1016/S0376-7388(00)82088-8
- Lew, B., Tarre, S., Beliaevski, M., Dosoretz, C., Green, M., 2009. Anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) for domestic wastewater treatment. *Desalination* 243, 251–257. doi:10.1016/j.desal.2008.04.027
- Li, Z., Valladares Linares, R., Abu-Ghdaib, M., Zhan, T., Yangali-Quintanilla, V., Amy, G., 2014. Osmotically driven membrane process for the management of urban runoff in coastal regions. *Water Res.* 48, 200–209. doi:10.1016/j.watres.2013.09.028
- Lin, H., Peng, W., Zhang, M., Chen, J., Hong, H., Zhang, Y., 2013. A review on anaerobic membrane bioreactors: Applications, membrane fouling and future perspectives. *Desalination* 314, 169–188. doi:10.1016/j.desal.2013.01.019
- Lin, H.J., Xie, K., Mahendran, B., Bagley, D.M., Leung, K.T., Liss, S.N., Liao, B.Q., 2009. Sludge properties and their effects on membrane fouling in submerged anaerobic membrane bioreactors (SAnMBRs). *Water Res.* 43, 3827–3837. doi:10.1016/j.watres.2009.05.025
- Ling, M.M., Chung, T.-S., 2012. Surface-Dissociated Nanoparticle Draw Solutions in Forward Osmosis and the Regeneration in an Integrated Electric Field and Nanofiltration System. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 15463–15471. doi:10.1021/ie302331h
- Ling, M.M., Chung, T.-S., 2011. Desalination process using super hydrophilic nanoparticles via forward osmosis integrated with ultrafiltration regeneration. *Desalination* 278, 194–202. doi:10.1016/j.desal.2011.05.019
- Martinetti, C.R., Childress, A.E., Cath, T.Y., 2009. High recovery of concentrated RO brines using forward osmosis and membrane distillation. *J. Memb. Sci.* 331, 31–39. doi:10.1016/j.memsci.2009.01.003
- Martinez-Sosa, D., Helmreich, B., Netter, T., Paris, S., Bischof, F., Horn, H., 2011. Anaerobic submerged membrane bioreactor (AnSMBR) for municipal wastewater treatment under mesophilic and psychrophilic temperature conditions. *Bioresour. Technol.* 102, 10377–10385. doi:10.1016/j.biortech.2011.09.012
- McGinnis, R.L., 2002. Osmotic desalination process. US6391205 B1.
- Mulder, M., 1996. *Basic Principles of Membrane Technology*, Zeitschrift für Physikalische Chemie. Springer Netherlands, Dordrecht. doi:10.1007/978-94-009-1766-8
- Nguyen, N.C., Chen, S.-S., Yang, H.-Y., Hau, N.T., 2013. Application of forward osmosis on dewatering of high nutrient sludge. *Bioresour. Technol.* 132, 224–229. doi:10.1016/j.biortech.2013.01.028
- Ou, R., Wang, Y., Wang, H., Xu, T., 2013. Thermo-sensitive polyelectrolytes as draw solutions in forward osmosis process. *Desalination* 318, 48–55. doi:10.1016/j.desal.2013.03.022
- Park, S.Y., Ahn, H.-W., Chung, J.W., Kwak, S.-Y., 2016. Magnetic core-hydrophilic shell nanosphere as stability-enhanced draw solute for forward osmosis (FO) application. *Desalination* 397, 22–29. doi:10.1016/j.desal.2016.06.017
- Phillip, W.A., Yong, J.S., Elimelech, M., 2010. Reverse draw solute permeation in forward osmosis: Modeling and experiments. *Environ. Sci. Technol.* 44, 5170–5176. doi:10.1021/es100901n
- Phuntsho, S., Shon, H.K., Hong, S., Lee, S., Vigneswaran, S., 2011. A novel low energy fertilizer driven

- forward osmosis desalination for direct fertigation: Evaluating the performance of fertilizer draw solutions. *J. Memb. Sci.* 375, 172–181. doi:10.1016/j.memsci.2011.03.038
- Qin, J.-J., Kekre, K.A., Oo, M.H., Tao, G., Lay, C.L., Lew, C.H., Cornelissen, E.R., Ruiken, C.J., 2010. Preliminary study of osmotic membrane bioreactor: effects of draw solution on water flux and air scouring on fouling. *Water Sci. Technol.* 62.
- Santos, A., Judd, S., 2010. The Commercial Status of Membrane Bioreactors for Municipal Wastewater. *Sep. Sci. Technol.* 45, 850–857. doi:10.1080/01496391003662337
- Sato, N., Sato, Y., Yanase, S., 2014. Forward osmosis using dimethyl ether as a draw solute, *Desalination*. doi:10.1016/j.desal.2014.06.028
- Singh, R., 2015. Chapter 1 - Introduction to Membrane Technology, *Membrane Technology and Engineering for Water Purification (Second Edition)*. doi:http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63362-0.00001-X
- Smith, A.L., Stadler, L.B., Love, N.G., Skerlos, S.J., Raskin, L., 2012. Perspectives on anaerobic membrane bioreactor treatment of domestic wastewater: A critical review. *Bioresour. Technol.* 122, 149–159. doi:10.1016/j.biortech.2012.04.055
- Stone, M.L., Rae, C., Stewart, F.F., Wilson, A.D., 2013. Switchable polarity solvents as draw solutes for forward osmosis. *Desalination* 312, 124–129. doi:10.1016/j.desal.2012.07.034
- Valladares Linares, R., Li, Z., Abu-Ghdaib, M., Wei, C.-H., Amy, G., Vrouwenvelder, J.S., 2013. Water harvesting from municipal wastewater via osmotic gradient: An evaluation of process performance. *J. Memb. Sci.* 447, 50–56. doi:10.1016/j.memsci.2013.07.018
- Van Zyl, P.J., Wentzel, M.C., Ekama, G.A., Riedel, K.J., 2008. Design and start-up of a high rate anaerobic membrane bioreactor for the treatment of a low pH, high strength, dissolved organic waste water. *Water Sci. Technol.* 57.
- Yangali-Quintanilla, V., Li, Z., Valladares, R., Li, Q., Amy, G., 2011. Indirect desalination of Red Sea water with forward osmosis and low pressure reverse osmosis for water reuse. *Desalination* 280, 160–166. doi:10.1016/j.desal.2011.06.066
- Yoon, S.H., Kang, I. J., Lee, C.H., 1999. Fouling of Inorganic Membrane and Flux Enhancement in Membrane-Coupled Anaerobic Bioreactor. *Sep. Sci. Technol.* 34, 709–724. doi:10.1081/SS-100100676
- Zhang, H., Li, J., Cui, H., Li, H., Yang, F., 2015. Forward osmosis using electric-responsive polymer hydrogels as draw agents: Influence of freezing–thawing cycles, voltage, feed solutions on process performance. *Chem. Eng. J.* 259, 814–819. doi:10.1016/j.cej.2014.08.065
- Zhao, D., Chen, S., Wang, P., Zhao, Q., Lu, X., 2014. A Dendrimer-Based Forward Osmosis Draw Solute for Seawater Desalination. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 16170–16175. doi:10.1021/ie5031997
- Zhao, S., Zou, L., Mulcahy, D., 2012. Brackish water desalination by a hybrid forward osmosis–nanofiltration system using divalent draw solute. *Desalination* 284, 175–181. doi:10.1016/j.desal.2011.08.053

3 Materiali e metodi

3.1 Impianto pilota FO

Lo studio sul trattamento di matrici complesse è stato condotto utilizzando un impianto pilota FO, in scala semi dimostrativa. La draw solution utilizzata è stata una soluzione di cloruro di sodio. La fase sperimentale consiste nella caratterizzazione iniziale delle membrane, finalizzata alla stima dei parametri di permeabilità all'acqua e al soluto, utilizzando acqua di rubinetto come alimentazione (feed solution). Successivamente, nella fase di start-up con matrici inquinate, sono state impiegate due tipologie di refluo:

1. il surnatante da digestione anaerobica in un impianto di trattamento acque reflue urbane, prelevato a valle della disidratazione fanghi del depuratore di Falconara;
2. l'effluente post ultrafiltrazione (UF) della piattaforma di trattamento rifiuti liquidi collocata nell'impianto di depurazione di Falconara.

Le prove con il surnatante da digestione anaerobica, sono state eseguite condizionando il pH della matrice influente a valori compresi tra 4 e 8, mediante dosaggio di acido solforico. I test a breve termine, della durata di 7 ore, sono compiuti per valutare l'incidenza sulle prestazioni delle membrane FO a diverse condizioni operative.

I test con il percolato di discarica UF hanno una durata di 32 ore, il pH influente è condizionato al valore 6 dosando H_2SO_4 . Le prove hanno lo scopo di valutare l'applicabilità del processo innovativo alla matrice in oggetto.

Per ripristinare la draw solution diluita, l'impianto FO è stato accoppiato ad un impianto pilota RO (configurazione FO-RO). L'osmosi inversa, in questo caso, viene utilizzata per mantenere attivo il processo osmotico (FO), ossia per concentrare la soluzione di NaCl e per la produzione dell'acqua depurata. Inoltre, per la valutazione degli effetti dello sporco sulle membrane, vengono effettuati dei test di permeabilità intermedi, intervallati alle prove con il percolato UF.

Il processo osmotico viene monitorato misurando la conducibilità elettrica della draw solution e della feed solution. Infine, sono state effettuate delle prove preliminari di conducibilità elettrica sui campioni di NaCl e sui campioni di refluo al fine di determinare le correlazioni tra conducibilità elettrica, concentrazione di NaCl e pressione osmotica a differenti temperature.

3.1.1 Descrizione dell'impianto pilota FO

L'impianto di osmosi diretta è stato realizzato e messo a disposizione all'Università dalla società SIMAM S.p.a.. L'impianto è stato installato nel laboratorio di Ingegneria Sanitaria Ambientale, dipartimento SIMAU, dell'Università Politecnica delle Marche. L'impianto raffigurato in Figura 16, è equipaggiato con 4 membrane commerciali (fabbricazione Hydration Technology Innovations – HTI). I moduli sono ad avvolgimento a spirale, modello 2521FO-MS, con un diametro da 2.5 pollici e una superficie filtrante effettiva di 0.53 m^2 per ogni modulo. La struttura della membrana è asimmetrica e realizzata in triacetato di cellulosa (CTA). Gli elementi spaziatori in polipropilene (tipo diamond) sono da 1,14 mm.

Le membrane sono alloggiare in quattro vessel di materiale plastico, disposti verticalmente; i due flussi, della feed e della draw solution, attraversano i vessel passando per circuiti idraulici distinti ed in controcorrente; la feed attraversa i vessel in serie, dal basso verso l'alto; la soluzione salina (draw solution) invece, attraversa i 4 vessel tramite un collegamento in parallelo nella verso opposto. Operando in questo modo il gradiente di pressione osmotica si riduce man mano che la feed solution attraversa le membrane in serie.

La dotazione impiantistica prevede due serbatoi esterni: per la feed solution da 100 L (S1 - Figura 17) e per la draw solution (S2 - Figura 17) da 80 L. L'influente viene caricato nel pilota tramite una pompa centrifuga esterna (P-01), subisce i pretrattamenti di microfiltrazione (MF) ed ultrafiltrazione (UF) al

fine di evitare che i solidi sospesi vengano a contatto con le membrane FO. La feed solution viene mantenuta in costante ricircolo tramite la pompa centrifuga P-04, con una portata di 1500 L/h. La draw solution viene sollevata da una pompa centrifuga sommersibile (P-03) collocata all'interno del serbatoio S2.



Figura 16 Impianto pilota FO, serbatoio S2 dotato di camicia esterna e membrane FO HTI

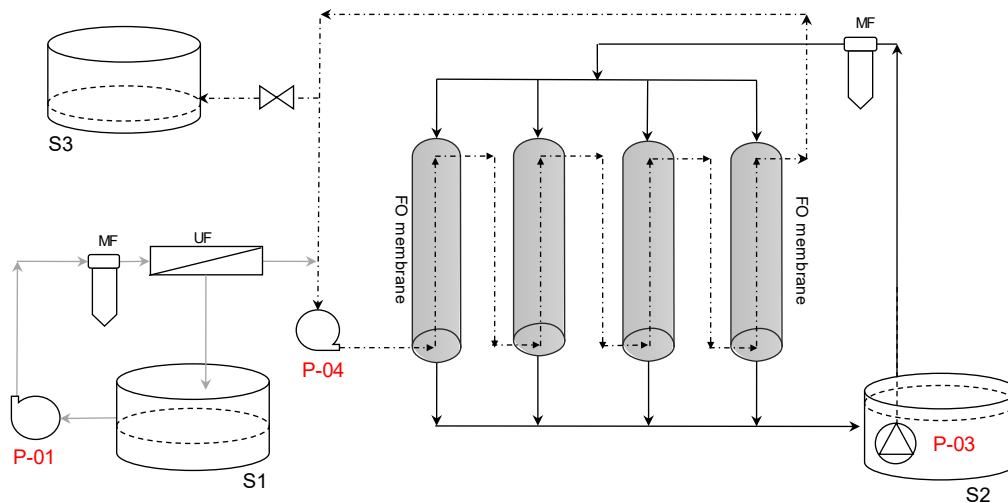


Figura 17 Schema di processo impiantistico in configurazione FO

Il serbatoio della draw solution S2 è realizzato in acciaio (Figura 16) e svolge la funzione di scambiatore di calore. Collocato all'interno di un serbatoio in polipropilene esterno, per evitare l'eccessivo surriscaldamento della DS a causa delle dissipazioni della pompa P-04, viene ricircolata acqua corrente all'interno della camicia di raffreddamento. La temperatura di lavoro per le membrane FO deve essere inferiore a 43°C (Tabella 4).

L'impianto è dotato di un quadro elettrico per l'alimentazione generale, dal quale viene comandata l'accensione/spengimento delle pompe. Non sono presenti automatismi ed ogni operazione è gestita

manualmente. Il controllo e la messa a punto del processo avviene mediante l'ausilio di 9 flussimetri e 10 manometri, in base ai valori riportati in Tabella 5 e Tabella 6. Le variabili di esercizio richieste dalle membrane FO sono riportate nella tabella seguente mentre lo schema di flusso strumentato è riportato in Figura 18.

Tabella 4 Variabili di esercizio dell'impianto FO

Temperatura di esercizio massima	°C	43
pH		3 ÷ 8
Q max ricircolo (feed solution)	m ³ /h	2,7
Q max draw solution	L/h	84
PI-01 (costante)	bar	1
PI-05 – PI-09	bar	0.2 ÷ 0.3
PI-02	bar	0.7 ÷ 1.1
PI-03	bar	0.8 ÷ 1.1
PI-04	bar	2.9 ÷ 3.3
PI-05	bar	1
PI-06, 07, 08, 09	bar	0.2 ÷ 0.6

LEGGENDA

-  VALVOLA A SFERA
-  VALVOLA DI NON RITORNO
-  VALVOLA DI SFIATO
-  VALVOLA DI SFIATO
-  INDICATORE DI PRESSIONE
-  INDICATORE DI PORTATA
- UF-00 ULTRAFILTRAZIONE
- MF-00 MICROFILTRAZIONE
- FO-00 OSMOSI DIRETTA
- LINEA ALIMENTO
- LINEA SOLUZIONE SALINA
- || PORTAGOMMA a 3 PEZZI

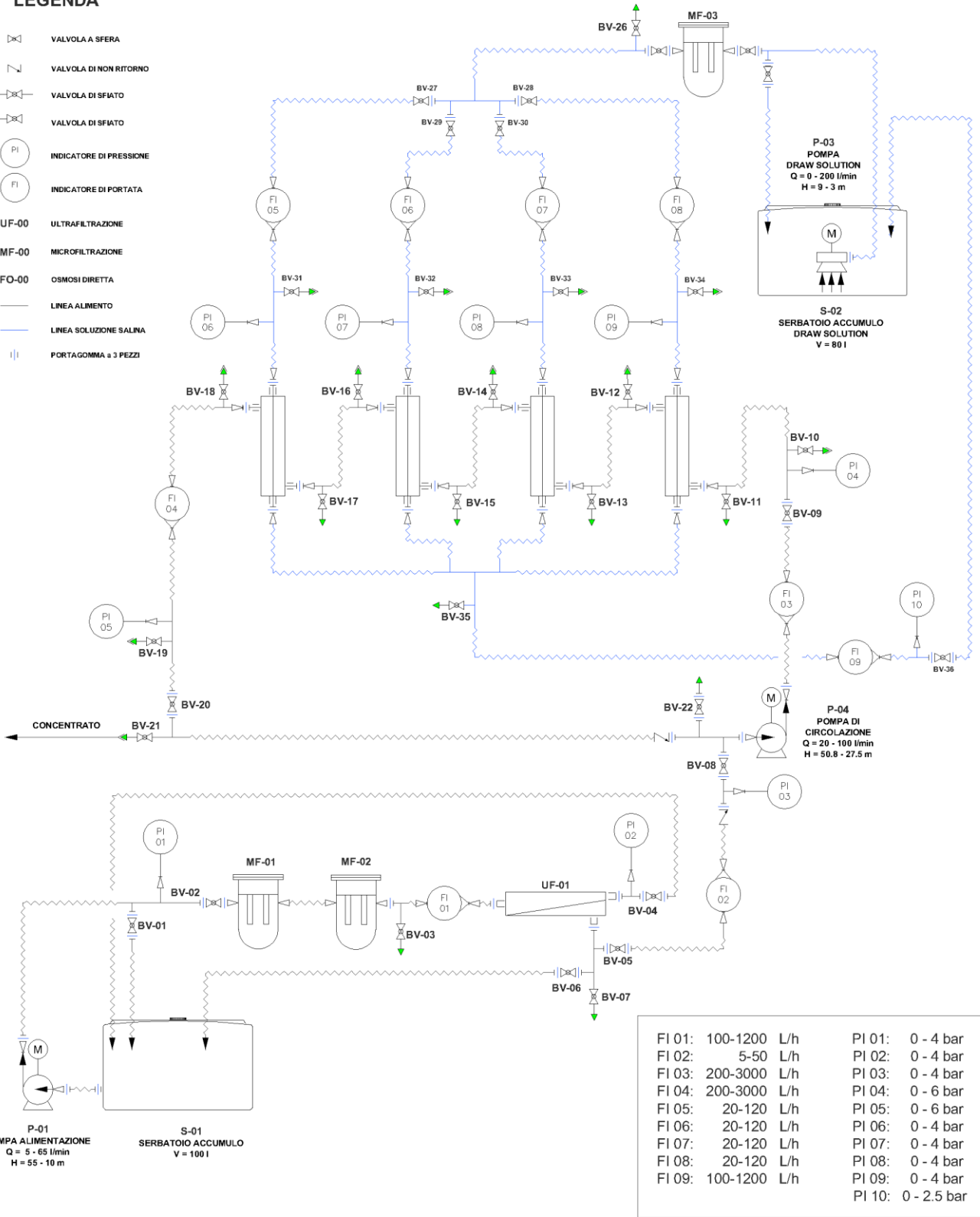


Figura 18 P&Id dell'impianto pilota FO

3.1.2 Procedure per la gestione dell'impianto FO

Avvio

Nella sezione di alimentazione viene riempito il serbatoio con la matrice da processare, sia acqua o matrice inquinante. Viene avviata la pompa P-01 di alimentazione. La feed subisce i pretrattamenti di microfiltrazione (MF-01, MF-02, Figura 18) e di ultrafiltrazione (UF-01). Il concentrato dell'UF viene ricircolato nel serbatoio S1, mentre il permeato viene caricato nel circuito idraulico del pilota ed entra a contatto con le membrane. Dapprima viene lasciato riempire, facendo attenzione ad eliminare tutti i vuoti d'aria presenti, in quanto le bolle d'aria potrebbero danneggiare le membrane. Quando il circuito (lato feed) è pieno, si accende la pompa di circolazione P-03. La feed viene mantenuta in costante ricircolazione, per conservare la velocità di cross-flow sulla superficie della membrana. Vengono regolate tutte le valvole del sistema in modo da impostare i valori di portata di ogni sezione e di pressione di lavoro.

Si passa ad operare dal lato draw solution. Si avvia la pompa sommergibile P-03, la DS subisce una microfiltrazione (MF-03), e lentamente viene riempito anche il circuito lato draw. Eliminata tutta l'aria presente con gli appositi sfiati posti in sommità delle membrane, quando la DS ritorna nel serbatoio T-03 il processo viene avviato.

Il punto di partenza del test coincide proprio a questo punto della fase di regolazione di pressione e flussi. I valori di settaggio, relativi ad ogni dispositivo analogico di controllo sono riportati in Tabella 5 e Tabella 6.

Tabella 5 Impostazione dei valori iniziali di pressione ad avvio impianto FO

Pretrattamenti MF UF (bar)			Circuito FS (bar)		Circuito DS (bar)			
P-01	P-02	P-03	P-04	PI-05	PI-06	PI-07	PI-08	PI-09
			Ingr. Feed	Usc. Feed	4° vessel	3° vessel	2° vessel	1° vessel
0.75	1.4	0.65	1.9	0.65	0.3	0.4	0.9	0.9

Tabella 6 Impostazione dei valori di portata

Pretrattamenti (L/h)		Circuito FS (m ³ /h)		Circuito DS (L/h)				
FI-01	FI-02	FI-03	FI-04	FI-05	FI-06	FI-07	FI-08	FI-09
		Ric.Feed in	Ric.Feed out	4° vessel	3° vessel	2° vessel	1° vessel	tot. Out
740	5	1.45	1.40	20	20	20	20	80

Spegnimento

Lo spegnimento del pilota viene effettuato seguendo il procedimento inverso rispetto all'avviamento. In ordine, viene spenta la pompa P-03 interrompendo il flusso nella sezione draw solution. A seguito di questa operazione, è necessario annullare il gradiente di pressione osmotico residuo tra la DS e la FS, quindi la sezione feed solution rimane attiva per circa 20 minuti, fino ad azzerare il flusso di permeato. Successivamente si arrestano la pompa di ricircolazione P-03 e la pompa di alimentazione P-01.

Quando l'impianto rimane fermo per più di 48 ore, inoltre, viene svuotato sia della feed che della draw solution. Viene fatta fluire acqua su entrambi i lati delle membrane, ed infine si riempire l'impianto con una soluzione di sodio metabisolfito allo 0.25% in peso.

Pulizia delle membrane

La procedura di pulizia chimica delle membrane FO avviene alternando un lavaggio acido ed uno alcalino. Nel primo caso viene utilizzato acido citrico, con soluzione di partenza all'1% in peso, successivamente si dasa altro reagente fino al raggiungimento del pH 3. Il lavaggio alcalino avviene con una soluzione di idrossido di sodio ad un valore di pH pari a 8.

La fase iniziale della pulizia consiste in un flussaggio con acqua per 15 min, dopodichè l'impianto viene svuotato e si procede al lavaggio con il reagente chimico. La pulizia procede per 1 ora. Si effettua un

ulteriore risciacquo e si procede con il lavaggio successivo, oppure se riempie l'impianto con la soluzione di riposo di metabisolfito allo 0.25%, per conservare le membrane in immersione.

3.1.3 Configurazione FO-RO

Nelle prove a lungo termine, l'impianto FO è stato accoppiato ad un secondo impianto RO per la produzione di acqua demineralizzata. L'impianto è stato costruito dalla OSMO SISTEMI S.r.l., ed è stato messo a disposizione dalla SIMAM S.p.a..



Figura 19 Impianto secondario RO per la configurazione FO-RO

L'impianto RO (Figura 19) è dotato di un microfiltro a cartuccia, con porosità 10 μm , sulla tubazione di mandata come precauzione per la membrana. È dotato di un'elettropompa centrifuga con una portata di 45 L/h con una pressione massima di esercizio di 20 bar. Nel vessel in vetroresina da 4'' è installata la membrana DOW FILMTEC LC4040. Le specifiche tecniche della membrana sono riportate in Tabella 7.

Tabella 7 Specifiche tecniche della membrana RO. Configurazione FO-RO

Prodotto	LC HR-4040	
Produttore	DOW FILMTEC	
Materiale	Polyamide Thin-Film Composite	
Elementi spaziatori	mm	28
Portata permeato max	m ³ /d	11
Reiezione nominale sale	%	99.5
Temperatura max	°C	45
Pressione max	bar	41
Perdite carico max	bar	1
Massima portata influente	m ³ /h	3.6
Range di pH in esercizio	2 - 11	

Il collegamento con il pilota FO è stato fatto tramite uno stacco sulla tubazione della DS, a valle del microfiltro MF-03 (tramite la valvola BV-26, Figura 18). Il layout semplificato della configurazione FO-RO è riportato in Figura 20.

La membrana RO viene alimentata dalla DS diluita, e produce due flussi: il concentrato RO ed il permeato RO. Il flusso di concentrato viene ricircolato nel serbatoio S2, mentre il flusso di permeato, cioè l'acqua recuperata, è accumulata nel serbatoio S4 (Figura 20).

L'impianto viene comandato dal pannello di controllo principale, dal quale può essere impostata solamente l'accensione e lo spegnimento. Inoltre, è dotato di un'elettrovalvola per la misura della pressione influente. Se la pressione minima in ingresso supera 0.5 bar, l'elettrovalvola apre e l'impianto inizia a produrre permeato.

L'impianto è dotato di due sonde di misura della conducibilità elettrica, per il controllo della qualità del permeato e dell'influente (ossia la draw solution da ripristinare), restituisce i valori direttamente sul display del pannello di controllo.

La regolazione della pressione di esercizio avviene in manuale, regolando la valvola posta sulla tubazione del concentrato. La configurazione ottimale coincide con il raggiungimento della migliore qualità del permeato.

Nei test con le matrici inquinate, in configurazione FO-RO, l'impianto FO lavora in continuo, mentre l'impianto RO viene attivato discontinuamente, ad intervalli regolari, sia per evitare l'ulteriore surriscaldamento della DS per le dissipazioni della pompa, sia perché la produzione di permeato dell'impianto RO è notevolmente superiore alla produzione di permeato nel pilota FO. Infatti, la portata di permeato del pilota RO è di circa 400 L/h, mentre la portata massima di permeato FO registrata alle condizioni di test è pari a 14 L/h.

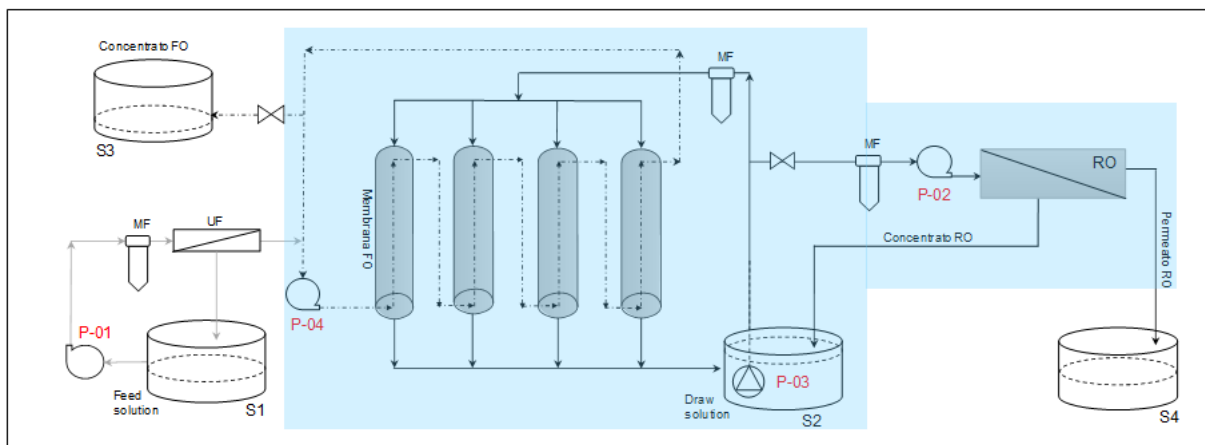


Figura 20 Layout impiantistico semplificato della configurazione FO-RO

Ai fini del calcolo dei bilanci idraulici e di massa, è stata misurata la capacità di stoccaggio delle diverse sezioni idrauliche dell'impianto, relative sia alla parte FO che a quella RO. Nel dettaglio la volumetria dei diversi circuiti idraulici considerati è riportata in Tabella 8.

Tabella 8 Volumi di riferimento per il bilancio idraulico

Descrizione	ITEM	Volume (L)
Pretrattamenti MF e UF	V_{PRE}	6.9
Circuito idraulico della feed solution (FS)	$V_{CONC FS}$	15
Circuito idraulico draw solution (DS)	V_{DS}	7.3
By-pass draw solution	V_{DS-RO}	6.7
Circuito idraulico impianto RO	V_{RO}	12
Volume del permeato RO (serbatoio S4)	$V_{perm RO}$	
Volume spillato dal circuito idraulico FS (serbatoio S3)	V_{spill}	
Volume di refluo influente (caricato in impianto a valle dei pretrattamenti)	$V_{FS IN}$	

Per *volume del circuito idraulico*, si intende il volume di liquido che viene stoccato ad impianto fermo, o che transita ad impianto avviato, all'interno di una certa sezione idraulica sia essa composta da tubazioni, valvolame, microfiltri, ultrafiltri ecc.

Il volume dei *pretrattamenti* (V_{PRE}) si riferisce al volume compreso tra il serbatoio S1 fino all'ingresso nel *circuito idraulico della feed solution* ($V_{CONC FS}$). Quest'ultimo si riferisce al volume che matrice influente occupa quando è pieno.

Il volume *circuito idraulico draw solution* (V_{DS}) è quel volume del piping occupato dalla DS, a meno della quantità presente nel serbatoio S2.

Il volume *by-pass draw solution* (V_{DS-RO}) invece è il volume della tubazione che collega il circuito idraulico DS (V_{DS}) all'impianto RO.

Il volume *circuito idraulico RO* (V_{RO}) coincide con la capacità di stoccaggio del singolo impianto RO. Infine, ci si riferisce al volume trattato, ossia al volume caricato in impianto, come $V_{FS IN}$ (volume di refluo influente sottoposto a trattamento).

3.1.4 Monitoraggio, campionamenti e caratterizzazione

Il monitoraggio del processo osmotico avviene tramite la registrazione dei valori di pressione e di portata segnalati dai dispositivi di controllo analogici. Vengono prelevati campioni istantanei rispettivamente nel serbatoio DS (serbatoio S2), nel serbatoio di alimentazione (S1), nel circuito $V_{CONC FS}$ nel tratto iniziale e finale (valvole BV-10 e BV-22, Figura 18) ed infine vengono prelevati campioni del concentrato FO (S3) e del permeato RO (S4). Viene effettuata la caratterizzazione analitica (APHA, 2005) misurando pH, alcalinità, temperatura e conducibilità elettrica (sonda Cond 70 XS Instrument), vengono effettuate le analisi dei principali macroparametri inquinanti (COD, N-NH₄, TKN) e l'analisi degli ioni in soluzione (Cl⁻, NO₂, NO₃, PO₄, SO₄, Na, Ca, Mg, K).

La misura del livello idrico nel serbatoio della draw solution viene fatta tramite un'asta graduata. Il flusso di permeato (J_w) si calcola attraverso la variazione della misura del livello dell'acqua nel tempo, in accordo con la formula:

$$J_w = \frac{(V_{i+1} - V_i)}{4 A_s (t_{i+1} - t_i)} \quad (26)$$

Dove V è il volume di DS all'interno del serbatoio, A_s è la superficie della singola membrana (0.53 m²), t è il tempo, i è l'istante generico. Nel caso in cui sia stato attivato l'impianto RO (per un ciclo di ripristino della draw solution) nell'intervallo di tempo in esame, la formula per il calcolo del flusso diventa:

$$J_w = \frac{(V_{i+1} - V_i + V_{perm.RO})}{4 A_s (t_{i+1} - t_i)} \quad (27)$$

Dove $V_{perm.RO}$ è il volume del permeato RO estratto nel ciclo di ripristino della draw solution.

In base alla direzione del trasporto di massa attraverso la membrana FO, si distinguono due tipi di flusso di soluto: diretto (J_s') ed inverso (J_s). Il flusso diretto (contraddistinto dall'apice ') si ha quando c'è trasferimento di massa dalla feed solution verso la draw solution, nella stessa direzione del permeato. Viceversa si ha il flusso di soluto inverso, dalla draw solution verso la feed solution.

Dalla variazione di concentrazione di NaCl presente nel circuito idraulico della feed solution ($V_{CONC FS}$) si ricava il flusso inverso di sale J_s (molNaCl/m²/h) dalla seguente formula:

$$J_s = \frac{(V_{CONC FS}(C_{FS i} - C_{FS i-1}) - C_{FS in}(Q_w (t_i - t_{i-1}) + V_{spill}) + V_{spill} \cdot C_{spill.})}{4 A_s (t_i - t_{i-1})} \quad (28)$$

Dove $V_{CONC FS}$ è il volume del circuito del concentrato FO, C_{FS} è la molarità di NaCl nel circuito feed, $C_{FS in}$ è la molarità di NaCl nella feed in ingresso, Q_w è la portata del permeato FO, $V_{spill.}$ è volume di campione di concentrato FO prelevato durante l'intervallo i-1 ed i, sia per analisi sia per spillamento e $C_{spill.}$ È la relativa molarità di NaCl.

Dalla variazione di concentrazione dei macroinquinanti (COD, N-NH₄, N-NO₂, N-NO₃) nella draw solution invece, si ricava il flusso diretto J_s' (mg/m²/h) dalla seguente formula:

$$J_s' = \frac{L_{DS i} - L_{DS i-1} + L_{perm.RO} + L_{RO i} - L_{RO i-1}}{4 A_s (t_i - t_{i-1})} \quad (29)$$

Dove L_{DS} è la massa di inquinante presente nel volume della draw solution, $L_{perm.RO}$ è la massa presente nel permeato RO ed L_{RO} è la massa di inquinante contenuta nel circuito idraulico dell'impianto RO (V_{RO}).

La pressione osmotica (π) è calcolata secondo l'equazione di van't Hoff (equazione 4).

La differenza di pressione osmotica tra i due lati della membrana è data da:

$$\Delta\pi = \pi_{DS} - \pi_{FS} \quad (30)$$

Dove π_{DS} è la pressione osmotica della draw solution e π_{FS} è la pressione osmotica del circuito FS.

La pressione esercitata esternamente al sistema (ΔP) è data dalla differenza della pressione idraulica tra i due circuiti idraulici FS e DS, e si ottiene dai valori misurati dai manometri nel tempo secondo la formula:

$$\Delta P = P_{FS} - P_{DS} \quad (31)$$

Dove P_{FS} è la pressione media a lato feed, calcolata come media tra i valori di pressione misurati nei manometri PI-05 e PI-04, (bar); P_{DS} è la pressione media a lato draw, calcolata come media tra i valori di pressione misurati nei manometri PI-06, PI-07, PI-08, PI-09, (bar) (Figura 18).

La forza motrice effettiva del processo FO risulta dalla somma dei due contributi precedenti ($\Delta\pi + \Delta P$).

Bilancio idraulico e di massa

La determinazione dei volumi delle varie sezioni di impianto permette di effettuare i bilanci idraulico e di massa del processo. Il dominio del bilancio è raffigurato Figura 20 (area evidenziata) e comprende tutti i volumi interni accumulati nelle tubazioni dell'impianto FO-RO a meno di quelli dei pretrattamenti (comprensivo del volume della draw solution son serbatoio S2); adottando questo criterio, appare un unico flusso di ingresso (refluo da trattare, pretrattato), e due flussi in uscita: il permeato prodotto RO, e il volume del concentrato FO spillato dal circuito FS (compreso il volume spillato per la

caratterizzazione analitica): il refluo di alimentazione in loop sul circuito di ricircolo, si concentra nel tempo a causa del trasferimento di acqua verso la DS, non presenta le stesse caratteristiche del refluo iniziale).

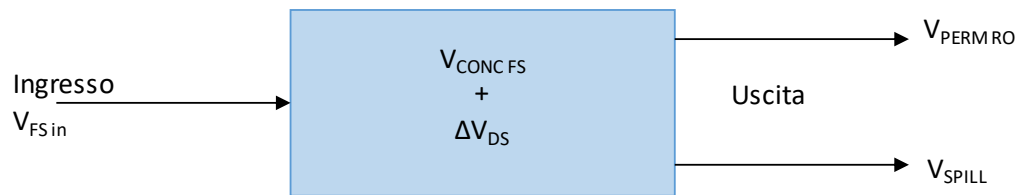


Figura 21 Schema di bilancio idraulico FO-RO

Il bilancio idraulico, schematizzato in Figura 21, è calcolato considerando la seguente relazione:

$$\text{Ingresso} - \text{Uscita} - V_{CONC FS} + \Delta V_{DS} = 0$$

Dove l'Ingresso è dato dal volume di influente caricato in impianto a valle dei pretrattamenti ($V_{FS IN}$), l'uscita invece è data dalla somma del permeato RO ($V_{perm RO}$) e del volume spillato di concentrato spillato dal circuito FS (V_{spill}). $V_{CONC FS}$ è il volume del circuito idraulico dell'impianto FO a lato feed e ΔV_{DS} è la variazione del volume della DS (iniziale – finale).

Il fattore di reiezione delle membrane FO (R%) è dato da:

$$R\%_i = \frac{L_{i FS finale}}{L_{i FS iniziale}} \cdot 100 \quad (32)$$

dove i indica la specie di macroinquinante considerata (COD, N-NH₄). Il fattore di reiezione è calcolato anche per il sale NaCl, estendendo il bilancio al circuito idraulico DS, al by-pass DS e al circuito RO, con la seguente formula:

$$R\%_{NaCl} = \frac{L_{NaCl DS finale}}{L_{NaCl DS iniziale}} \cdot 100 \quad (33)$$

La percentuale di recupero di acqua del sistema FO-RO (Re%) si ottiene dal rapporto tra il volume di permeato RO e il volume di matrice influente:

$$Re(\%) = \frac{V_{perm RO finale}}{V_{FS in}} \cdot 100 \quad (34)$$

3.2 Descrizione dei test FO

3.2.1 Prove preliminari di conducibilità

Le prove preliminari consistono nella definizione delle proprietà della draw solution, in particolare nella definizione delle correlazioni tra la concentrazione del sale NaCl, pressione osmotica e conducibilità elettrica. Tali correlazioni sono poi state utilizzate nei test successivi, consentendo di ottenere in maniera rapida le caratteristiche della DS utilizzando il parametro della conducibilità.

La procedura consiste nel preparare soluzioni di NaCl a diverse concentrazioni, rispettivamente a 0, 25, 50, 75, 100 g/l in una matrice di acqua distillata, successivamente viene misurata la conducibilità elettrica di ogni singolo campione a temperature differenti, nel range tra 10°C e 40°C. Il sale NaCl utilizzato (purezza maggiore del 99.5%) viene precedentemente essiccato a 105°C per 24 ore per eliminare l'umidità residua. La misura della conducibilità e della temperatura è stata effettuata con la sonda portatile Cond70 (XS Instrument).

I valori ottenuti sono stati riportati su un grafico conducibilità-temperatura. Per ciascuna serie di punti, interpolati da rette, è stata estrapolata la linea di tendenza e i relativi parametri (q_c : intercetta ed m_c : coefficiente angolare):

$$EC = m_c T + q_c \quad (35)$$

Dove EC è la conducibilità elettrica (mS/cm); il pedice c indica il valore di concentrazione di NaCl nella soluzione; m è il coefficiente di correzione della conducibilità con la temperatura alla concentrazione c (mS/cm/°C); q è l'intercetta (mS/cm).

Le prove vengono replicate in triplice, si è poi calcolato il parametro medio $\overline{m_c}$, relativo ad una determinata concentrazione di NaCl mediando i valori ottenuti. Il parametro $\overline{m_c}$ (mS/cm/°C) rappresenta il coefficiente medio di correzione della conducibilità con la temperatura alla concentrazione c.

$$EC_{20^\circ} = EC_T - \overline{m_c} (T - 20^\circ) \quad (36)$$

L'equazione consente di calcolare la conducibilità della soluzione alla temperatura di riferimento di 20°C. Successivamente vengono estrapolate le correlazioni tra concentrazione di NaCl ed EC a differenti temperature. Si ottiene così una procedura iterativa che consente di risalire alla concentrazione di sale nella draw solution, e di conseguenza alla pressione osmotica, partendo da EC e temperatura.

3.2.2 Test di caratterizzazione delle membrane

I test di caratterizzazione delle membrane sono eseguiti con lo scopo di valutare le caratteristiche di permeabilità, e l'entità degli effetti di sporco causato dal trattamento del percolato di discarica post trattamento biologico ed ultrafiltrato. Inoltre queste prove permettono di valutare l'entità del trasporto inverso di soluto della draw solution, ossia l'NaCl.

I test prevedono l'uso del solo impianto FO, alimentato con acqua distillata (DI), mentre il serbatoio della draw solution viene riempito con soluzione di NaCl a concentrazione iniziale di 64±1.4 g/l, corrispondente ad una pressione osmotica di 53.4 bar. Vengono prelevati i campioni in prossimità dei seguenti punti:

- Serbatoio feed solution S1;
- Concentrato in ingresso al circuito di ricircolo FO (BV-11);
- Concentrato al termine del circuito di ricircolo FO (BV-18);
- Serbatoio draw solution S2.

Sui campioni si misura il pH, la conducibilità elettrica (mS/cm) e la temperatura (°C).

Vengono effettuate tre prove, rispettivamente intervallate alle prove di trattamento del percolato ultrafiltrato. Il primo test viene effettuato a seguito di un lavaggio chimico di rigenerazione, mentre i due successivi avvengono senza anteporre il lavaggio chimico, ma esclusivamente un flussaggio con acqua.

I parametri di permeabilità vengono determinati utilizzando il metodo di calcolo proposto da Tiraferri et al. (2013) descritto al paragrafo 3.2.4. Il procedimento consiste nell'esecuzione di 4 esperimenti di osmosi diretta utilizzando acqua deionizzata come feed solution e 4 livelli diversi di concentrazione di NaCl.

Ogni test si svolge per una durata di 6 ore. All'interno dell'arco di prova si considerano tre sottointervalli da 4 ore (iniziale, medio e finale), da poter ricondurre al modello di calcolo. Inoltre, per tenere in considerazione il contributo della forza motrice dovuta alla pressione idraulica esterna (oltre al gradiente di pressione osmotico), è stata calcolata una molarità fittizia di NaCl, da sommare alla molarità della draw solution, e che comporti una pressione osmotica al lato draw solution uguale al valore della pressione idraulica esterna.

3.2.3 Trattamento di matrici inquinate

Le prove di trattamento di matrici inquinate vengono effettuate con due tipologie di reflui: surnatante della linea fanghi dell'impianto di depurazione di Falconara e del percolato ultrafiltrato post-trattamento dalla piattaforma trattamento rifiuti liquidi. In entrambi i casi la configurazione di lavoro è quella accoppiata FO-RO.

Le prove con il surnatante sono prove a breve termine, di durata pari a 7 ore. Il refluo è condizionato mediante il dosaggio di acido solforico (purezza al 98%). Vengono testate differenti condizioni di lavoro a diversi pH, rispettivamente pari a 4, 5, 6, 8. La concentrazione iniziale della draw solution corrisponde a 14.7 ± 1.7 mgNaCl/L, mentre il volume iniziale medio nel serbatoio S2 è di 44.4 ± 2.0 L.

L'impianto RO viene attivato in maniera discontinua, quando il flusso di permeato J_w scende al di sotto del valore 2 L/m²/h. Alla fine di ogni test viene eseguito un flussaggio con acqua, mentre alla fine del ciclo di prove viene effettuata una rigenerazione chimica delle membrane.

Sono stati eseguiti due test con il percolato ultrafiltrato post trattamento chimico-fisico e biologico (piattaforma trattamento rifiuti liquidi Falconara). La durata complessiva del singolo test è di 32 ore. Poiché l'impianto non è dotato di automatismi, il test si sviluppa quotidianamente per 8 ore, quindi a fine giornata si arresta il processo meccanicamente, attraverso la chiusura delle apposite valvole per non permettere lo scambio di fluidi tra i diversi compartimenti, a meno del trasferimento residuo che avviene all'interfaccia della membrana tra feed solution e draw solution.

La costante riconcentrazione della matrice influente ($V_{CONC FS}$) tende ad annullare il gradiente osmotico e di conseguenza anche il trasferimento del permeato (J_w). Per evitare l'interruzione del processo si rende necessario aprire la valvola di spillamento del concentrato FO (BV-21, Figura 18). La portata di spillamento viene regolata manualmente, sulla base del valore della percentuale di recupero $Re\%$ impostato al 70%. Anche in questo caso l'impianto RO viene attivato in discontinuo ad ogni incremento di 10 litri del volume della draw solution.

3.2.4 Metodo per la stima dei parametri di permeabilità.

Il modello di stima dei parametri di permeabilità della membrana è stato proposto da Tiraferri et al. (2013). Consiste in una semplice e rapida metodologia per ottenere i coefficienti di permeabilità all'acqua e al soluto (A e B rispettivamente) della membrana FO. La metodologia consiste nell'esecuzione di un esperimento FO diviso in 4 stage, in ognuno dei quali si utilizza una concentrazione della draw solution incrementale. Vengono determinati sperimentalmente il flusso di permeato (J_w) e il flusso inverso di sale (J_s) per ogni stage. I risultati vengono poi utilizzati come dati di input in un sistema di equazioni sovradeterminato, che descrive il trasporto di massa nell'osmosi diretta. I coefficienti A e B si ottengono tramite una regressione non lineare con il metodo dei minimi

quadrati. Il protocollo può essere usato per membrane TFC FO o RO, ed anche per membrane in acetato di cellulosa asimmetriche.

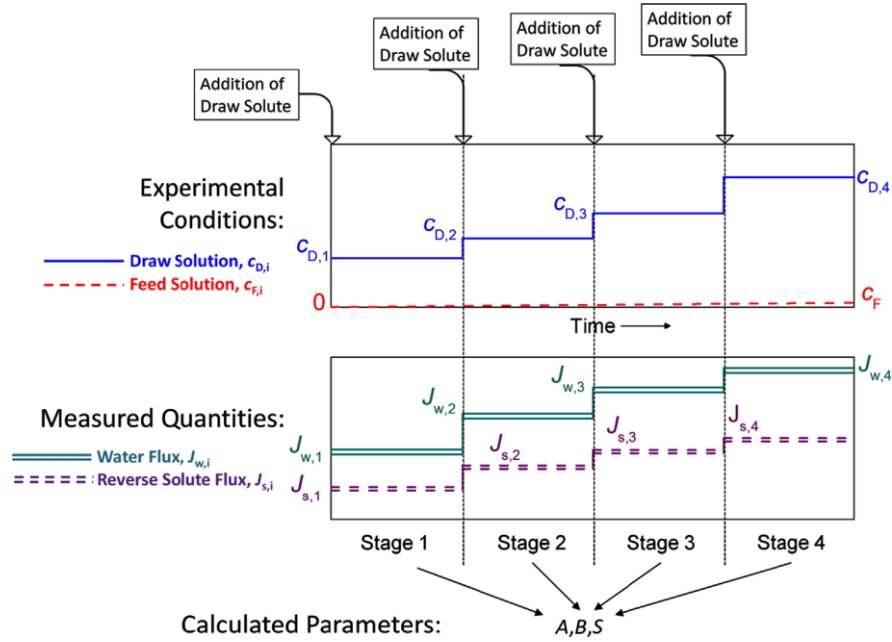


Figura 22 Protocollo sperimentale per la determinazione dei parametri di permeabilità (Tirafferri et al., 2013)

Il protocollo da seguire è illustrato in Figura 22. Si susseguono 4 esperimenti (4 stage) incrementando ogni volta la concentrazione di sale. Per ogni step vengono determinati il flusso di permeato (J_w), il flusso inverso di sale (J_s), la concentrazione di sale nella draw solution ($C_{D,i}$) e la concentrazione di sale nella feed ($C_{F,i}$).

Le due equazioni che descrivono il flusso di permeato (J_w) e di sale (J_s) attraverso le membrane, in funzione dei parametri A, B sono:

$$J_w = A \left\{ \frac{\pi_D \exp\left(-\frac{J_w S}{D}\right) - \pi_F \exp\left(\frac{J_w}{k}\right)}{1 + \frac{B}{J_w} \left[\exp\left(\frac{J_w}{k}\right) - \exp\left(-\frac{J_w S}{D}\right) \right]} \right\} \quad (37)$$

$$J_s = B \left\{ \frac{c_D \exp\left(-\frac{J_w S}{D}\right) - c_F \exp\left(\frac{J_w}{k}\right)}{1 + \frac{B}{J_w} \left[\exp\left(\frac{J_w}{k}\right) - \exp\left(-\frac{J_w S}{D}\right) \right]} \right\} \quad (38)$$

dove:

π : indica la pressione osmotica (bar);

c: indica la concentrazione di NaCl (mmol/l);

D, F : pedice che indica rispettivamente la DS e la feed;

D: coefficiente di diffusione di NaCl ($1.48 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$);

k: coefficiente di trasferimento di massa del soluto (m/s).

Con i dati sperimentali a disposizione ci troviamo di fronte a 8 equazioni (4 di flusso di permeato e 4 di flusso di soluto) e 3 incognite (A, B, S). Si tratta di un sistema sovradeterminato di equazioni non lineari, che l'algoritmo di calcolo sviluppato da Tirafferri risolve con una soluzione numerica ai minimi quadrati, per la minimizzazione dell'errore relativo al flusso calcolato riferito ai dati sperimentali.

L'errore globale, adimensionale, è definito dalla seguente equazione:

$$E = E_w + E_s = \sum_{i=1}^n \left(\frac{J_{w,i}^{EXP} - J_{w,i}^{CALC}}{J_w^{EXP,n}} \right)^2 + \sum_{i=1}^n \left(\frac{J_{s,i}^{EXP} - J_{s,i}^{CALC}}{J_s^{EXP,n}} \right)^2 \quad (39)$$

dove:

n: indica il numero di stages (4);

i: indica il numero dello stage;

^{EXP}, ^{CALC}: apici che stanno ad indicare rispettivamente sperimentale e calcolato;

$$\overline{J_w^{EXP,n}} = (\sum_{i=1}^n J_{w,i}^{EXP})/n.$$

Minimizzare la funzione E, implica la chiusura della equazione di J_w :

$$J_{w,i}^{CALC} - A \left\{ \frac{\pi_{D,i} \exp\left(-\frac{J_{w,i}^{CALC} S}{D}\right) - \pi_{F,i}}{1 + \frac{B}{J_{w,i}^{CALC}} \left[1 - \exp\left(-\frac{J_{w,i}^{CALC} S}{D}\right)\right]} \right\} = 0 \quad (40)$$

per $i = 1,4$. Questa equazione assume l'ipotesi per cui l'effetto della ECP sia trascurabile.

Questa approssimazione è giustificabile dal fatto che la feed solution è costituita da acqua distillata (DI) e che il flusso inverso di sale risulta limitato. Inoltre, le condizioni idrodinamiche di turbolenza nello strato limite della membrana lato feed, fanno sì che k assuma un valore di molto superiore a J_w , tale per cui $\exp(J_w/k)$ tende a 1.

L'algoritmo itera i valori di A e B per minimizzare tale funzione errore, partendo da valori iniziali stimati.

L'algoritmo è inoltre implementato per accettare la soluzione associata al minor valore dell'errore E.

La bontà dei parametri A e B stimati, è data dal coefficiente di determinazione del flusso di permeato e quello del flusso di sale.

Coefficiente di determinazione del flusso di permeato:

$$R_w^2 = 1 - \frac{SS_{err,w}}{SS_{TOT,w}} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (J_{w,i}^{EXP} - J_{w,i}^{CALC})^2}{\sum_{i=1}^n (J_{w,i}^{EXP} - \overline{J_w^{EXP,n}})^2} \quad (41)$$

dove:

$SS_{err,w}$: è la somma degli scarti quadratici medi rispetto al valore di J_w calcolato;

$SS_{err,w}$: è la somma degli scarti quadratici medi rispetto al valore di J_w sperimentale medio.

Il coefficiente di determinazione del flusso di sale è calcolato in maniera analoga.

Gli stage consigliati sono quattro perché sono considerati il numero minore che consente di ottenere elevata accuratezza nei risultati. Più stage, comunque, garantiscono maggiore affidabilità nella stima dei parametri.

3.3 Impianto pilota RO_{DT}

La seconda parte dell'attività sperimentale è focalizzata sullo studio dell'applicabilità della tecnologia RO, sul trattamento di matrici di tipo industriale. Rivolta sia alla determinazione delle prestazioni nei confronti delle specie inquinanti sia alla massimizzazione del recupero di permeato. Questo secondo aspetto è indagato al fine di raggiungere l'obiettivo dello scarico liquido zero (ZLD) con uno studio di fattibilità economica dedicato. L'impianto pilota in scala dimostrativa è stato fornito all'Università Politecnica delle Marche dalla società *GEL Hydrotechnology for life*, ed è stato installato nella piattaforma trattamento rifiuti liquidi di Falconara (Ancona), per trattare la matrice ultrafiltrata effluente (la stessa degli esperimenti FO).

Successivamente il pilota è stato installato nell'impianto di depurazione di Tecnoparco Valbasento S.p.a., Pisticci Scalo (Matera), per il trattamento di rifiuti liquidi pericolosi e non pericolosi e delle acque di processo delle attività industriali limitrofe. Entrambi i casi di studio vengono esposti nel dettaglio di seguito, descrivendo il tipo di installazione e le modalità operative seguite nelle fasi sperimentali.

3.3.1 Descrizione dell'impianto pilota RO_{DT}

L'impianto pilota RO_{DT} è equipaggiato con due vessel in acciaio inox da 1.2 m. Ogni vessel contiene 155 moduli a membrana di tipo disk-tube (DT-RO, Figura 3) (modello GEL GPT-BW 30), sovrapposti l'uno all'altro. Ogni disco è realizzato in materiale plastico (Acrilonitrile butadiene stirene - ABS), al suo interno contiene due fogli di membrana, per una superficie filtrante utile di 0.05 m². La superficie utile per ogni singolo vessel è di 7.7 m².

Le dotazioni dell'impianto comprendono un microfiltro a cartuccia (Figura 23, FT-101, con porosità 5 micron), installato sulla tubazione dell'influente a protezione delle membrane RO, una sezione di condizionamento del pH dell'influente, costituita dalla pompa P-501, dal serbatoio T-501 e da una sonda di misura del pH (Georg Fischer, modello 3-2724-01) (AT-101). Il condizionamento del pH avviene su base setpoint al valore preimpostato, il reagente utilizzato (acido solforico) è accumulato nella vasca T-501.

Il pilota è dotato di un'ulteriore sezione di dosaggio di chemicals anti-scalant per evitare la formazione di precipitati sulla membrana, costituita dalla pompa P-401 e dal serbatoio T-401.

L'influente viene caricato nell'impianto tramite una pompa centrifuga di rilancio (P-101)

), mentre viene pressurizzato dalla pompa a pistoni (P-102) fino alla pressione massima di 120 bar. La massima portata in ingresso è pari a 1.1 m³/h e la pressione di lavoro a monte del vessel di membrane viene regolata in automatico dall'elettrovalvola EV-105, posta sulla tubazione del ricircolo/concentrato. La ripartizione tra la portata di permeato (Q_p) e quella del concentrato (Q_c) viene fissata sulla base della percentuale di recupero (Re%) stabilita. Perciò il flusso concentrato in uscita dall'RO, in parte viene spillato, ed in parte viene ricircolato nel serbatoio "buffer" (T-101, Figura 23), insieme all'influente da trattare. Il serbatoio buffer viene considerato parte integrante del pilota.

Tabella 9 Utilities dell'impianto pilota a dischi

ITEM	Descrizione
P-101	Pompa centrifuga di rilancio
P-102	Pompa a pistoni
T-601	Serbatoio di lavaggio (40 litri)
F-101	Microfiltro a cartuccia
PT-101	Pressione pre-microfiltro F-101
PT-102	Pressione post-microfiltro F-101
PT-103	Pressione ingresso membrane RO
PT-104	Pressione uscita membrane RO
AT-102	Sonda conducibilità influente
TT-101	Sonda di temperatura influente

AT-101	Sonda pH influente
AT-103	Sonda conducibilità permeato
FT-101	Misuratore di portata del permeato
FT-102	Misuratore di portata del concentrato
FT-103	Misuratore di portata del ricircolo
T-401	Serbatoio antiscalant (25 litri)
P-501	Pompa peristaltica dosaggio antiscalant
T-501	Serbatoio acido solforico (25 litri)
P-501	Pompa peristaltica dosaggio acido solforico

La strumentazione per il controllo di processo (riportata in Tabella 9) include due misuratori di portata posizionati sulle tubazioni del permeato (FT-101) e del concentrato (FT-102) (IFM modello SM6100), due sonde per la misura della conducibilità elettrica dell'influente (AT-102) e del permeato (AT-103) (EMEC, models ECDC/1 e ECDC/10), e una sonda di misura della temperatura posizionata sulla linea di alimentazione. Inoltre vengono registrati i segnali di pressione rispettivamente a monte della membrana RO e sulla tubazione del ricircolo. I dati forniti dai dispositivi di monitoraggio sono registrati in continuo dal datalogger interno al plc.

Infine, l'impianto è dotato di un serbatoio interno da 40 L (T-601), utilizzato per le operazioni di lavaggio.

3.3.2 Logica di processo

Il processo di filtrazione viene gestito in automatico dal software dell'impianto pilota, la logica di processo è basata sui valori di setpoint della portata di permeato (Q_p) e della massima pressione di esercizio (P_{max}). L'impostazione dei parametri di lavoro viene fatta dal pannello di controllo posizionato sul frontale dell'impianto (Figura 26).

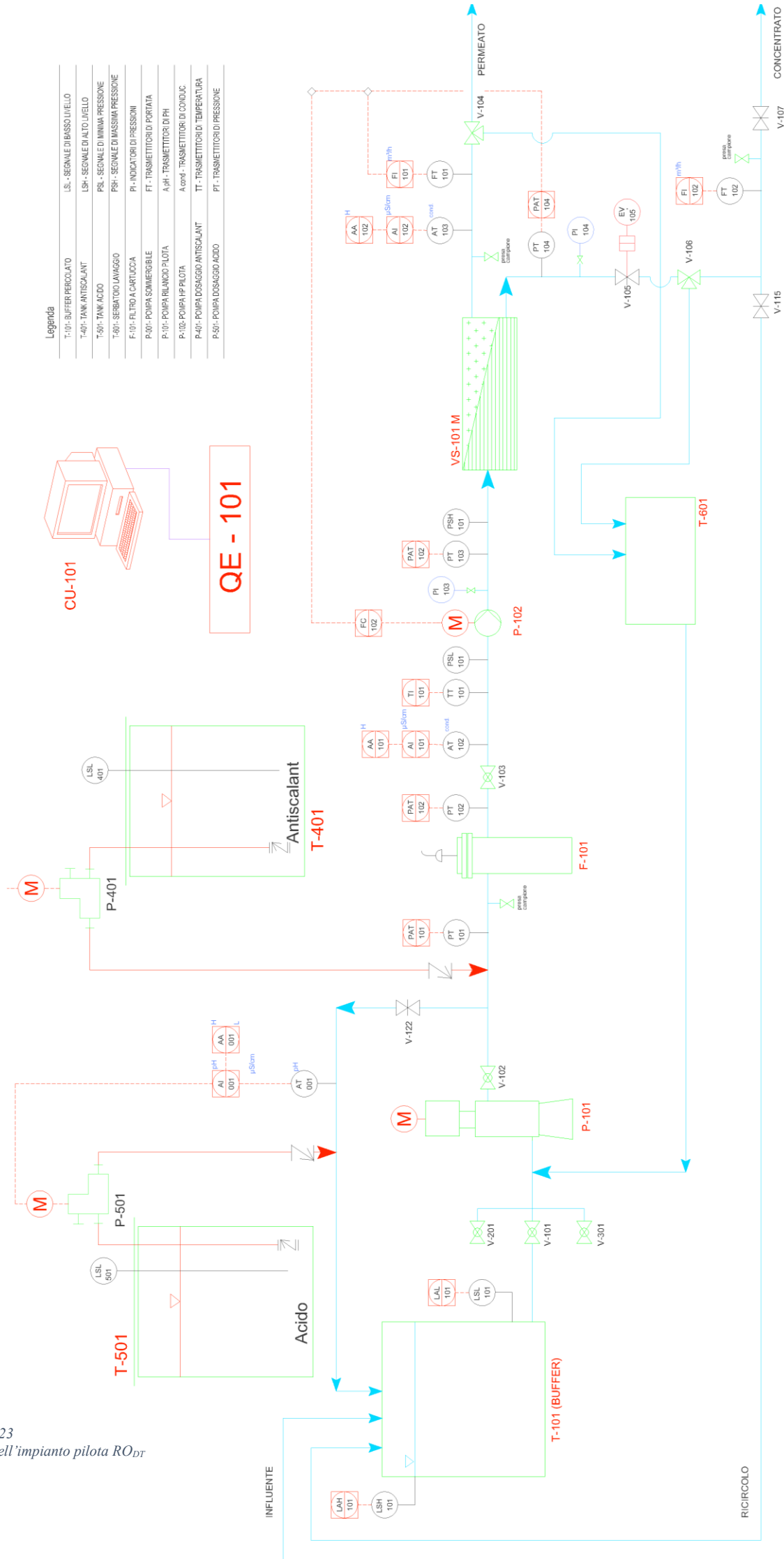
Tutti i test effettuati sono basati sulla logica con setpoint di portata di permeato *primario*, e setpoint di pressione *secondario*, cioè l'impianto lavora in modo da garantire in primis la portata di permeato assegnata, fino al raggiungimento della massima pressione di setpoint. Raggiunto il limite di pressione il processo di filtrazione continua mantenendosi però sul valore di pressione massimo, perciò si assiste ad una diminuzione della portata di permeato nel tempo.

3.3.3 Procedura di lavaggio

Le procedure di pulizia della membrana si distinguono in lavaggi con acqua (flussaggi) e lavaggi chimici. I reagenti chimici e/o l'acqua servizi, dal serbatoio T-601, sono riciclati in loop all'interno del vessel di membrane DT con una portata di 1.1 m³/h.

Il protocollo del flussaggio con acqua prevede 15 minuti di lavaggio con acqua servizi. Quello chimico invece alterna un ciclo di lavaggio acido ad uno alcalino, la durata della singola fase di pulizia è di 30 min, ed ogni operazione è succeduta da un flussaggio con acqua intermedio.

Il reagente acido è costituito da acido citrico monoidrato (2% w/w), acido lattico (0.5% w/w) e acido benzosolfonico (0.5% w/w). Il reagente basico è costituito da idrossido di potassio (3% w/w) e Na₄EDTA (0.5% w/w).



Legenda

T-101- BUFFER PERCOLATO	LSL - SEGNALE DI BASSO LIVELLO
T-401- TANK ANTISCALANT	LSH - SEGNALE DI ALTO LIVELLO
T-501- TANK ACIDO	PSL - SEGNALE DI MINIMA PRESSIONE
T-601- SERBATOIO LAVAGGIO	PSH - SEGNALE DI MASSIMA PRESSIONE
F-101- FILTRO A CARTUCCIA	PI - INDICATORI DI PRESSIONI
P-101- POMPA SOMMERGIBILE	FT - TRASMETTITORI DI PORTATA
P-102- POMPA RILANCIO PILOTA	A pH - TRASMETTITORI DI PH
P-103- POMPA HP PILOTA	A cond - TRASMETTITORI DI CONDUCC
P-401- POMPA DOSAGGIO ANTISCALANT	TT - TRASMETTITORI DI TEMPERATURA
P-501- POMPA DOSAGGIO ACIDO	PT - TRASMETTITORI DI PRESSIONE

Figura 23
P&Id dell'impianto pilota RO_{DT}

3.4 Attività nella piattaforma trattamento rifiuti liquidi

Lo studio del processo di filtrazione RO per il trattamento del percolato di discarica post-ultrafiltrazione è affrontato con una campagna sperimentale di tre mesi, installando l'impianto pilota RO nella piattaforma trattamento rifiuti liquidi di Falconara.

Il processo osmotico è organizzato in 3 stage RO consecutivi, indicati rispettivamente come RO1, RO2 e RO3 (Figura 24). Il primo stadio di filtrazione RO1 tratta l'ultrafiltrato proveniente dalla piattaforma. Lo stage RO2 tratta il concentrato prodotto nella fase RO1. Il terzo stadio RO3 coincide con lo stadio di affinamento finale e tratta i due permeati ottenuti dagli stage precedenti (RO1 e RO2).

Ogni fase di processo viene simulata singolarmente, utilizzando il medesimo impianto pilota RO_{DT}. Il refluo ultrafiltrato è accumulato nel serbatoio di stoccaggio iniziale (T-0 da 3 m³), gli altri due serbatoi T-2 e T-3, rispettivamente da 5 e 3 m³, sono utilizzati per accumulare il concentrato ed il permeato della fase RO1.

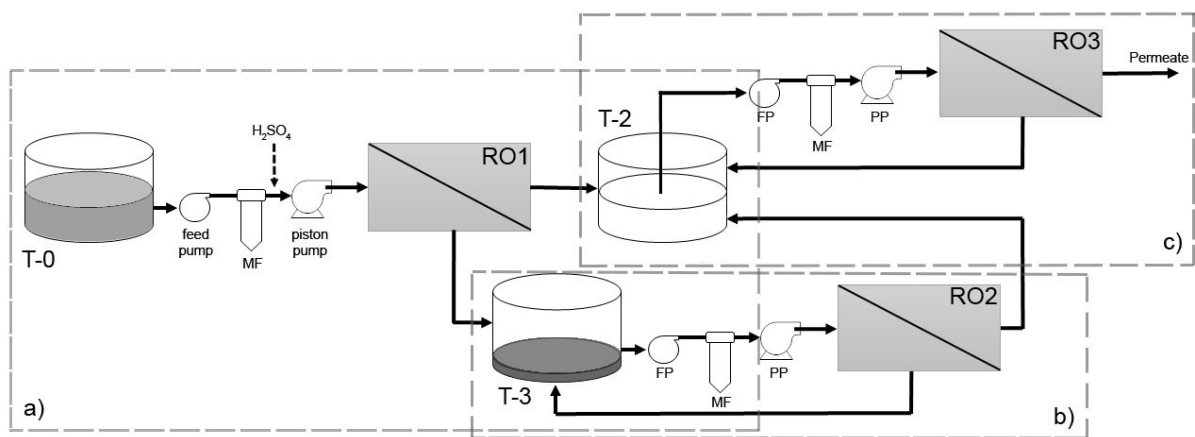


Figura 24 Schema di processo delle fasi RO consecutive: RO1 (a), RO2 (b), RO (c)

Nella fase successiva RO2 (Figura 24-b), il serbatoio buffer (T-101) viene by-passato, mentre il serbatoio T-3 viene collegato idraulicamente all'impianto come alimentazione. Il volume di concentrato accumulato al suo interno viene ridotto durante lo stage RO2, ricircolando al suo interno tutta la matrice concentrata, in condizioni batch. Il permeato dell'RO2 è destinato al serbatoio T-2.

Anche lo stadio RO3 (Figura 24-c) avviene in condizioni batch, l'influente ossia la miscela dei permeati dell'RO1 e dell'RO2 (serbatoio T-2), viene concentrato riducendo il volume di partenza, il permeato RO3 è destinato allo scarico.

Il processo osmotico viene governato imponendo una percentuale di recupero del sistema (Re%), che si riferisce al permeato prodotto rispetto al volume della matrice trattata. Sulla base di questo valore vengono impostate le portate di permeato (Qp) e concentrato (Qc). I valori delle portate di permeato relative ad ogni fase di lavoro sono riportati in Tabella 10. Nell'RO1 il valore di Qp è pari a 100 L/h, in quanto veniva trattato il percolato ultrafiltrato, nell'RO2 invece viene ridotto a 50-60 L/h per il trattamento concentrato, infine la Qp nel terzo stadio di affinamento è di 250 L/h.

Nei test sperimentali di Falconara solo uno dei due vessel è equipaggiato con membrane RO-DT, perciò la superficie filtrante complessiva è di 7.7 m².

Tabella 10 Condizioni di lavoro nei test RO1, RO2 ed RO3.

Stage RO	Temperatura °C	Qp L/h	Jw L m ⁻² h ⁻¹	Pmax bar	Re% %	Serie
RO1	34 - 36	100	13.0	57 - 67	70	A, B, C
RO2	29 - 37	50 - 60	7.1	95	-	A, B, C
RO3	29 - 31	250	32.5	60	-	A, B

Sono state completate tre serie di test (A, B e C) replicando in successione i tre stadi di processo RO1, RO2, RO3 (a meno del test RO3-C che non è stato eseguito). Inoltre è stato gradualmente aumentato il

volume iniziale di percolato trattato (7 m³ nella serie A, 17.5 m³ nella B e 22.5 m³ nella C) per indagare i meccanismi di sporcamento della membrana all'aumentare del tempo di filtrazione.

Il condizionamento del pH influente viene fatto solo nei test RO1, fino a 6.5, mediante il dosaggio di acido solforico (30% w/w). I test avvengono in condizioni di campo reali con temperature di lavoro variabile tra i 29.1°C e i 37.9°C.

3.4.1 Metodi analitici e monitoraggio

Vengono prelevati campioni istantanei dei flussi di influente, concentrato e permeato in ogni fase di lavoro (RO1, RO2, RO3), oltre ai campioni dei reflui accumulati nei diversi serbatoi a fine prova. La caratterizzazione analitica (APHA, 2005) viene fatta per la determinazione dei macroparametri inquinanti (COD, N-NH₄, TKN) degli ioni in soluzione (NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄⁼, Cl⁻, SO₄⁼, Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺, and Ca⁺⁺).

La salinità del campione, espressa come TDS, viene calcolata dalla somma delle concentrazioni degli ioni determinati.

Nel processo a osmosi inversa, la forza motrice è data dalla differenza tra la pressione esercitata (ΔP) e la pressione osmotica transmembrana ($\Delta\pi$), basata sulla film theory (Kim and Hoek, 2005), il flusso di permeato è dato dall'equazione:

$$J_w = A(\Delta p - \Delta\pi) \quad (5)$$

Dove A è la permeabilità della membrana, ΔP è la differenza di pressione tra l'influente ed il permeato, $\Delta\pi$ è la differenza di pressione osmotica all'interfaccia della membrana, tenendo in considerazione gli effetti della polarizzazione di concentrazione (CP), come descritto nel solution-diffusion model (Soltanieh and Gill', 1981). Tuttavia, data la difficoltà di applicare il modello teorico ad un sistema complesso, come quello nel caso di studio (pacchetto di membrane DT all'interno dell'unico vessel), si introducono alcune semplificazioni:

1. il pacchetto di membrane viene approssimato ad una membrana unica, inoltre ΔP è calcolato come la media tra la pressione in ingresso sul flusso di alimentazione e in uscita dalla membrana sul flusso del ricircolo/concentrato.
2. $\Delta\pi$ è considerato come il gradiente di bulk, calcolato sull'influente e sul permeato senza considerare gli effetti di polarizzazione.

La permeabilità della membrana (A) non è costante ma decresce nel tempo a causa del fouling, inoltre è legata anche alle variazioni di temperatura. Questo viene attribuito all'aumento della diffusione, sia dell'acqua sia del soluto. La variazione con la temperatura è correlata alla viscosità dinamica secondo la relazione (Sassi and Mujtaba, 2012):

$$A^T = A^{T_0} \frac{\mu^{T_0}}{\mu^T} \quad (42)$$

Dove T indica la temperatura, T₀ è quella di riferimento (25°C) e μ è la viscosità dinamica. La pressione osmotica (π) è calcolata in accordo all'equazione di van't Hoff (equazione 4).

I fattori di reiezione sono calcolati secondo la formula:

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_i}\right) 100 \% \quad (43)$$

Dove C_p e C_i indicano rispettivamente la concentrazione del singolo inquinante nel permeato e nell'influente. Le efficienze di rimozione (E%) invece, sono calcolate a seguito del bilancio di massa, come differenza tra la massa iniziale e quella in uscita con il permeato, della singola specie inquinante:

$$E = \left(1 - \frac{V_p C_p}{V_i C_i}\right) 100 \% \quad (44)$$

Dove V_i e V_p indicano il volume della matrice trattata e il permeato. Infine sono state calcolate le percentuali di recupero ($Re\%$), calcolate come rapporto tra i volumi del permeato e dell'influente.

Per ottenere il segnale della permeabilità A in funzione del tempo di prova, si correla la pressione osmotica π calcolata sulla base dei risultati analitici, con il dato conducibilità elettrica (EC). Il modello è applicato sia sui dati dell'influente, sia sui dati del permeato distintamente, per ogni singola prova. La correlazione tra π ed EC è espressa dalla seguente equazione quadratica:

$$\pi(T) = (a(T) \cdot EC^T + b(T))^2 \quad (45)$$

Dove EC^T è la conducibilità alla temperatura di processo, $a(T)$ e $b(T)$ sono due coefficienti sperimentali dipendenti dalla temperatura.

3.4.2 Piattaforma trattamento rifiuti liquidi

La piattaforma trattamento rifiuti liquidi è collocata all'interno del depuratore municipale di Falconara (Ancona). L'impianto ha una capacità nominale di trattamento pari a $300 \text{ m}^3/\text{d}$. L'influente è costituito principalmente da percolato di discarica (81%), reflui di origine extra fognari di origine urbana (8%) ed infine reflui da industrie agroalimentari (lattiero-caseari, produzione di olio di oliva). I rifiuti liquidi sono separati in tre linee distinte (Figura 25). I reflui agroalimentari vengono stoccati in un serbatoio di accumulo ed inviati principalmente alla digestione anaerobica dell'impianto principale urbano. I reflui subiscono i pretrattamenti di grigliatura e a valle il trattamento chimico-fisico di coagulazione e flocculazione. Il processo biologico è di tipo a fanghi a attivi sospesi, in configurazione di reattore completamente miscelato, e applica il processo a cicli alternati. Il reattore da 1000 m^3 , suddiviso in due linee, è stato progettato per operare fino ad HRT di 10 giorni, con un SRT di circa 30 giorni. Il sedimentatore secondario può essere by-passato e l'unità di filtrazione UF può lavorare sia in configurazione MBR di tipo side-stream, o può lavorare da unità di trattamento terziaria. L'effluente dell'ultrafiltrazione è inviato in testa al depuratore municipale.

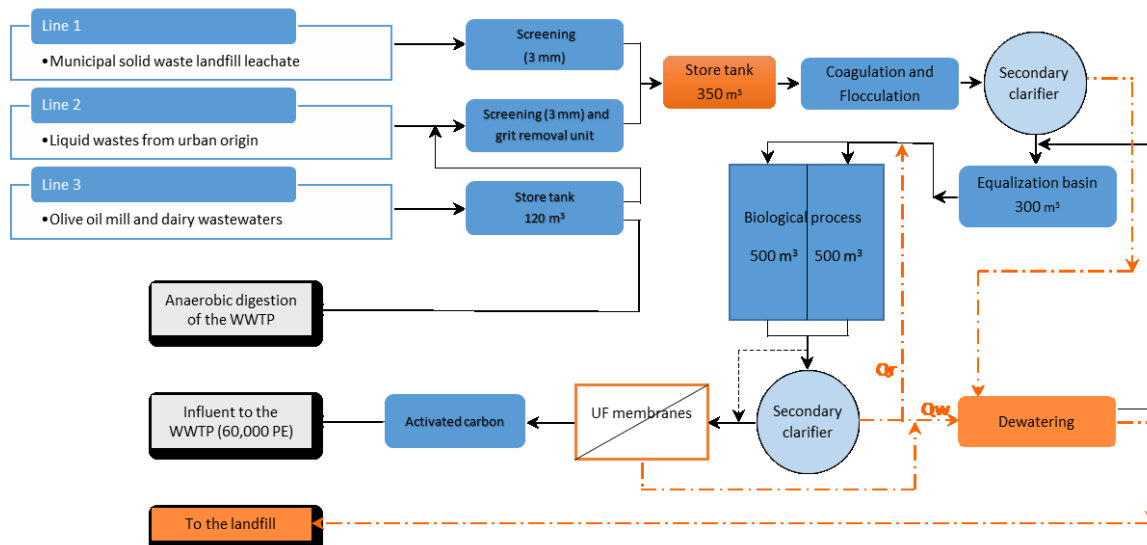


Figura 25 Schema di flusso della piattaforma trattamento rifiuti liquidi

La piattaforma è stata monitorata durante il 2014, attraverso la caratterizzazione analitica influente ed effluente, determinando i consumi energetici e la loro distribuzione nei vari reparti (linea acque, linea

fanghi, unità UF, soffianti), determinando i costi di smaltimento dei fanghi prodotti ed il costo dei reagenti utilizzati nell'intera filiera di processo.

L'impianto pilota RO è stato installato nelle vicinanze dell'unità di ultrafiltrazione (Figura 26). A corredo, sono stati installati anche i serbatoi di stoccaggio per accumulare rispettivamente il refluo ultrafiltrato da trattare, il permeato ed il concentrato prodotti (Tabella 11).

Tabella 11 Serbatoi di stoccaggio installati nella piattaforma trattamento rifiuti liquidi

Descrizione	ITEM	Volume
Serbatoio di accumulo del refluo	T-0	3 m ³
Serbatoio buffer	T-1	1 m ³
Serbatoio del permeato	T-2	5 m ³
Serbatoio del concentrato	T-3	3 m ³



Figura 26 Installazione del pilota RO_{DT} (a) e dei serbatoi di accumulo (b) nella piattaforma trattamento rifiuti liquidi di Falconara

3.5 Modellizzazione del processo RO

La piattaforma trattamento rifiuti liquidi di Falconara sversa l'effluente pretrattato mediante scarico intermedio nell'impianto di depurazione urbano principale. Al fine di avvicinarsi al concetto di scarico liquido zero e nell'ottica di poter rendere la piattaforma indipendente dall'impianto principale, è stato realizzato uno studio di possibile upgrading dell'esistente.

Alla base del progetto di upgrading, gli obiettivi perseguiti sono:

- minimizzare il rifiuto liquido da smaltire o destinare a processi avanzati successivi.
- Ottenere una qualità dell'effluente compatibile con lo scarico in corpo idrico superficiale.
- Ottenere un'acqua per scopi di riutilizzo.

Le modifiche progettuali riguardano l'aggiunta di un comparto di trattamento a membrane ad osmosi inversa organizzato su tre stadi, che tratti l'acqua reflua in uscita dalla piattaforma: tale comparto è dimensionato mediante l'utilizzo del software KMS ROPRO 8.05, disponibile gratuitamente in rete e fornito dall'azienda Koch Membrane System, produttrice di membrane. Al termine del dimensionamento viene eseguita l'analisi economico-finanziaria al fine di valutare la fattibilità economica del progetto per la realizzazione di una piattaforma ex-novo, costituita dal reparto chimico-fisico e biologico (tale e quale alla configurazione esistente) e da un nuovo comparto di filtrazione ad

osmosi inversa in triplo stadio. La sostenibilità economica viene valutata in base al tempo di ritorno dell'investimento iniziale.

3.5.1 Dimensionamento

Il progetto dell'impianto RO si basa sui dati dell'effluente della piattaforma rifiuti liquidi. Il processo è strutturato su tre livelli di filtrazione (RO1, RO2, RO3) a differenti pressioni operative. Un primo stadio RO1 a bassa pressione, un secondo stadio RO2 ad alta pressione e uno stadio di affinamento finale RO3 (Lee et al., 2011). Il primo stadio viene alimentato con una portata di 300 m³/d, il concentrato dell'RO1 è inviato all'RO2, mentre i due permeati insieme vengono trattati nello stadio RO3. Il concentrato prodotto da quest'ultimo è ricircolato in testa impianto con l'influente principale. Il rifiuto liquido da smaltire è il concentrato dello stadio RO2 (Figura 27).

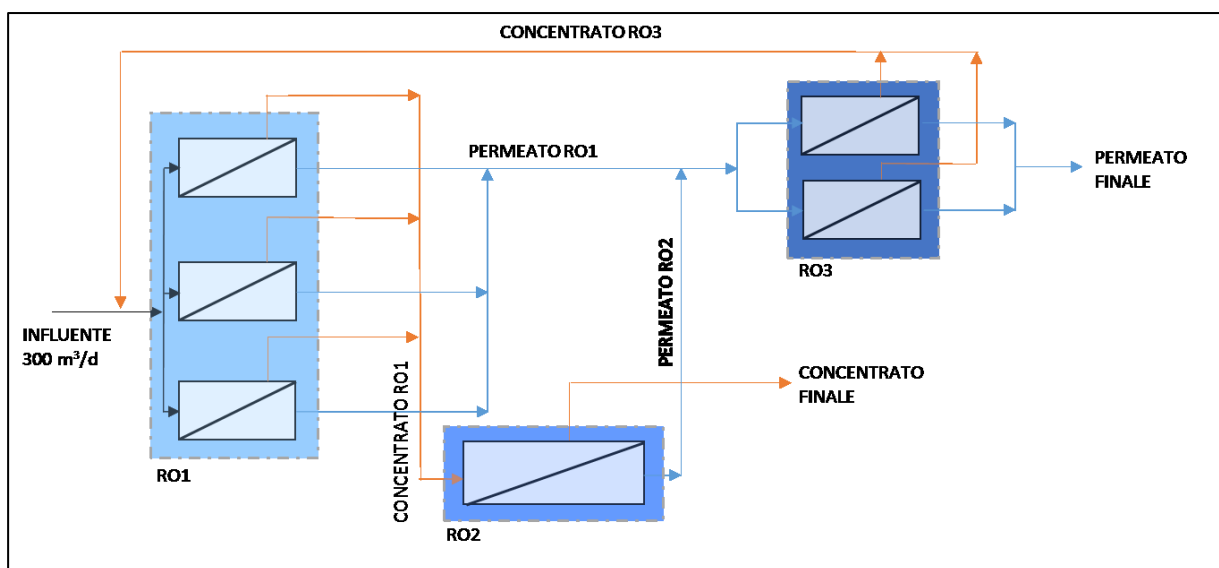


Figura 27 Schema di progetto RO in triplo stadio KMS ROPRO

Il tipo di moduli RO e il numero di membrane di progetto sono stati stabiliti tramite il modello termodinamico (KMS ROPRO), in base alle tipologie commerciali messe a disposizione dal software. Nel primo stadio, per assicurare la portata di progetto (più l'aliquota di ricircolo), sono impiegati tre vessel in parallelo ognuno dei quali è equipaggiato con 3 membrane spiral-wound in serie (modello TFC-HR-590). Il secondo stadio consiste di un unico vessel equipaggiato con 2 membrane modello 8060- HF-630. L'ultimo stadio è stato simulato utilizzando due vessel in parallelo ognuno dei quali con 3 elementi a spirale (modello 8060 TFC-ULP-630). Le singole specifiche sono riportate in Tabella 12. La percentuale di recupero nei vari passaggi è impostata pari al 75%, 65% e 87% rispettivamente per l'RO1, l'RO2 e l'RO3. Il recupero globale del sistema risulta del 90%.

La simulazione di processo è stata fatta alla temperatura di 25°C per ottenere informazioni sulle prestazioni in termini di reiezione. Una seconda simulazione è stata effettuata a 0°C per il dimensionamento delle pompe. Durante la simulazione, il pH influente viene condizionato fino a pH 6.5 mediante dosaggio di acido cloridrico (HCl), mentre il permeato viene neutralizzato attraverso dosaggio di NaOH fino a pH 7.

La modellizzazione permette di valutare le prestazioni del sistema in triplo stadio, con particolare riferimento alla qualità finale del permeato ed ai consumi dei reagenti per il condizionamento del pH. Inoltre le pressioni ottenute in output sono utilizzate per il dimensionamento delle pompe e la valutazione dei consumi energetici dell'intero sistema.

Tabella 12 Configurazione di modellizzazione degli stadi RO1, RO2 e RO3 (KMS ROPRO)

	RO1	RO2	RO3
membrane type	TFC-HR Brackish High	TFC-SW Seawater High	TFC ULP Brackish Ultra Low
membrane model	TFC 8060-HR-590	TFC 8060-SW-630	TFC 8060-ULP-630
n. vessel	3	1	2
n. membranes per tube	3	2	2
max pressure (bar)	41.4	82.7	24.1
operative pressure	17.6	53.4	8.5

3.5.2 Analisi economica finanziaria

L'analisi economico-finanziaria è basata sull'utilizzo del valore attuale netto (VAN) (Žižlavský, 2014). Si valuta l'investimento per la realizzazione di una nuova piattaforma trattamento rifiuti costituita dai reparti chimico-fisico, biologico, UF ed infine un comparto RO, per una potenzialità di 300 m³/d. Le voci che compaiono nella formula del VAN sono le seguenti:

- Costi di investimento C_0 ;
- Oneri economici di esercizio c_n (manodopera, energia, reagenti, manutenzione, smaltimento del concentrato e smaltimento fanghi);
- Recuperi economici b_n (Tariffa smaltimento rifiuti liquidi).

I costi di investimento comprendono le spese per i lavori delle opere civili, i costi relativi all'elettromeccanica, e dei dispositivi di controllo. Riguardo gli introiti (b_n), si considerano due tariffe concordate con lo scenario di mercato italiano: lo scenario 1 con una tariffa pari a 30 €/m³ e lo scenario 2 con una tariffa di 23 €/m³ (Acque del Chiampo S.p.a., 2015). Per entrambi gli scenari vengono messe a confronto diverse percentuali di recupero del sistema RO in triplo stadio: rispettivamente del 80%, 85%, 90% e 95%. I costi di gestione vengono considerati fissi per i differenti scenari di recupero.

Per il calcolo del VAN viene assunto come tasso di attualizzazione, in via cautelativa, quello praticato per finanziamenti di valore analogo a quello prevedibilmente oggetto del progetto dell'impianto ad osmosi inversa, da parte del sistema bancario, al netto dell'inflazione. Il VAN è calcolato in accordo all'equazione 43, dove n rappresenta l'anno di riferimento al quale il VAN si riferisce.

$$VAN = -C_0 + (b_n - c_n) \frac{(1 + (r - i))^n - 1}{(1 + (r - i))^n - (r - i)} \quad (46)$$

dove:

- b_n indica la sommatoria dei benefici su base annua;
- c_n è la sommatoria dei costi su base annua;
- C_0 è l'investimento iniziale.
- r è il tasso di interesse bancario;
- i è il tasso d'inflazione.

Si considera in via precauzionale un tasso di interesse (r) del 5% ed un'inflazione i del 1.5%. I costi c_n tengono in considerazione sia dei costi della piattaforma che del comparto ad Osmosi Inversa. Le voci considerate nel calcolo dei costi sono le seguenti:

1. piattaforma esistente: costo energetico, smaltimento fanghi, manodopera, reagenti;
2. comparto RO: costo energia elettrica, ricambi generici, analisi di laboratorio, chemicals utilizzati sia per la pulizia delle membrane che per il condizionamento del pH, smaltimento concentrato.

Il costo della manodopera fa riferimento ad un operaio di secondo livello operante nella piattaforma attuale con un costo annuo di 28716 €; considerando 1616 ore lavorative totali annue e 472 ore non lavorate il costo totale mensile ammonta a 2393 €. Il costo dell'energia elettrica della piattaforma

esistente fa riferimento ad una portata trattata di 170 m³/d, dato medio dell'anno 2014. I costi energetici del comparto RO derivano dalla modellizzazione via software.

3.6 Attività presso l'impianto di depurazione Tecnoparco

L'attività svolta presso Tecnoparco è mirata allo studio sulla applicabilità del processo RO specifica per il tipo di refluo individuato. In particolare la campagna sperimentale è finalizzata a stabilire le condizioni operative ottimali e le massime percentuali di recupero. Inoltre il lavoro è finalizzato a definire la frequenza di rigenerazione delle membrane in funzione delle condizioni operative ed infine determinare la qualità del permeato e del ritenuto.

Lo studio viene realizzato adottando anche in questo caso una filiera di processo RO in triplo stadio, utilizzando l'impianto pilota RO_{DT} ed un secondo impianto pilota RO_{SW} equipaggiato con una membrana di tipo spiral-wound.

Il Programma delle attività è strutturato su due livelli: Tipo A e Tipo B.

Tipo A

Le prove iniziali sono mirate alla definizione della qualità del permeato e del concentrato prodotti, in termini di macroinquinanti, salinità e metalli pesanti. Un ulteriore scopo di questa fase è stato definire il massimo recupero ottenibile dal sistema a triplo stadio di filtrazione in riferimento al refluo trattato.

Tipo B

La serie di prove successive è finalizzata alla definizione dei dati a base progetto e delle condizioni operative ottimali dell'impianto, nonché all'efficacia dei lavaggi chimici sul ripristino della membrana alle condizioni di partenza.

3.6.1 Impianto di depurazione Tecnoparco Valbasento

L'impianto di depurazione della Tecnoparco nasce come dedicato al trattamento delle acque reflue dell'area industriale, originariamente dedita alla chimica fine. Oggi effettua il pretrattamento di rifiuti liquidi pericolosi e non pericolosi (reparto TASA) e delle acque reflue o di processo delle attività industriali esistenti (reparto TRAS). La linea di trattamento acque è costituita da due filiere di processo in serie, la TASA (Trattamento Acque di Scarico Ampliamento) e la TRAS (Trattamento Acque di Scarico).

Nella linea TASA i rifiuti liquidi vengono conferiti in una vasca di equalizzazione, segue il processo di neutralizzazione e di chiariflocculazione. Il chiarificato arriva per gravità ad una vasca di bilanciamento e ripartizione. Da questa viene sollevato e a due filtri percolatori. I rifiuti liquidi pretrattati biologicamente alimentano un sedimentatore secondario. Questa prima filiera di processo costituisce il pretrattamento chimico fisico e biologico dei rifiuti liquidi. La portata trattata oscilla da 80 a 100 m³/h. La filiera TRAS è alimentata con acque denominate leggere diversamente prodotte e dai rifiuti liquidi pretrattati nel TASA. Essi convergono in un equalizzatore previa grigliatura fine, vengono inviati ad una vasca di bilanciamento-neutralizzazione, dalla quale vengono sollevati ed inviati al trattamento biologico. L'effluente biologico viene inviato a due sedimentatori secondari, il chiarificato converge allo scarico sul fiume Basento.

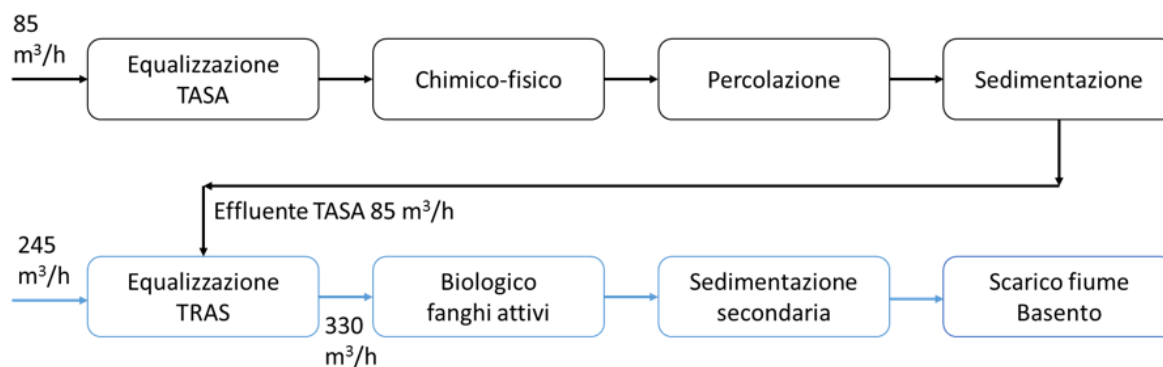


Figura 28 Schema di flusso dell'impianto Tecnoparco, filiera TASA e TRAS

In collaborazione con Tecnoparco, una fase di studio precedente alla sperimentazione RO, ha permesso di stabilire l'entità dei flussi di NBCOD e dei cloruri e la loro provenienza. Questo ha permesso di scegliere il punto più opportuno per effettuare la sperimentazione RO.

Nel dettaglio, la linea TASA ha un apporto di NBCOD di circa 100 Kg/h corrispondente ad una concentrazione di 1000 mg/l in 100 m³/h; tali valori si mantengono praticamente inalterati tra l'ingresso e l'uscita. Il rapporto NBCODs/COD aumenta da 0,34 (ingresso TASA) a 0,69 (uscita TASA) a causa della rimozione del COD biodegradabile e del COD particolato nell'impianto.

L'effluente del TASA si mescola con altri flussi (tra cui anche reflui a basso carico) per entrare al biologico TRAS con un carico di massa in NBCODs di circa 180 Kg/h ed una portata di circa 300 m³/h. L'uscita del TRAS individua una riduzione del NBCODs rispetto l'ingresso di 60-100 Kg/h, tale riduzione non si comprende se sia dovuta al refluo in uscita dal TASA o agli altri flussi.

L'analisi periodica dei cloruri è distinta in due periodi:

- Primo periodo agosto-ottobre 2015, nel quale un particolare rifiuto liquido derivante da trivellazioni veniva caricato nella linea TRAS
- Secondo periodo novembre 2015-gennaio 2016, nel quale lo stesso refluo veniva trattato a monte nel TASA.

I risultati indicano che il carico di massa dei cloruri nell'uscita TASA incide per il 46% nel primo periodo e per il 74% nel secondo periodo, in cui il 100% è riferito al carico di massa di cloruri entrante al TRAS. Ipotizzando di applicare il trattamento RO all'uscita TASA, ed una ritenzione in cloruri da parte dell'RO del 95% (ipotesi cautelativa), le concentrazioni influenti al TRAS mostrano un sensibile calo (Tabella 13). Inoltre tale rimozione deve intendersi estesa a tutti gli ioni in soluzione almeno in termini percentuali.

Tabella 13 Previsione della concentrazione di cloruri in ingresso al TRAS

	Ante	Post
	Cl (mg/L)	Cl (mg/L)
Ago - Ott	1251	711
Nov - Gen	1121	326

Risulta di successo sottoporre al trattamento RO l'effluente della linea TASA, previo indirizzo del rifiuto liquido derivante da trivellazioni alla stessa filiera sia per la riduzione della salinità dell'ordine del 74%, sia per una rimozione attesa del NBCODs del 95%.

3.6.2 Impianto pilota RO_{SW}

L'impianto pilota secondario RO_{SW} è equipaggiato una membrana di tipo spiral-wound da 4'' (CSM modello RE4040-BLN) installata in un vessel in vetroresina. La superficie filtrante utile è di 7,9 m², le specifiche tecniche sono riportate in Tabella 14.

Tabella 14 Specifiche della membrana spiral-wound del pilota RO_{SW}

Produttore	CSM
Modello	RE4040-BLN
Flusso di permeato	9,8 m ³ /d
Reiezione di sale nominale	99,2%
Area di membrana	7,9 m ²
Tipo di membrana	Thin-Film Composite
Materiale	Poliammide (PA)
Configurazione	Spiral-Wound
Temperatura max	45°C
pH range	3,0 - 11,0

La dotazione del pilota RO_{SW} comprende un microfiltro a ciclone come protezione della membrana, posizionato sulla tubazione dell'influente, e una pompa a pistoni con una portata di 700 L/h. Due sonde di conducibilità e temperatura sono posizionate rispettivamente sulle tubazioni di influente e concentrato. Infine sono installati tre misuratori di portata sulle linee del permeato, del concentrato e del ricircolo.

Tutti i segnali dei dispositivi di controllo vengono registrati in continuo dal PLC dell'impianto principale RO_{DT}. Non ci sono automatismi, la configurazione impiantistica delle valvole viene fatta nella fase iniziale di avvio e viene modificata durante la sperimentazione. Esistono dei controlli di sicurezza, che agiscono sull'accensione e lo spegnimento dell'impianto, legati al livello idrico all'interno del serbatoio dell'influente. Sia il permeato che il concentrato prodotti dal pilota RO_{SW} non vengono stoccati, ma sono destinati a scarico, invece il flusso di ricircolo è deviato nel serbatoio influente.

3.6.3 Configurazione e impostazioni di lavoro

L'impianto sperimentale è stato realizzato interamente su container scarrabile (Figura 29), tutte le utilities sono posizionate al suo interno a meno del serbatoio di accumulo del refluo da trattare (T-001) installato esternamente. La parte impiantistica di filtrazione si compone, dai due impianti RO_{DT} e RO_{SW}, inoltre:

- è presente una sezione di pretrattamento del refluo da trattare costituita da un filtro a sacco (F-001) e da due filtri a sabbia (F-011 e F-012).
- sono presenti cinque serbatoi di accumulo, necessari a stoccare il refluo di alimentazione (T-001), il permeato (T-201, T-202), il concentrato (T-301) e l'influente al pilota RO_{DT} (T-101 buffer). Ogni serbatoio è dotato di galleggianti di minima e di massima.
- L'impianto RO_{DT} lavora con entrambi i vessel equipaggiati, per una superficie filtrante totale di 15.4 m².



Figura 29 Impianto pilota RODT su container scarrabile

Attività di tipo A

Ipotizzando una filiera di trattamento applicata su scala industriale, il processo di filtrazione viene sviluppato su tre stadi di processo RO (Figura 30): un primo stadio di RO a bassa pressione (RO1), uno stadio successivo ad alta pressione (RO2), per trattare il refluo concentrato prodotto nel primo stadio, ed infine uno stadio di affinamento (RO3) per trattare i permeati prodotti nelle due fasi precedenti. I test rivolti a riprodurre i primi due stadi vengono simulati utilizzando il pilota RO_{DT} ; lo stadio di affinamento RO3 viene riprodotto usando il pilota RO_{sw} .

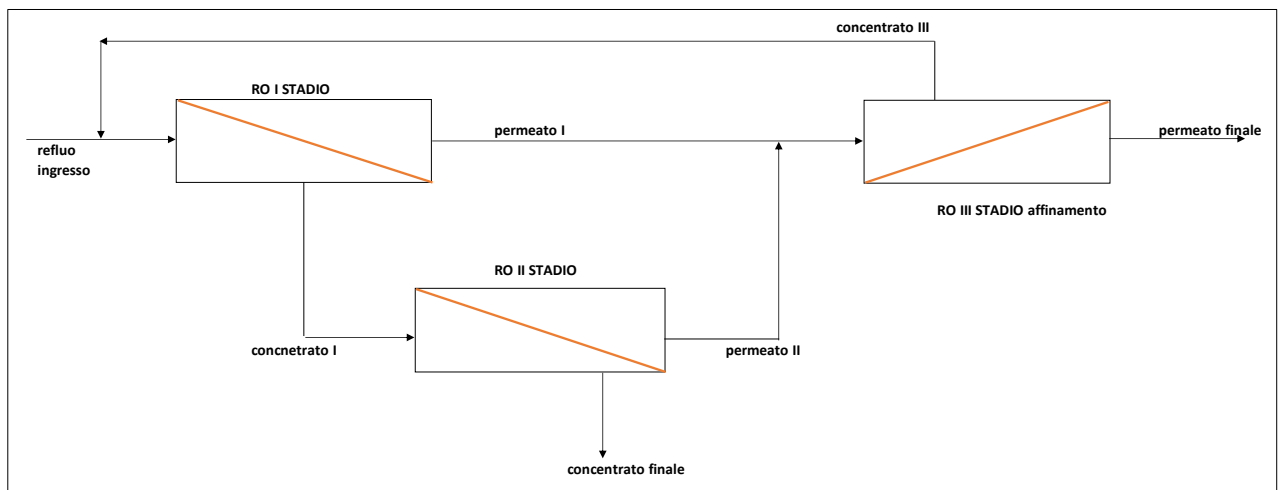


Figura 30. Schema processo su scala industriale

A livello di scala dimostrativa l'intera filiera di processo viene replicata adottando tre diverse fasi di lavoro, utilizzando i serbatoi per l'accumulo dei flussi e cambiando le condizioni operative di funzionamento del pilota RO_{DT} . Il processo osmotico viene governato imponendo una percentuale di recupero del sistema ($Re\%$), di conseguenza vengono impostate le portate di permeato (Q_p) e concentrato (Q_c) per ogni stadio RO. Le impostazioni nelle diverse fasi di lavoro vengono illustrate di seguito. Al termine di ogni singola prova viene effettuato un flussaggio con acqua e un lavaggio chimico acido e basico secondo le modalità descritte al paragrafo 3.3.3.

Prova A1 (RO1)

Questa fase di lavoro si riferisce alla produzione e all'accumulo del concentrato prodotto nel primo stadio di osmosi inversa (RO1). Il refluo da trattare viene accumulato nel Serbatoio T-001, subisce i pretrattamenti e viene caricato nel serbatoio T-101 (Figura 31). L'impianto pilota produce due flussi: il primo di permeato viene destinato allo scarico, mentre il secondo del concentrato viene accumulato nel serbatoio T-301.

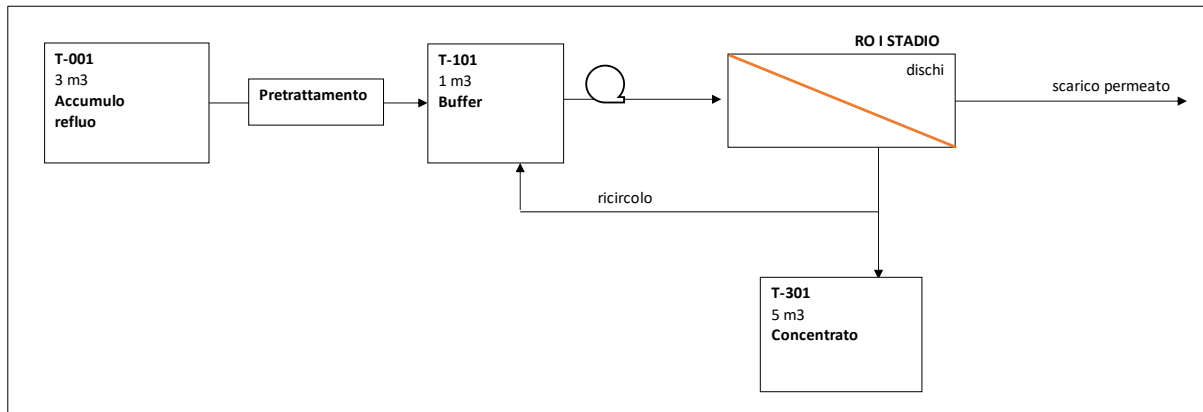


Figura 31 Schema di processo prova A1

Nella fase RO1 viene condizionato il pH del refluo influente a 6.5, dosando acido solforico (30% w/w). La portata di permeato (Q_p) è impostata sui 200 L/h, il valore del recupero invece è fissato pari al 70%. Durante lo svolgimento del test la portata del concentrato (Q_c) viene regolata manualmente per garantire il rispetto del recupero ($Re\%$) fissato in partenza. La massima pressione di esercizio invece è di 55 bar (Tabella 15).

Tabella 15 Condizioni di lavoro Prova A1

Setpoint portata di permeato	Q_p	L/h	200
Setpoint pressione massima	P_{max}	bar	55

Prova A2 (RO2)

La seconda fase coincide con la simulazione dello stadio RO2. Viene trattato il concentrato prodotto nello STEP A e accumulato nel T-301. Il processo avviene in condizioni batch, riconcentrando il refluo di alimentazione in loop sullo stesso serbatoio; il permeato prodotto invece viene accumulato nel serbatoio T-202 (Figura 32). Lo scopo della prova è quello di massimizzare il recupero e minimizzare la quantità di concentrato residuo finale da destinare ad ulteriori trattamenti. Il permeato accumulato in questa fase nel serbatoio T-202 verrà utilizzato nello STEP C successivo.

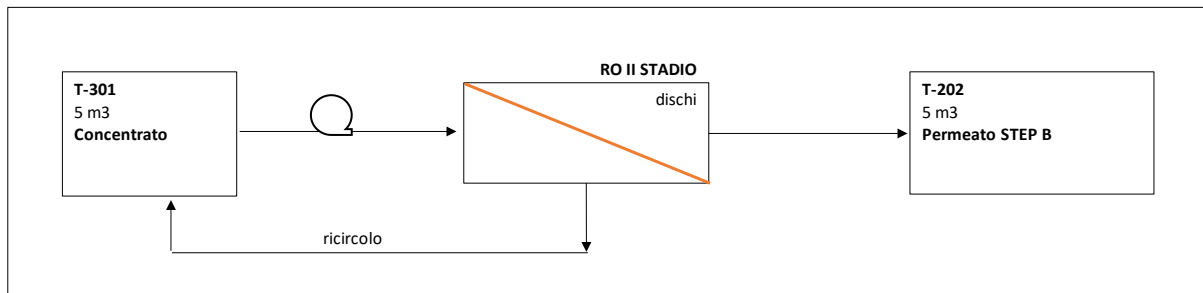


Figura 32 Schema di processo prova A2

La portata di permeato (Q_p) e la massima pressione di esercizio (P_{max}) sono rispettivamente di 100 L/h e 85 bar. Il test viene arrestato quando il sistema non è più in grado di sostenere la Q_p assegnata.

Tabella 16 Condizioni di lavoro Prova A2

Setpoint portata di permeato	Q_p	L/h	100
Setpoint pressione massima	P_{max}	bar	85

Prova A3 (RO1+RO2+RO3)

La serie di test si conclude con l'ultima fase di lavoro in cui viene simulata la filiera di processo RO in triplo stadio. I due impianti pilota lavorano contemporaneamente. Come per la fase A1 il refluo viene caricato nel serbatoio esterno T-001, subisce i pretrattamenti e viene inviato al serbatoio T-101, da cui è alimentato il pilota RO_{DT}. Il permeato è destinato al serbatoio T-201, il concentrato al serbatoio T-301 (Figura 33).

Il permeato RO2 (accumulato nel T-202) viene caricato nel serbatoio T-201 proporzionalmente alle percentuali di recupero ottenute precedentemente. La miscela dei permeati così ottenuta (permeato RO1 e permeato RO2) è inviata alla fase finale di affinamento (RO3) effettuata dal pilota RO_{SW}.

Le condizioni di lavoro dell'RO_{DT} (RO1) sono riportate in Tabella 17 con una percentuale di recupero pari al 70%.

L'impianto RO_{SW} non è dotato di automatismi per il controllo di portata di permeato e pressione, quindi viene impostata la condizione di lavoro ad inizio prova per ottenere una portata di permeato di 300 L/h alla pressione iniziale di 15 bar. La produzione di permeato è superiore rispetto alla portata influente che rifornisce il serbatoio T-201 a monte, perciò la fase RO3 è discontinua, ed è governata dai segnali dei misuratori di livello posizionati all'interno del serbatoio T-201 (Figura 33).

Tabella 17 Condizioni di lavoro del pilota RODT. Prova A3

Setpoint portata di permeato	Q_p	L/h	200
Setpoint pressione massima	P_{max}	bar	63

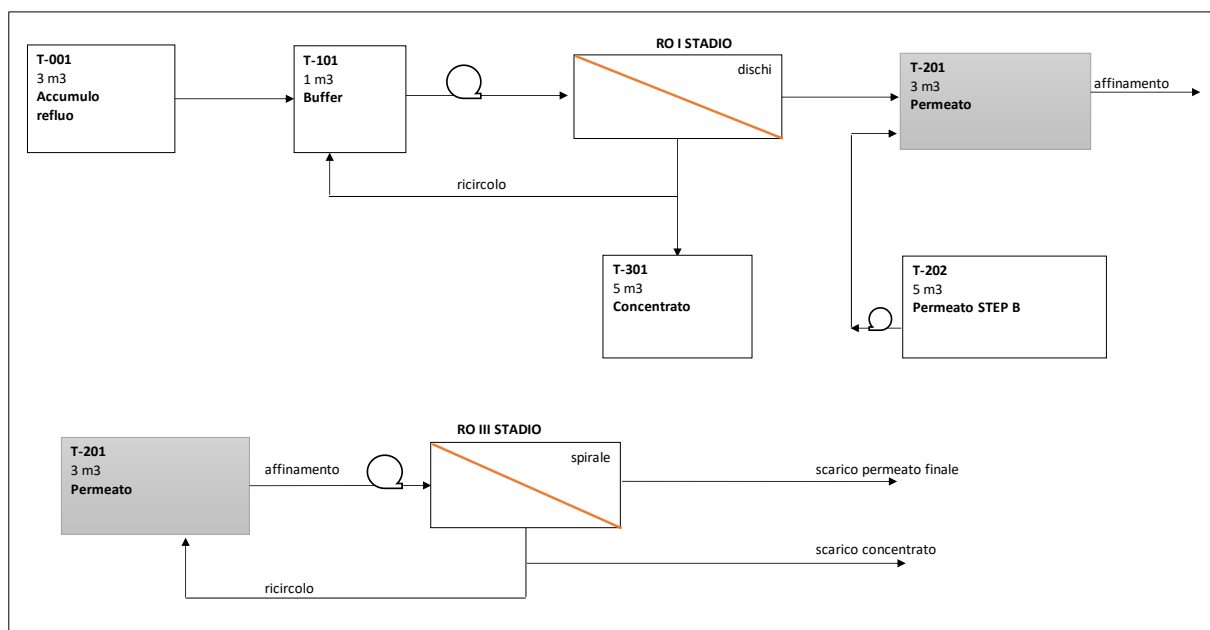


Figura 33 Schema di processo prova A3

Caratterizzazione analitica

Vengono prelevati i campioni istantanei con frequenza giornaliera del refluo da trattare, dei flussi di influente, permeato e concentrato relativi ad entrambi gli impianti RO_{DT} e RO_{SW}. La caratterizzazione analitica (APHA, 2005) viene fatta per la determinazione dei parametri classici (pH, Alcalinità, conducibilità elettrica), dei macroparametri inquinanti (COD, N-NH₄, N_{tot}, P_{tot}, TSS), degli ioni in soluzione (Cl, NO₂, NO₃, PO₄, SO₄, Na, K, Mg, Ca) e dei metalli pesanti (Al, As, Ba, B, Cd, Cr, Fe, Mn, Hg, Ni, Pb, Cu, Se, Sn, Zn).

Attività di tipo B

La seconda parte delle attività è finalizzata alla ricerca di un flusso sostenibile (L/m²/h) da applicare al primo stadio dell'RO. L'individuazione delle condizioni operative ottimali si basa sull'analisi dell'incremento di pressione. L'obiettivo è quello di garantire la continuità di processo senza la necessità di effettuare lavaggi chimici intermedi.

Per tutti i test si segue la metodologia di lavoro della prova A1 (0), viene trattato l'effluente della linea TASA variando le condizioni operative in termini di setpoint di portata del permeato (Q_p), mentre il setpoint di pressione (P_{max}) rimane fisso a 90 bar. Viene condizionato il pH dell'influente fino a 6,5 mediante dosaggio di acido solforico (70% w/w). Infine, la portata di concentrato (Q_c) è regolata proporzionalmente alla portata di permeato in modo da ottenere un recupero del 70%, sulla base della portata influente.

Lo schema riassuntivo delle prove tipo B viene riportato di seguito (Tabella 18), sono state fatte tre prove fissando il valore di flusso di permeato a 3.3, 6.5 e 9.7 L/m²/h. Prima di iniziare la serie di test di tipo B, le membrane sono state rigenerate mediante lavaggio chimico.

Tabella 18 Schema di riepilogo delle prove tipo B

Prova	Setpoint Q _p	Flusso specifico J _w
B1	50 L/h	3.3 L/m ² /h
B2	100 L/h	6.5 L/m ² /h
B3	150 L/h	9.7 L/m ² /h

Prove con acqua

Parallelamente alle prove di trattamento del refluo effluente dalla linea TASA, sono stati effettuati dei test con acqua al fine di valutare la permeabilità e il grado di sporco della membrana RO_{DT}. Il primo test con acqua viene fatto dopo la prova A3. In totale vengono effettuati 5 test, intervallati alle prove di tipo B.

Il test in questo caso si svolge incrementando il valore di Q_p rispettivamente da 50 a 100 e 150 L/h e registrando i valori di pressione.

3.7 AnMBR ottimizzazione energetica

L'ultima parte dell'attività di ricerca è svolta presso il Cranfield Water Science Institute (Cranfield University). Il lavoro riguarda l'ottimizzazione energetica per il comparto di ultrafiltrazione, nel trattamento AnMBR in configurazione UASB (upflow anaerobic sludge blanket), dedicando attenzione all'impatto del comparto a membrana UF e ai relativi parametri operativi. Lo studio, in scala semi dimostrativa, è sviluppato utilizzando un impianto pilota installato nella Pilot Hall (Cranfield University), alimentato con il refluo in ingresso all'impianto di depurazione del campus universitario. L'obiettivo principale della ricerca è prefissato sul raggiungimento di un bilancio energetico neutrale, tra il consumo, ed il recupero di energia dalla trasformazione del biogas, nell'ottica di un sistema di depurazione urbano.

Sono stati individuati quindi alcuni punti strategici all'interno della filiera di processo per il trattamento acque reflue urbane, associati alla produzione ed al consumo di energia. Come illustrato in Figura 34, la produzione deriva dalla trasformazione del metano in energia termica e successivamente in energia elettrica, le fonti di produzione coincidono con:

1. digestione anaerobica dei fanghi primari;
2. produzione di biogas dal reattore UASB;
3. recupero di metano disciolto nell'effluente dall'ultrafiltrazione.

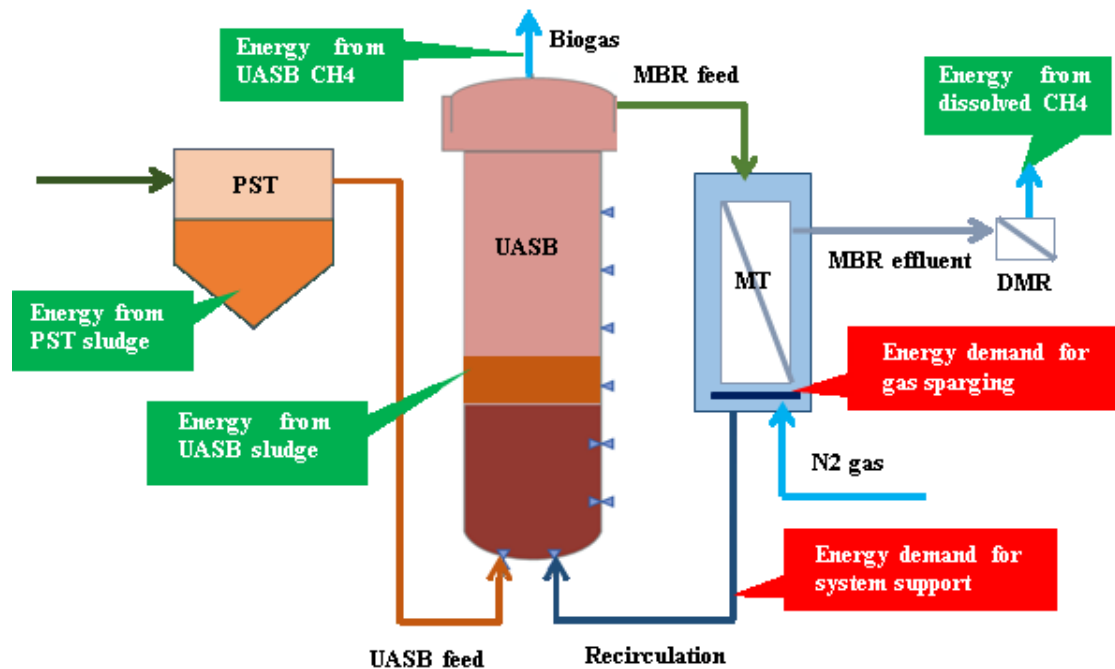


Figura 34 Schema di processo AnMBR in configurazione UASB con indicazione dei punti di produzione e di consumo energetico

Il consumo di energia è associato alla distribuzione del gas (gas sparging) per lo scuotimento e la pulizia delle membrane UF ed al consumo energetico delle pompe per l'estrazione del permeato dall'unità di ultrafiltrazione e in generale da tutti i dispositivi elettromeccanici in impianto.

3.7.1 Impianto pilota e condizioni operative

L'impianto pilota è costituito da un reattore di 42.5 L (Granular-UASB) con biomassa di tipo granulare. L'influenza subisce la sedimentazione primaria e viene accumulato in una vasca di equalizzazione da 20 L, da cui alimenta il reattore principale. La testa del reattore è dotata di un separatore lamellare, l'effluente dal UASB è inviato a gravità verso la vasca della membrana UF, invece il biogas viene convogliato ad un misuratore di portata e deviato all'esterno. Il dispositivo di filtrazione è un modulo a fibre cave (ZW-10 Zenon, GE), la membrana è realizzata in PVDF, con la porosità di 0.04 μm e una

superficie utile di 0.93 m². Il modulo è attrezzato con una tubazione dedicata allo spargimento dell'aria. Il modulo UF viene serrato alla vasca della membrana mediante una flangia di collegamento. Il comparto così strutturato permette solamente la fuoriuscita del N₂ gas, ed impedisce all'ossigeno di penetrare in vasca, così da mantenere le condizioni anaerobiche.

La matrice della vasca a membrana viene ricircolata nel reattore UASB. La velocità di flusso ascensionale (v_{up}) è stata mantenuta pari a di 0.8 m/h (Nelson et al., 2004).

L'azione di cross flow sulla superficie della membrana avviene tramite lo spargimento di bolle di azoto gas. Il flusso di N₂ specifico riferito alla superficie di membrana viene indicato come SGDM (Specific Gas Demand m³/m²/h), il gas viene prodotto da un generatore di azoto con una portata massima di 2.5 m³/h.

Il permeato viene estratto da una pompa peristaltica e la pressione transmembrana (TMP) è registrata in continuo dai misuratori online.

Durante i 140 giorni di sperimentazione, si procede all'estrazione del fango (misto alla biomassa) dal reattore UASB, quando la coperta raggiunge il livello massimo di 135 cm (corrispondenza del separatore lamellare), riportando il volume di fango a quello iniziale di 10 L.

3.7.2 Campionamenti e monitoraggio

Il controllo di processo avviene mediante presa campioni e caratterizzazione analitica in accordo con gli standard methods (APHA, AWWA, WEF, 2005), rispettivamente sull'influenza post sedimentazione, sull'effluente dal reattore, sulla vasca della membrana e sul flusso del permeato. Il CODs viene misurato a seguito di filtrazione a 1.2 µm. Viene determinata la distribuzione granulometrica attraverso un analizzatore laser di particelle (Mastersizer 3000, Malvern Instruments Ltd, Malvern, UK). Infine, le concentrazioni di proteine e carboidrati sono misurate tramite il metodo modificato di Lowry (Frolund et al., 1995) e il metodo Dubois (1956) con Albumina da siero di bovino (BSA) e glucosio come riferimento standard, rispettivamente.

3.7.3 Modellizzazione energetica

Il consumo di energia del reparto MBR è associato in maggior parte al gas sparging e all'estrazione del permeato. Poiché nella configurazione submerged MBR, il ΔP è dato dal battente idraulico sopra la testa delle membrane più il contributo della pompa, la TMP si assesta generalmente su valori bassi, il suo contributo è assunto trascurabile, per cui per i consumi energetici si considera solamente la voce associata alla produzione del gas sparging, in accordo con l'equazione:

$$P_w = \frac{wRT_1}{29.7ne} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{0.283} - 1 \right]$$

Dove P_w è la potenza richiesta (kW), w è la massa del flusso di gas (kg/s), P_1 è la pressione in ingresso (atm), P_2 è la pressione in uscita (atm), T_1 è la temperatura in ingresso (°K), $n = (k-1)$ dove $k=1.4$ per azoto gas, infine e è l'efficienza del compressore (0.7-0.9).

Le assunzioni per il calcolo del recupero di energia, dopo la trasformazione del biogas, sono riassunte in Tabella 19.

Tabella 19 Parametri per il calcolo della produzione di energia dalla trasformazione di CH₄

Substrato	Localione		u.m.	
Fango primario	Digestione anaerobica	VS/TS		0.8
		VS trasformato	%	55
		Produzione di biogas	m ³ biogas·kg ⁻¹ VS trasformato	1.1
UASB	Reattore	Produzione CH ₄	L·d ⁻¹	4.6
	CH ₄ disciolto	Solubilità CH ₄ in acqua alla pressione parziale del 76% a 20°C*	g·m ⁻³	19
		Dissolved CH ₄ recovery**	%	72
Produzione energia	Cogenerazione	Produzione da CH ₄	kWh·m ⁻³ CH ₄	10
		Efficienza	%	40

3.7.4 Determinazione del flusso critico

La membrana ad ultrafiltrazione deve lavorare ad un flusso specifico (L/m²/h) sostenibile, ossia al di sotto di un valore critico, tale da garantire la filtrazione senza necessità di lavaggi intermedi. La determinazione del flusso critico è stata effettuata mediante la procedura “flux step method” (Le Clech et al., 2003), attraverso incrementi di flusso di permeato (Jw) consecutivi di 3 L/m²/h, per un tempo di 10 minuti (Figura 35). Per ogni step, si determina la pressione TMP media (Pm) e la velocità di sporcamento, o fouling rate (dP/dt) (Figura 35). I test di flusso critico sono stati fatti all’interno della vasca della membrana, immersa nella matrice effluente dal UASB. Durante le prove di flusso critico il permeato viene ricircolato all’interno della vasca della membrana.

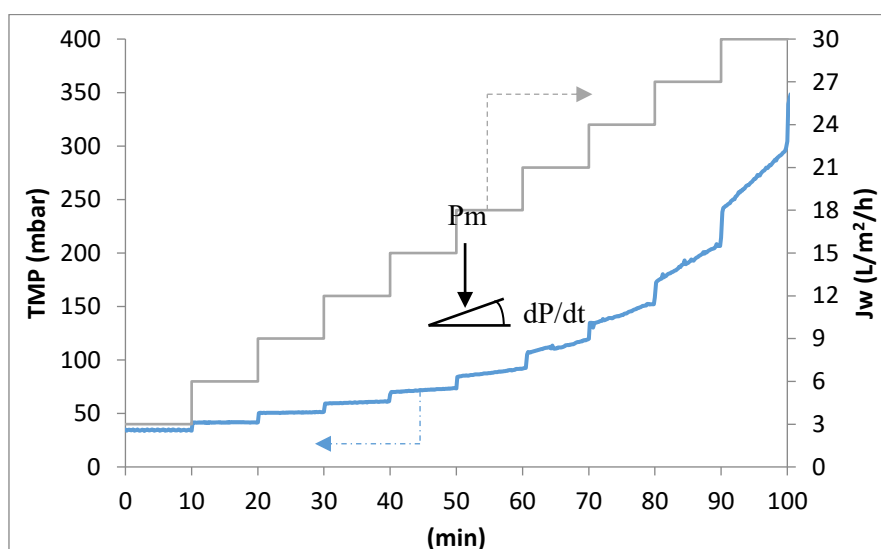


Figura 35 Determinazione del flusso critico col metodo flux step

3.7.5 Test a breve termine

Lo studio dei parametri operativi nel processo di ultrafiltrazione coinvolge in primo luogo le condizioni idrodinamiche di flusso (L/m²/h), l’entità del gas sparging (m³/m²/h) fornito alla membrana e i relativi tempi on/off di entrambi i parametri.

Il lavoro viene affrontato eseguendo test a breve termine da 24 ore, per ogni serie di test si studia una variabile singolarmente, determinando il suo impatto sul processo.

I test vengono suddivisi in due categorie: *continuous filtration* e *intermittent filtration* (Tabella 20), nel primo caso la filtrazione è costante, nel secondo invece viene introdotta la fase di relaxation.

Le variabili di processo (Tabella 20) sono: la domanda specifica di gas (SGDm) variabile tra 0.1 e 2 m³/m²/h, i tempi di accensione del gas sparging (on time, off time) e la relativa frequenza, la durata e la frequenza della fase di filtrazione e relaxation (on time, off time).

Il sistema di controllo del reparto UF non consente di mantenere costante la portata di permeato al variare della TMP, di conseguenza il flusso di permeato J_w decresce all'aumentare della TMP. I test sulle 24 ore sono stati interrotti al raggiungimento della TMP massima di 250 mbar, a cui corrisponde una variazione del flusso di permeato del 4%, rispetto al valore iniziale.

Ogni test è intervallato ad una rigenerazione chimica della membrana. Il protocollo di lavaggio prevede l'immersione in una soluzione di ipoclorito di sodio 500 mg/L per 4 ore, unito al flussaggio e controflussaggio. A seguito del lavaggio viene effettuato un test di permeabilità con acqua, assicurandosi un recupero maggiore del 99% rispetto al dato precedente.

Tabella 20 Riepilogo delle tipologie di prove di UF e delle variabili studiate

Continuous filtration		Intermittent filtration	
Variabile studiata	Valori	Variabile studiata	Valori
SGDm (m ³ m ⁻² h ⁻¹)	0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0	Durata relaxation (s)	10,15,30,60
Gas sparging off time (s)	10, 3, 60, 90	Frequenza relaxation	1min/9min
Gas sparging on time (s)	10, 30, 60, 90, 190		
Frequenza di gas sparging	10s/90s, 30s/270s, 1min/9min		

3.8 Bibliografia

- Acque del Chiampo S.p.a., 2015. Liquid waste disposal fees.
- APHA, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st Edition, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC.
- Kim, S., Hoek, E.M.V., 2005. Modeling concentration polarization in reverse osmosis processes. *Desalination* 186, 111–128. doi:10.1016/j.desal.2005.05.017
- Le Clech, P., Jefferson, B., Chang, I.S., Judd, S.J., 2003. Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor. *J. Memb. Sci.* 227, 81–93. doi:10.1016/j.memsci.2003.07.021
- Lee, K.P., Arnot, T.C., Mattia, D., 2011. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination—Development to date and future potential. *J. Memb. Sci.* 370, 1–22. doi:10.1016/j.memsci.2010.12.036
- Nelson, K.L., Cisneros, B.J., Tchobanoglous, G., Darby, J.L., 2004. Sludge accumulation, characteristics, and pathogen inactivation in four primary waste stabilization ponds in central Mexico. *Water Res.* 38, 111–127. doi:10.1016/j.watres.2003.09.013
- Sassi, K.M., Mujtaba, I.M., 2012. Effective design of reverse osmosis based desalination process considering wide range of salinity and seawater temperature. *Desalination* 306, 8–16. doi:10.1016/j.desal.2012.08.007
- Soltanieh, M., Gill, W.N., 1981. Review of reverse osmosis membranes and transport models. *Chem. Eng. Commun.* 12, 279–363. doi:10.1080/00986448108910843
- Tiraferri, A., Yip, N.Y., Straub, A.P., Romero-Vargas Castrillon, S., Elimelech, M., 2013. A method for the simultaneous determination of transport and structural parameters of forward osmosis membranes. *J. Memb. Sci.* 444, 523–538. doi:10.1016/j.memsci.2013.05.023
- Žižlavský, O., 2014. Net Present Value Approach: Method for Economic Assessment of Innovation Projects. *Procedia - Soc. Behav. Sci.* 156, 506–512. doi:10.1016/j.sbspro.2014.11.230

4 Risultati sperimentali

4.1 Risultati test FO

4.1.1 Prove preliminari

I risultati della prima prova di conducibilità per le soluzioni di NaCl sono riportati in Figura 36. Ogni serie di punti si riferisce ad una concentrazione di sale da 25 a 100 g/L, la pendenza delle rette di interpolazione corrisponde al coefficiente di correzione della temperatura (m_c).

Il coefficiente di correzione della conducibilità elettrica con la temperatura varia al variare della concentrazione. All'aumentare della concentrazione di NaCl aumenta la pendenza della retta di interpolazione, per ogni singola serie. Anche la soluzione 0 g/L, che si riferisce al campione di acqua distillata usata come matrice solvente, presenta lo stesso andamento di conducibilità crescente con la temperatura, dovuto alle proprietà elettriche della molecola d'acqua.

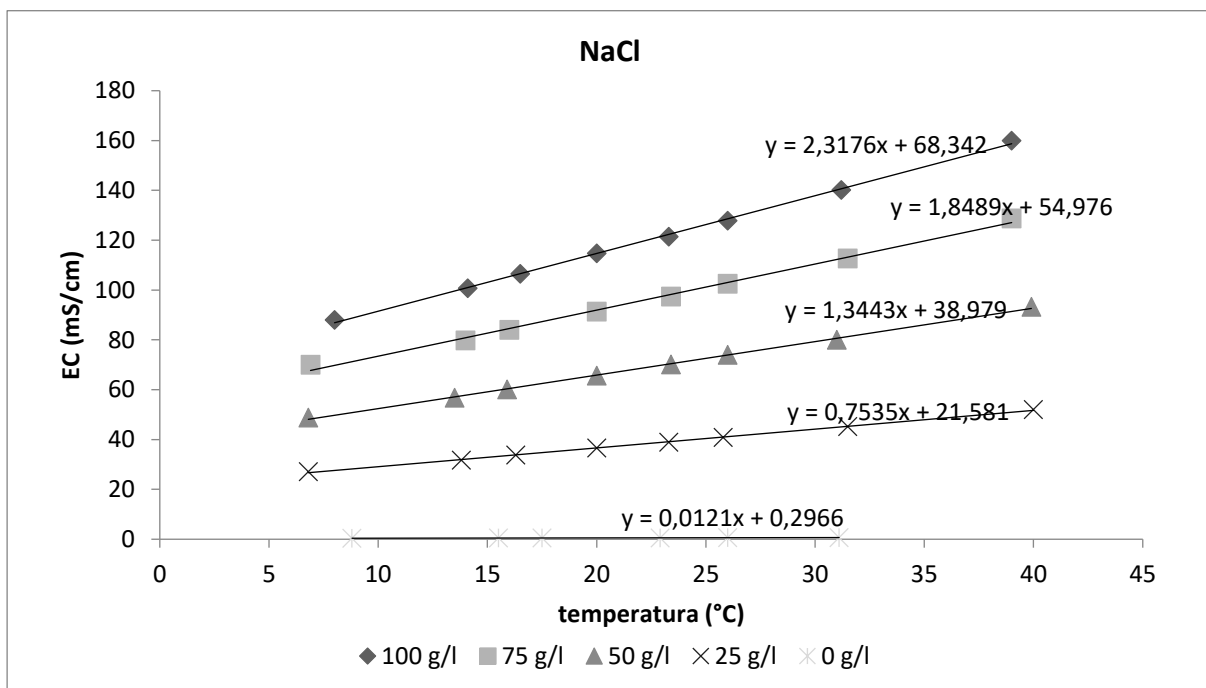


Figura 36 Prove di conducibilità su campioni di soluzioni NaCl (25, 50, 75, 100 g/L)

I test di conducibilità sono replicati in triplice copia. I coefficienti di correzione della conducibilità m_c , la media e la deviazione standard relativi ad ogni set di prove sono riportati in Tabella 21.

Tabella 21 Risultati dei test di conducibilità in triplice copia

Conc. NaCl	campione 1	campione 2	campione 3	media	dev.st.
g/L	mS/cm/°C	mS/cm/°C	mS/cm/°C	mS/cm/°C	mS/cm/°C
100	2.35	2.32	2.37	2.35	0.028
75	1.89	1.85	1.92	1.89	0.035
50	1.37	1.34	1.39	1.37	0.024
25	0.77	0.75	0.79	0.77	0.020
0	0.01	0.01	0.01	0.01	0.000

Riportando i risultati di correzione medi in un grafico è possibile determinare il coefficiente di correzione della temperatura per qualsiasi valore di concentrazione NaCl (Figura 37).

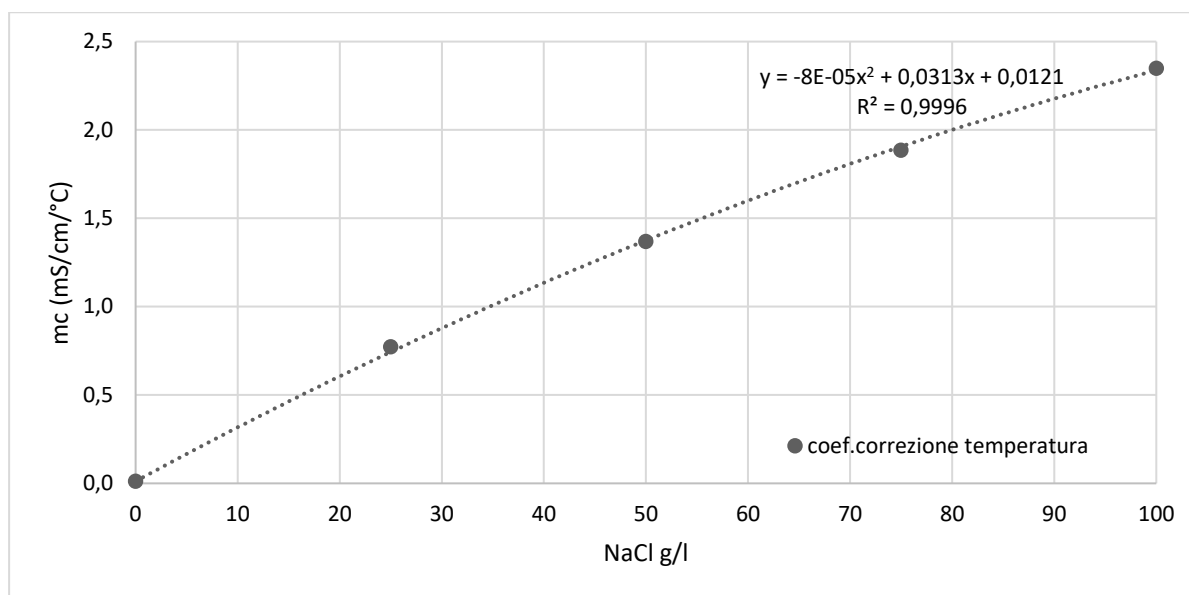


Figura 37 Correlazione tra il coef. di correzione con la temperatura e concentrazione NaCl

Utilizzando gli stessi dati sperimentali e le equazioni di interpolazione vengono determinati i valori di conducibilità corrispondenti a valori di temperatura di riferimento (10, 15, 20, 25, 30°C). Dal panel di valori ottenuti (Tabella 22) si ricavano curve di relazione conducibilità-concentrazione a temperatura costante. È possibile ottenere curve di questo tipo per qualunque valore di temperatura, all'interno del range analizzato (10 – 40°C).

Tabella 22 Calcolo della conducibilità a temperature fisse (10, 15, 20, 25, 30°C)

Temperatura (°C)	10	15	20	25	30
Conc. NaCl	cond.	cond.	cond.	cond.	cond.
g/l	mS/cm	mS/cm	mS/cm	mS/cm	mS/cm
100	91	103	114	126	138
75	73	82	92	101	110
50	52	59	66	73	79
25	29	33	37	40	44
0	0.4	0.5	0.5	0.6	0.7

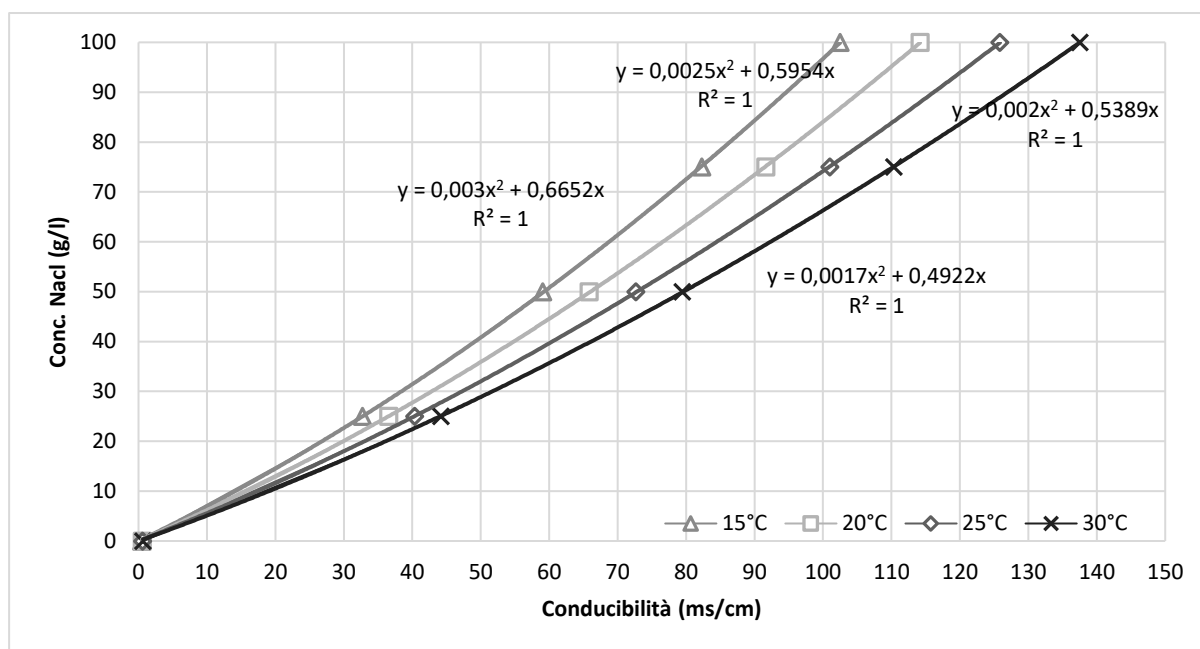


Figura 38 Correlazione tra conducibilità e concentrazione NaCl a temperature differenti

Le prove preliminari permettono di ottenere le procedure di normalizzazione della conducibilità elettrica a 20°C e determinare la concentrazione di una soluzione di NaCl, partendo dal valore di EC e di temperatura. In questo caso le operazioni da seguire sono le seguenti:

1. Si effettua la misura sul campione di soluzione NaCl, registrando EC e temperatura in campo.
2. Determinare l'equazione di correlazione conducibilità-concentrazione (Figura 38) alla temperatura registrata per quel determinato campione.
3. Dalla conducibilità si ottiene il valore di concentrazione NaCl corrispondente, alla temperatura di processo.
4. Dalla concentrazione NaCl ottenuta si ricava il coefficiente di correzione relativo (Figura 37).
5. Si calcola la conducibilità EC di riferimento a 20°C.
6. Si calcola la pressione osmotica (π) relativa a concentrazione NaCl e temperatura di processo.

4.1.2 Trattamento del surnatante anaerobico

Le prove di osmosi diretta sul surnatante anaerobico sono fatte con lo scopo di valutare preliminarmente le prestazioni del trattamento e la capacità di concentrazione della matrice influente con il sistema in dotazione. La caratterizzazione chimico fisica del surnatante anaerobico prima del condizionamento con acido solforico è riportata in Tabella 23.

Tabella 23 Caratterizzazione analitica del surnatante da digestione anaerobica

	EC	pH	COD	CODs	TKN	Alk	N-NH ₄	Cl	P-PO ₄	SO ₄	Na	K	Mg	Ca
	mS/cm		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
media	5.8	8.0	292	139	514	3445	464	580	6.1	41	403	171	78	387
Dev.st.	0.5	0.0	38.6	6.7	8.6	1685	57	65	1.6	13	81	94	26	311

Il surnatante è caratterizzato da un elevato carico ammoniacale (464 mgN/L) e da una concentrazione di COD solubile di 139 mg/L. La matrice particolata viene rimossa nei pretrattamenti di microfiltrazione ed ultrafiltrazione dell'impianto pilota FO, quindi, per le valutazioni prestazionali e per bilanci di massa si considera esclusivamente la parte solubile. Nello specifico, viene rivolta particolare attenzione a tre parametri: l'ammoniaca, il COD ed il sale NaCl, per ognuno dei quali viene calcolato il rispettivo flusso di soluto attraverso la membrana, diretto (J_s' per N-NH₄ e COD) e inverso (J_s per l'NaCl). Il condizionamento del pH mediante acido solforico viene effettuato nel serbatoio dell'Influente (S1),

rispettivamente ai valori di 4, 5, 6 ed 8. Quando la matrice condizionata entra a contatto con le membrane e con la DS subisce un effetto tampone dovuto allo scambio di soluto all'interfaccia, per cui il valore di pH della feed solution (FS) risulta maggiore.

Viene presentata la discussione dettagliata della prima prova con il surnatante condizionato a pH 4, da considerarsi rappresentativa di tutti gli altri test. Le condizioni di prova sono mantenute costanti a meno del dosaggio di acido solforico.

È stato trattato un volume di surnatante di 45 litri. La caratterizzazione della matrice influente dopo il dosaggio di acido è riportata nella tabella seguente.

Tabella 24 Caratterizzazione del surnatante anaerobico dopo il condizionamento con acido solforico

EC	pH	CODs	TKNs	Alk	N-NH ₄	Cl	P-PO ₄	SO ₄	Na	K	Mg	Ca
mS/cm		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
5.93	4.02	156	549	250	415	496	42	2803	338	97	66	312

A seguito del condizionamento con acido solforico il surnatante subisce un lieve incremento di CODs imputabile a fenomeni di idrolisi del COD particolato. La stessa cosa avviene per il TKN, l'azoto particolato legato al COD viene rilasciato in forma solubile, ma non si assiste ad un aumento della parte ammoniacale. Aumenta la concentrazione di solfati, legata all'acido utilizzato, seguita parallelamente dalla diminuzione dell'alcalinità.

Nonostante il pH del refluo di alimentazione sia stato condizionato fino al valore di 4, lo scambio di solvente all'interfaccia della membrana tra DS ed FS, fa sì che il pH del concentrato FO si mantiene sul valore medio di 6, mentre il valore medio del pH nella DS ha assunto un valore pari a 7.9. La temperatura della DS è di $23.8 \pm 0.7^\circ\text{C}$, mentre la temperatura della FS, in costante ricircolo all'interno del proprio circuito idraulico è maggiore, pari a $34.3 \pm 1.0^\circ\text{C}$

Dal lato draw solution la concentrazione iniziale di NaCl è pari 15.5 g/L, a cui corrisponde la pressione osmotica di 13.1 bar alla temperatura di processo. Il grafico in Figura 39 riporta l'andamento del flusso di permeato J_w nel tempo, insieme alla forza motrice di processo, ossia la somma della pressione esterna (ΔP) e della differenza di pressione osmotica di bulk ($\Delta\pi$).

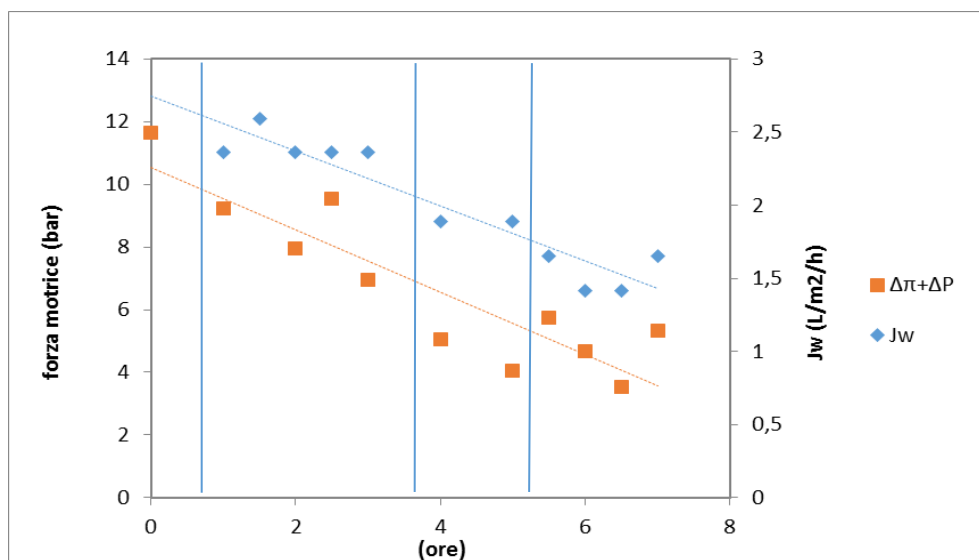


Figura 39 Flusso di permeato (J_w) e della forza motrice. Prova pH4

Dal grafico si assiste ad una costante diminuzione del flusso di permeato J_w , dovuto al trasferimento di massa proprio del processo. La diminuzione del flusso è causata dalla diminuzione della forza motrice ($\Delta P + \Delta\pi$). L'effetto duplice è dovuto sia alla riconcentrazione della FS, sia alla diluizione della DS. Per evitare di interrompere il processo ed annullare il trasferimento, viene attivato l'impianto RO per ripristinare la DS. In questo modo il processo non viene arrestato, tuttavia, il flusso J_w è in costante

diminuzione per tutta la durata di prova. Le accensioni dell'RO sono segnalate nel grafico in Figura 39 dalle linee verticali. Ad ogni accensione vengono estratti 10 litri di permeato RO.

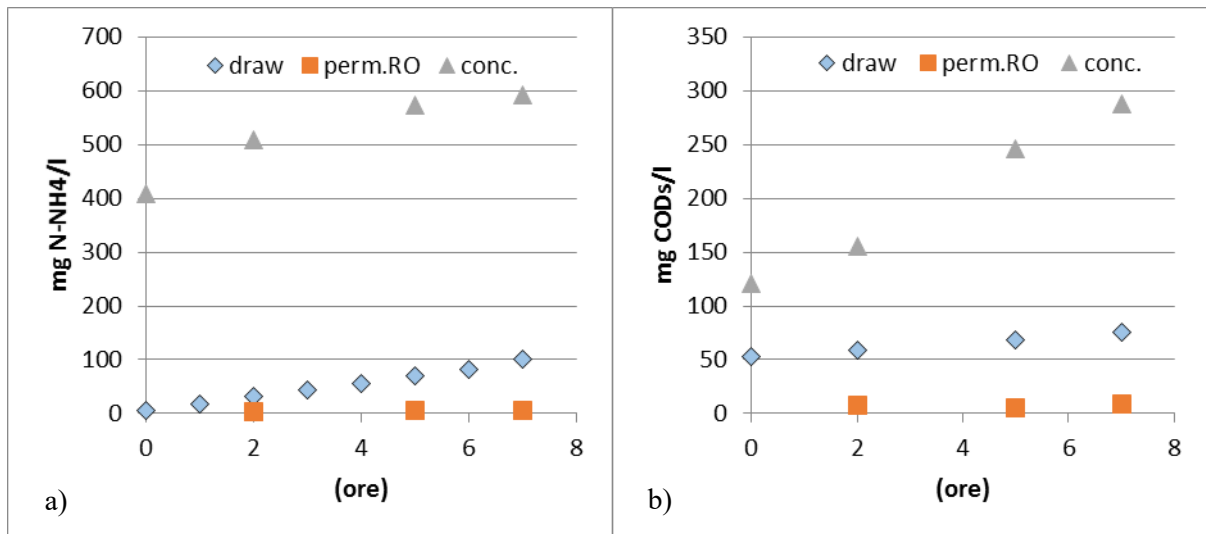


Figura 40 Concentrazioni di ammoniaca (a) e COD (b) nei flussi di FS, DS e permeato RO

Durante la prova si assiste ad una effettiva riconcentrazione della FS, infatti le relative concentrazioni di COD e N-NH_4 (Figura 40a e b) aumentano nel tempo. Sulla base di questi dati si calcola il trasferimento diretto di inquinante. Per la prova in esame, i flussi di COD e ammoniaca sono rispettivamente di $149.8 \text{ mgCOD m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (J'_{COD}) e di $475.2 \text{ mgN-NH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ($J'_{\text{N-NH}_4}$). Allo stesso tempo si assiste al fenomeno del trasferimento inverso di sale (J_s) dalla draw solution verso la feed solution.

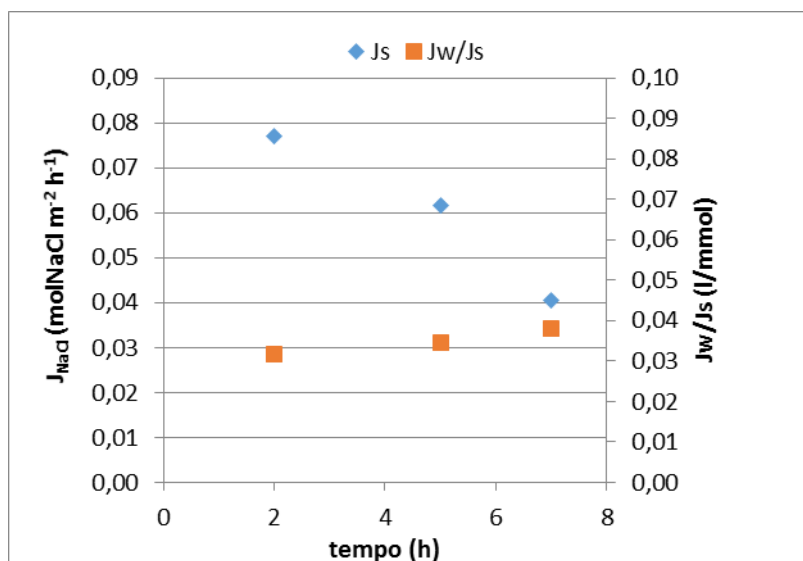


Figura 41 Flusso inverso di sale J_s e rapporto J_w/J_s

Il dati relativi al trasporto di sale inverso (J_s) sono riportati in Figura 41. Il trend di J_s è in diminuzione durante la prova, infatti esso è proporzionale al gradiente di concentrazione di soluto tra i due lati di membrana sia al flusso di permeato (J_w). Entrambi i flussi di massa J_s e J_w sono in diminuzione, ma il loro rapporto (J_w/J_s) risulta in un lieve aumento, da 0.032 a 0.038 L/mmol, questo può essere indice di come a J_w più bassi (circa $1.5 \text{ L/m}^2/\text{h}$ rispetto il valore iniziale di 2.5) l'incidenza del trasporto di sale inverso sia minore, in altre parole il tasso di decremento di J_s risulta maggiore di quello di J_w . Il valore medio di J_s è stato di $0.06 \text{ mol/m}^2/\text{h}$.

Si riporta il bilancio idraulico del test in esame:

Tabella 25 Bilancio idraulico della prova surnatante pH 4

Volume	ITEM		u.m.
Ingresso	$V_{FS\ IN}$	45.0	litri
Uscita	V_{OUT}	30.45	litri
Volume del concentrato FO spillato	V_{spill}	0.45	litri
Volume del permeato RO	$V_{perm\ RO}$	30.00	litri
Volume interno	$V_{CONC\ FS}$	15.00	litri
Δ volume draw (iniziale - finale)	ΔV_{DS}	0.50	litri
Ingresso-Vol. interno+ Δ Vol. draw-Uscita	scarto	0.05	litri
errore		0.1	%

Nel bilancio idraulico sono considerano anche: la variazione in volume della DS, tra inizio e fine prova e il volume prelevato dal circuito idraulico della FS per i campionamenti. Il volume di refluo trattato di 45 litri, a seguito del condizionamento del pH, corrisponde al volume caricato all'interno del circuito FS nelle 7 ore di prova, a valle della sezione di pretrattametno. In riferimento al volume trattato, il recupero (Re%) è pari al 66.7%, quantificato come acqua recuperata dalla DS, ripristinata al volume di partenza.

Viene riportato il bilancio di massa dei macroinquinanti per la prova in esame, relativo a COD, ammoniaca e TKN, specificando la ripartizione percentuale della massa trattata rispettivamente nella DS residua, nella FS finale residua e nel permeato prodotto dal pilota RO, riferiti alla massa in ingresso con la matrice trattata.

Tabella 26 Bilancio di massa in COD, ammoniaca e TKN. Prova surnatante pH 4

		COD	N-NH4	TKN
Matrice trattata	%	100	100	100
DS residua	%	23.0	36.8	34.9
FS concentrata residua	%	62.5	48.7	47.1
Permeato RO	%	3.2	0.9	3.2
errore	%	11.2	13.6	14.8

Le percentuali di errore ottenute nei bilanci di massa dei macroinquinanti sono dello stesso ordine di grandezza della incertezza della misura analitica, soprattutto per quanto riguarda il COD, ma è anche causato dalla piccola entità dei volumi in gioco. I valori di flusso diretto dei macroinquinanti attraverso la membrana possono risentire dell'incertezza legata a questo errore; in ogni caso i dati rimangono indicativi sulle capacità di reiezione della membrana nei confronti di un dato inquinante, sull'andamento e sulle prestazioni raggiungibili dal sistema. Non si esclude che una aliquota dell'errore, riscontrata nel bilancio di massa, possa essere imputabile a fenomeni di adesione superficiale sulla membrana stessa, soprattutto riguardo ai composti di natura organica.

Il bilancio di materia relativo al NaCl viene fatto distintamente, in questo caso la massa totale è data dalla somma di quella contenuta nella DS e quella contenuta nel surnatante trattato. I risultati del bilancio NaCl è riportato in Tabella 27.

La ripartizione del quantitativo di sale in ingresso all'impianto è dovuta in maggior parte dalla DS, infatti il 96.6% del carico di massa totale iniziale è concentrato in essa. A fine prova invece la massa di sale contenuta nella draw solution è ridotta al 91.2% del totale. Il bilancio in sale risulta più affidabile rispetto ai precedenti poiché è affetto da un errore limitato del 2.3%. La perdita di sale dovuta al trasporto di massa inverso (trasferita verso la feed solution) è del 5%, mentre la perdita dovuta al ripristino della DS mediante RO è quantificata allo 0.4%.

Tabella 27 Bilancio di massa in sale NaCl. Prova pH 4

Comparto	Iniziale			Finale				errore
	DS	FS	Tot	DS	FS	Perm RO	tot	
g NaCl	1075.7	37.5	1113.2	991.1	91.8	4.3	1087.2	
%	96.6	3.4	100	91	8.4	0.4	100	2.3

Il permeato RO è caratterizzato da valori di 5.3 mgN-NH₄/L, 7.6 mgCOD/L, 27.0 mgTKN/L 142.5 mgNaCl/L. I fattori di reiezione dell'impianto RO, calcolati sulle concentrazioni del permeato e della DS, risultano in media dell'89% per il COD e del 91.4% per l'N-NH₄, mentre la reiezione del sale NaCl è del 99%.

Per la valutazione del sistema combinato FO-RO, il bilancio considera le voci della matrice trattata, la matrice residua concentrata, ed il permeato ottenuto dall'RO. Le efficienze di rimozione totali sono di: E%_{COD} = 95.2%, E%_{N-NH₄} = 98.7%, E%_{TKN} = 95.1%.

Nella tabella successiva vengono riassunti i dati medi relative alle prove effettuate con il surnatante da digestione anaerobica.

Tabella 28 Condizioni di prova nei test con il surnatante anaerobico

	u.m.	pH 4	pH 5	pH 6	pH 8
pH FS		6.1 ± 0.2	7.1 ± 0.2	7.2 ± 0.2	8.2 ± 0.1
pH DS		7.90 ± 0.1	7.9 ± 0.2	7.8 ± 0.5	8.2 ± 0.1
Volume surnatante trattato	L	45.0	42.5	44.0	41.6
NaCl DS iniziale	g/L	15.5	15.5	15.6	12.0
Temperatura DS	°C	23.8 ± 0.7	24.9 ± 1.0	23.9 ± 1.3	24.7 ± 0.9
Temperatura FS	°C	34.3 ± 1.0	26.8 ± 1.3	33.8 ± 2.5	27.0 ± 2.0
Jw medio	l/m ² /h	2.0	1.9	1.9	1.8
J's COD medio	mgCOD/m ² /h	149.8		250.2	108.1
J's N-NH ₄ medio	mgN-NH ₄ /m ² /h	475.2	500.7	571.8	544.0
Js NaCl medio	molNaCl/m ² /h	0.06	0.07	0.05	0.06
Perdita NaCl da trasferimento inverso	%	5%	10.1%	2.6%	6.20%
Perdita NaCl da ripristino RO	%	0.4%	0.5%	0.5%	0.70%

Nonostante il condizionamento della matrice trattata a 4 valori differenti di pH, di fatto nelle due prove intermedie (pH 5 e pH 6) si registra lo stesso valore di pH della feed solution a contatto con le membrane, circa 7. Nelle due prove agli estremi invece il pH effettivo della feed solution è stato pari a 6 e a 8. Jw è funzione del gradiente di pressione osmotica che diminuisce nel tempo, il trend generale riportato in Figura 42 è simile nei 4 test, e non si identificano variazioni significative al variare del dosaggio di acido solforico. Il valore maggiore di Jw (2.5 L/m²/h) si registra alla pressione di 10 bar, mentre il valore più basso di 1.5 L/m²/h si registra a 4 bar. Il dato medio di flusso di permeato oscilla tra gli 1.8 L/m²/h e 2.0 L/m²/h.

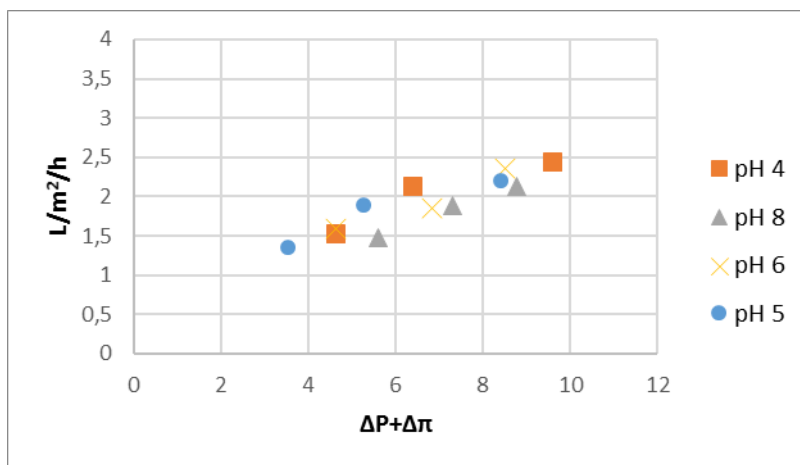


Figura 42 Flusso di permeato (J_w) in funzione della forza motrice. Prove col surnatante

Il bilancio di massa in COD ed il calcolo del flusso di massa (J'_{COD}) attraverso la membrana si basano sugli stessi dati analitici. Poiché il bilancio relativo alla prova pH 5 presenta un errore relativo del 40%, il dato del trasferimento di massa non è considerato accettabile.

I flussi diretti di COD assumono valori molto differenti compresi tra 108.1 e 250.2 mgCOD/m²/h. Si registra un andamento decrescente al diminuire della pressione (Figura 43) in ogni test.

Assumendo costante il coefficiente di permeabilità al soluto COD (B_f) della membrana, il flusso di soluto dipende dalla concentrazione nella FS e dal flusso di permeato J_w . Poiché la concentrazione di COD nel circuito FS aumenta nel tempo (Figura 40), la diminuzione di J'_{COD} è associata al flusso di permeato ed alla diminuzione di pressione.

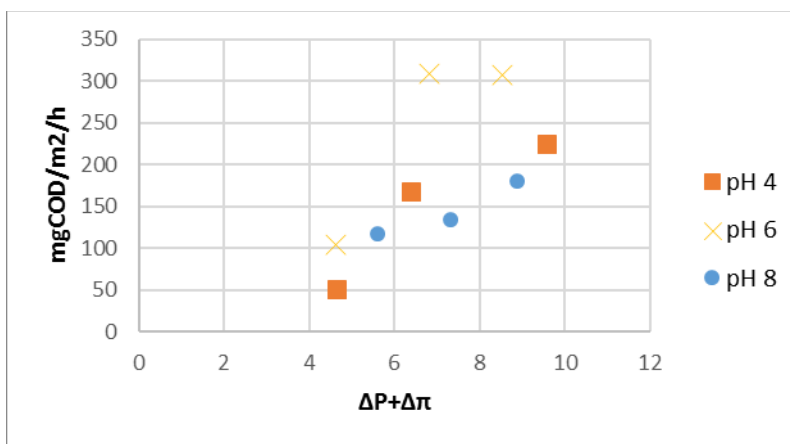


Figura 43 Flusso diretto di COD in funzione della forza motrice

Il bilancio di massa in ammoniaca risulta affetto da un errore relativo inferiore rispetto a quello del COD. A differenza dei flussi di COD, i dati di J'_{N-NH_4} non risultano dipendenti dalla pressione. I valori di J'_{N-NH_4} variano tra 440 e 613 mgN-NH₄/m²/h, il trasferimento di massa dell'ammoniaca risulta stazionario e indipendente dalla pressione (Cath et al., 2010). Anche in questo caso non c'è un riscontro di variazioni legate al cambiamento di pH.

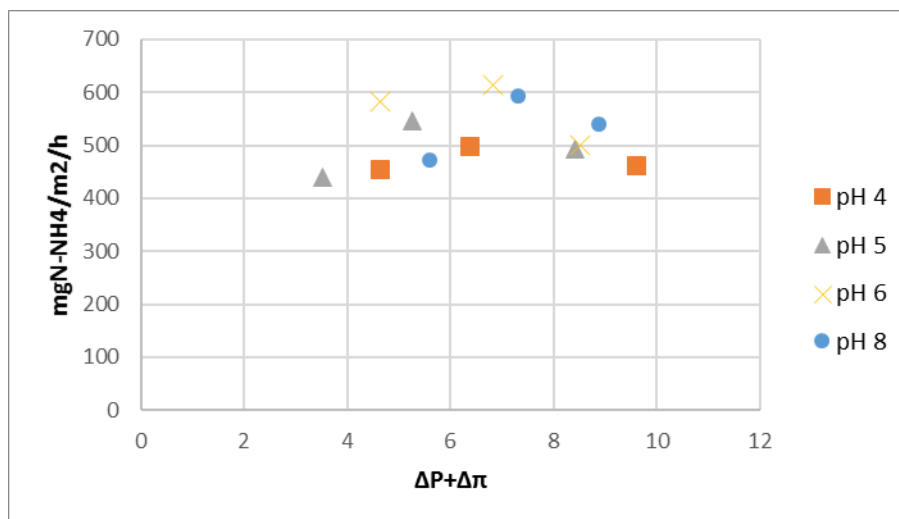


Figura 44 Flusso diretto di ammoniaca in funzione della forza motrice

Il flusso inverso di sale medio (J_s) è compreso tra 0.05 e 0.07 molNaCl/m²/h. L'errore relativo nel bilancio di massa che risulta compreso tra il -1.7% e il 2.3%. Come da aspettative si registra un trend di relazione tra il flusso di sale inverso e la pressione osmotica (a parità di pressione idraulica esterna). Il trasferimento inverso J_s decresce alla diminuzione della pressione esercitata sulla membrana (Figura 45). I valori di J_s variano tra un massimo di 0.1 molNaCl/m²/h (prova pH 5) ad un minimo di 0.04 molNaCl/m²/h (prova pH 4).

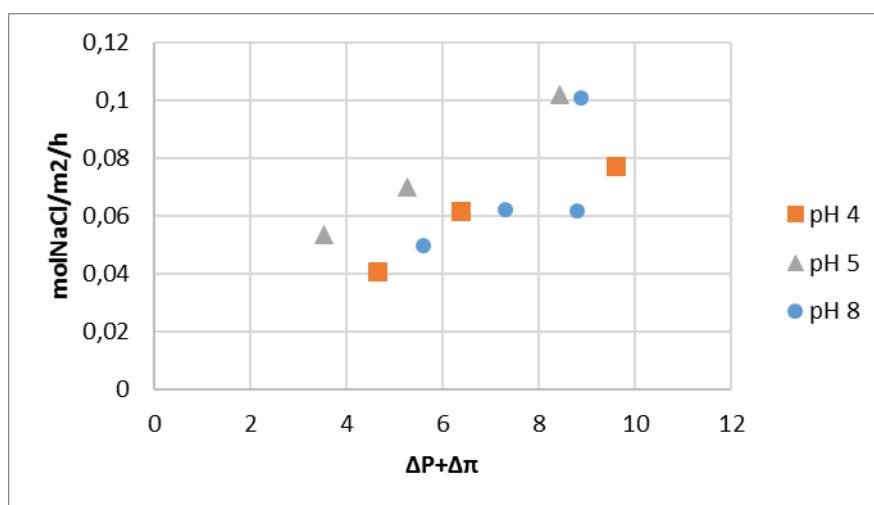


Figura 45 Flusso inverso di sale (J_s) in funzione della forza motrice

Dal confronto tra i fattori di rigetto dei macroinquinanti delle membrane FO, emerge che le prestazioni migliori vengono raggiunte nei confronti del COD. Il valore di reiezione R%COD è contenuto tra 61.8-80.2%. Quello relativo all'ammoniaca è compreso nell'intervallo 38.4-55.8% e quello relativo al TKN tra 37.7-50.8%. Nella singola prova, il valore R% del COD rimane superiore a quello relativo all'N-NH₄ e al TKN (Tabella 29). L'azoto organico contenuto nel concentrato FO è presente in minima parte, per cui R%N-NH₄ ed R%TKN assumono valori simili nei diversi test. Si osserva, inoltre, che nella prova a pH8 si raggiunge il valore più alto del fattore di reiezione nei confronti del COD, allo stesso tempo si registra il più basso fattore di rigetto relativo all'ammoniaca. Il peggioramento delle prestazioni a pH 8 effettivo, può essere correlato dovuto al fatto che in queste condizioni aumenta la tendenza allo strappaggio dell'ammoniaca nel serbatoio della DS. Per ripristinare l'equilibrio osmotico tra DS ed FS la soluzione salina tenderebbe a richiamare ammoniaca.

Tabella 29 Fattori di reiezione delle membrane FO dei parametri COD, N-NH₄, TKN e NaCl

	pH 4	pH 5	pH 6	pH 8
R% COD (%)	62.5	72.2	61.8	80.2
R% N-NH ₄ (%)	48.7	55.8	42.9	38.4
R% TKN (%)	47.1	50.8	43.1	37.7
R% NaCl (%)	92.1	90.8	96.7	92.2

I valori del fattore di rigetto nei confronti dei macroinquinanti delle membrane appaiono inferiori rispetto al dato di letteratura. Dong et al. (2014) riporta valori di reiezione della membrana FO del 98.6% per il COD e del 76.9% nei confronti dello ione ammonio (N-NH₄), risultati ottenuti con membrane realizzate in CTA.

Il dato medio della reiezione dell'NaCl è pari 93.0 ± 2.6 %, in questo caso le prestazioni delle membrane sono comparabili con dati di letteratura per membrane analoghe.

4.1.3 Trattamento del percolato UF

La matrice da trattare differisce dal surnatante anaerobico in relazione al rapporto carbonio/azoto, e soprattutto per l'elevata concentrazione di nitrito (Tabella 30). Il percolato ultrafiltrato a seguito del trattamento biologico, infatti, è caratterizzato da un valore di COD di 1015 mg/L, azoto ammoniacale di 96 mgN-NH₄/L, e una concentrazione di nitriti di 217 mgN-NO₂/L. Il carbonio effluente dalla piattaforma è di tipo non biodegradabile, mentre la presenza di nitriti nell'effluente è legata alla carenza di COD degradabile nella fase di denitrificazione del processo biologico. Inoltre, l'influente è caratterizzato da una elevata salinità, con concentrazioni di 1235 mgCl/L di 1086 mgNa/L. La conducibilità elettrica dell'influente tal quale è pari a 6.7 mS/cm.

Tabella 30 Caratterizzazione analitica della matrice ultrafiltrata post trattamento biologico (Prove FO)

Matrice influente	EC	CO D	N-NH ₄	TK N	N-NO ₂	N-NO ₃	Ptot	P-PO4	Na+	K+	Mg+	Ca+	Cl-	SO ₄ -
	mS/cm	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
media	6.7	1015	96	138	217	2.0	8.2	6.8	1086	254	144	120	1235	50
dev.st.	0.7	134	15	16	18	1.1	0.6	1.3	133	112	100	30	32	43

Con questo tipo di reflu vengono fatti due test sperimentali nella configurazione FO-RO trattando complessivamente un volume 180 L di percolato UF. L'influente (feed solution) è stato condizionato fino a pH 6 mediante dosaggio di acido solforico, per limitare i fenomeni di scaling, anche a seguito dei test con il surnatante anaerobico. La concentrazione NaCl iniziale della DS è di 16.7 e 16.2 gNaCl/L, per una pressione osmotica effettiva di 14 e 13.5 bar, rispettivamente. La temperatura della draw solution è di 23.7 ± 1.1 °C, con pH 7.7 ± 0.2 . Il valore di pH effettivo della FS invece, nel circuito idraulico, è stato mediamente di 7.0 ± 0.8 . La temperatura a lato feed era di 28.9 ± 0.8 °C.

I grafici di Figura 46 e Figura 47 mostrano l'andamento della prova 2, rappresentativa di entrambi i test. In particolare nel primo grafico è visibile l'andamento del flusso di permeato J_w in relazione al livello idrico nel serbatoio della draw solution. All'aumento del livello, ossia alla diluizione della DS corrisponde la diminuzione di J_w . Nel secondo sono riportate le pressioni osmotiche di bulk della feed solution (π_{FS}) e della draw solution (π_{DS}), oltre alla differenza $\Delta\pi$ che governa il processo osmotico.

Il reflu subisce i pretrattamenti di MF e UF, viene costantemente alimentato nell'impianto FO, e mantenuto in ricircolazione. La pressione osmotica della FS ad inizio prova corrisponde a 2.6 bar, successivamente aumenta per effetto dell'estrazione di permeato dalle membrane FO. Durante il trasferimento di acqua la DS diluisce. L'effetto risulta nella sia nella diminuzione di π_{DS} che nell'incremento di volume, di conseguenza cambia il gradiente di pressione osmotica $\Delta\pi$.

Per impedire l'annullamento della forza motrice e lo stop del processo, da una parte si agisce sulla DS effettuando il ripristino ad ogni incremento di 10 litri (Figura 46), dall'altra si rende necessario estrarre una parte della FS concentrata.

Dalla 10° ora di prova inizia lo spillamento del concentrato FO (valvola BV-21, Figura 18) con una portata di 0.5 L/h. Questa operazione consente di raggiungere una condizione di processo semistazionaria, in cui la pressione osmotica della feed solution (π_{FS}) si mantiene sul valore stazionario di circa 10 bar (bilanciata tra l'ingresso di percolato fresco e l'uscita di concentrato), la pressione della DS (π_{DS}) invece oscilla nell'intervallo 13-10.5 bar in concomitanza delle operazioni di ripristino (accensioni dell'impianto RO).

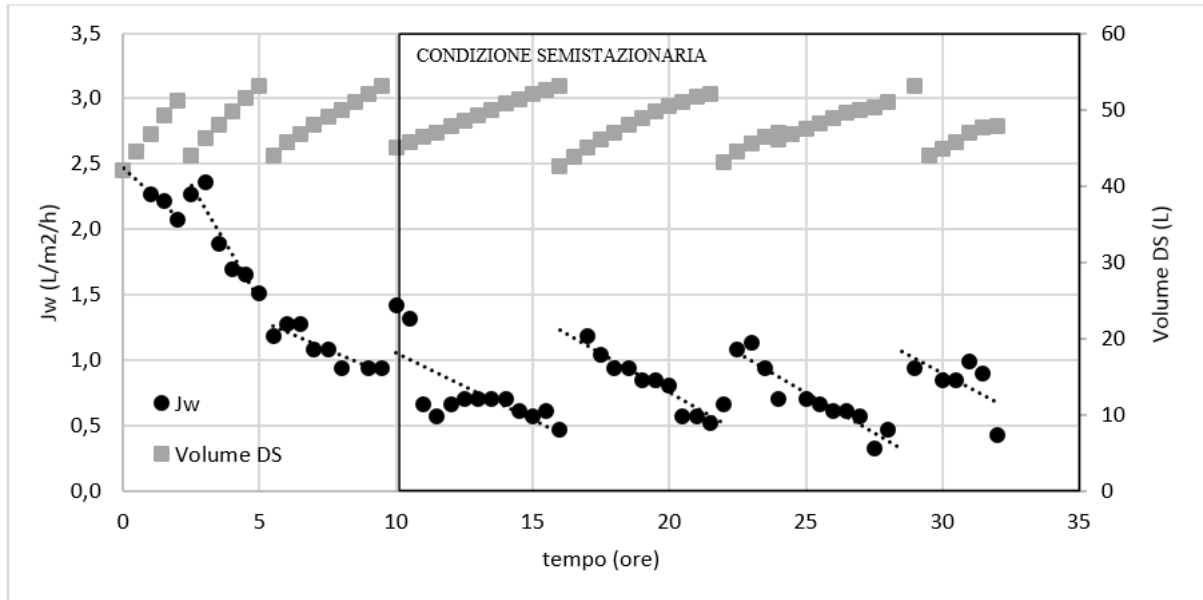


Figura 46 Flusso di permeato FO (J_w) e livello idrico nel serbatoio DS (Prova 2, percolato UF)

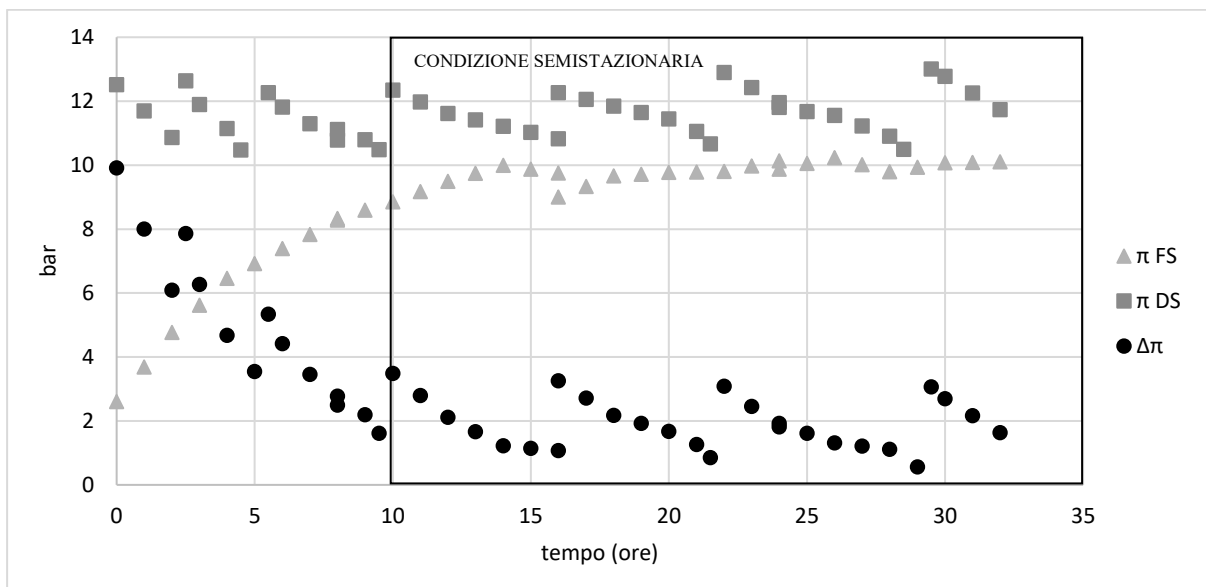


Figura 47 Pressione osmotica di bulk della DS, della FS e gradiente osmotico (Prova 2, percolato UF)

Il flusso di permeato (J_w) all'istante iniziale è 2.5 L/m²/h, il valore diminuisce nel tempo in linea con il gradiente di pressione osmotica $\Delta\pi$ (Figura 50). La forza motrice di processo, oltre che da $\Delta\pi$, è fornita anche dalla pressione idraulica di 0.76 bar costante durante l'arco di prova. Dalla 10° ora fino alla conclusione del test, il flusso di permeato medio è di 0.7 ± 0.3 (3.0 \pm 0.9 bar) e di 0.8 ± 0.2 L/m²/h (2.7 \pm 0.8 bar) rispettivamente per la prova 1 e 2.

Tabella 31 Bilancio idraulico delle prove FO con il percolato UF

Bilancio idraulico	Item	u.m.	Prova 1	Prova 2
Ingresso	$V_{FS IN}$	litri	86.5	92.5
Uscita	V_{OUT}	litri	71.5	77.55
Volume del concentrato FO spillato	V_{spill}	litri	12.5	11.75
Volume del permeato RO	$V_{perm RO}$	litri	59	65.8
Volume interno	$V_{CONC FS}$	litri	15	15
Δ volume draw (iniziale - finale)	ΔV_{DS}	litri	0	0
Ingresso-Uscita -Vol. interno+ ΔV_{DS}	scarto	litri	0	-0.05
Errore		%	0	-0.1

Dal bilancio idraulico (Tabella 31) viene determinata la percentuale di recupero (Re%) che risulta del 68.2% e 71.1% rispettivamente per la prova 1 e 2. A fronte di un fattore di concentrazione volumetrico superiore a 3, il concentrato residuo non subisce una concentrazione in massa equivalente. Dal bilancio di massa infatti (Tabella 32 e Tabella 33), appare evidente come la perdita di inquinante avvenga dal refluo verso la draw solution. La massa di COD nella feed solution residua è inferiore al 60% rispetto a quella trattata. La massa di azoto ammoniacale e nitroso invece risulta inferiore al 40% dell'iniziale.

Tabella 32 Bilancio di massa, prova 1 con percolato UF

Bilancio di massa	Volume	L CODs		L N-NH ₄		L N-NO _x	
	L	g	%	g	%	g	%
FS trattata	86.5	93.3	100	9.2	100	17,1	100
DS residua	65.0	33.0	35.3	5.7	61,5	10,3	59,9
FS residua	27.5	48.4	51.9	3.3	35,7	5,2	30,4
Permeato RO	59.0	1.1	1.2	0.3	3,2	0,4	2,1
Errore		11.5%		-0.4%		7.6%	

Tabella 33 Bilancio di massa, prova 2 percolato UF

Bilancio di massa	Volume	L CODs		L N-NH ₄		L N-NO _x	
	L	g	%	g	%	g	%
FS trattata	92.5	86.8	100	7.9	100	21.4	100
DS residua	68.0	40.8	47.0	4.4	55.6	13.3	62.2
FS residua	26.8	49.2	56.7	2.5	31.2	8.7	40.6
Permeato RO	65.8	0.5	0.5	0.5	6.1	0.6	2.7
Errore		-4.2		7.1		-5.5	

Come per i test precedenti sul surnatante si assiste ad un passaggio diretto di macroinquinanti, ed un passaggio inverso di cloruro di sodio dalla feed alla draw solution e viceversa. In Figura 48 sono riportati gli andamenti delle concentrazioni di COD e azoto ammoniacale nel tempo, sui flussi coinvolti nel processo FO-RO, ossia la feed solution (FS), la draw solution (DS) ed il permeato dell'RO, per entrambi i test.

Per quanto riguarda il COD (Figura 48a) si assiste ad un effettivo aumento di concentrazione nella FS, allo stesso tempo però si verifica il trasferimento di massa nella DS. Il COD nel permeato RO risulta in media pari a 21.1 mg/L. Per quanto riguarda l'ammoniaca (Figura 48b) invece, l'effetto di concentrazione nella FS di fatto non avviene, i valori di concentrazione della matrice influente non si discostano da quelli ottenuti nella FS residua (concentrato). La DS tende a richiamare azoto dalla matrice da trattare, quasi a ristabilire il gradiente di concentrazione tra i due lati di membrana.

Nelle 32 ore di prova J'_{COD} risulta in media di 445 ± 297 mgCOD/m²/h mentre J'_{N-NH_4} risulta di 71 ± 40 mgN-NH₄/m²/h. L'entità del flusso, in entrambi i casi, è stata correlata alla forza motrice (Figura 49). Per J'_{COD} la correlazione lineare segue un andamento simile a quello ottenuto nelle prove con il surnatante. La correlazione lineare per J'_{N-NH_4} invece (Figura 49b), risulta meno evidente ed in disaccordo con i risultati ottenuti precedentemente.

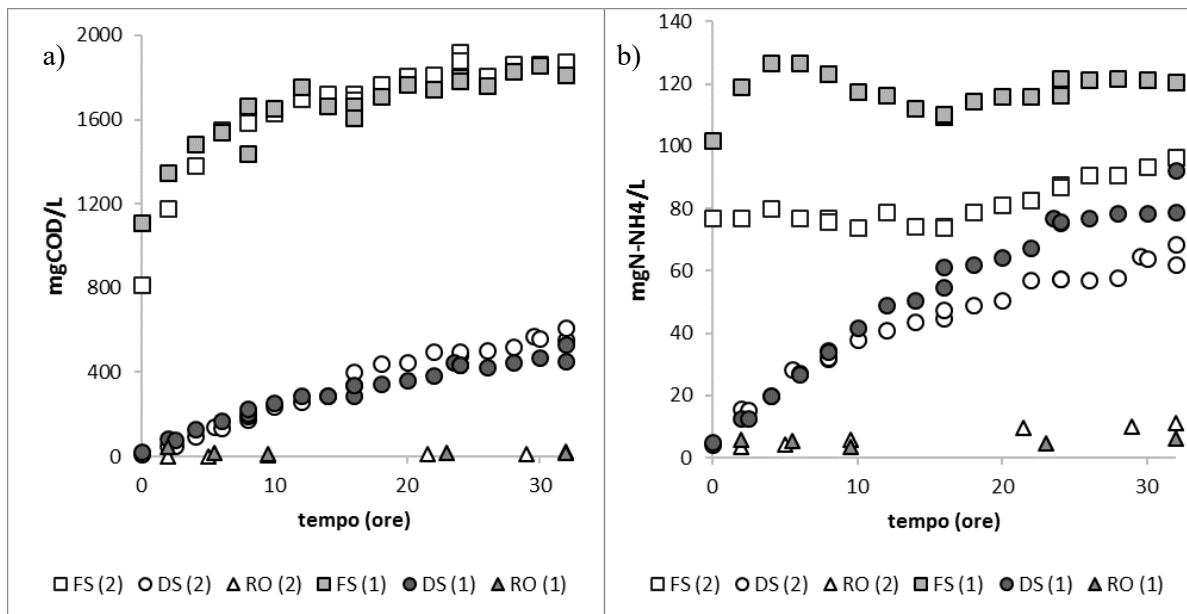


Figura 48 Concentrazioni di COD (a) e ammoniaca (b) nei flussi dell'impianto FO-RO

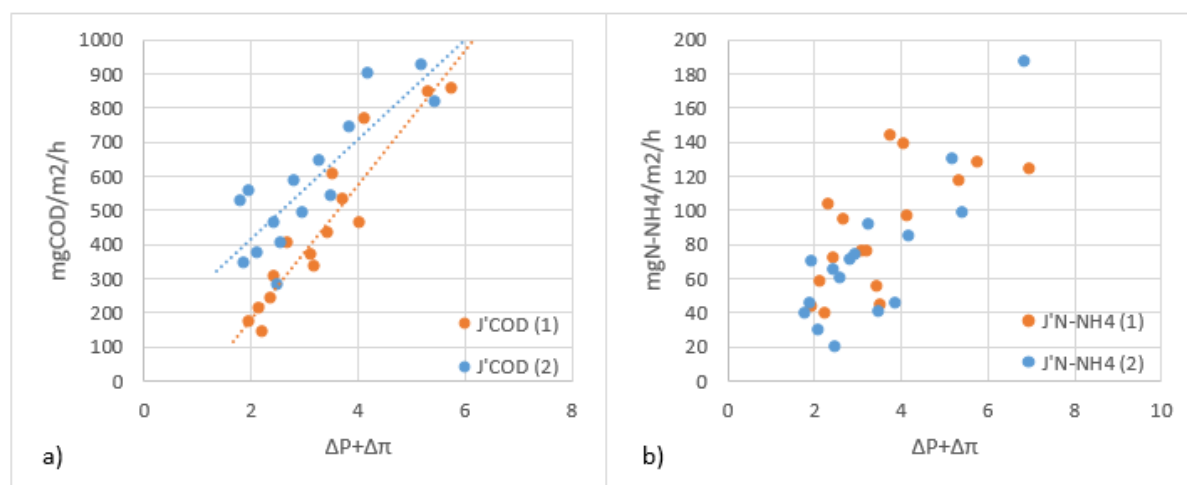


Figura 49 Flusso di massa diretto di COD (a) e azoto ammoniacale (b) in funzione del gradiente di pressione

Al termine della prova la draw solution viene ripristinata alla condizione di volume iniziale. La caratterizzazione finale a seguito del recupero indica concentrazioni di 80 ± 17 mgN-NH₄/L, 574 ± 58 mgCOD/L, 190 ± 45 mgN-NO_x/L e 14.3 ± 1.0 gNaCl/L. Invece il permeato ottenuto dall'impianto di osmosi inversa è caratterizzato da 13.1 ± 8.4 mg/L di COD, 6.2 ± 1.6 mgN-NH₄/L, 7.4 ± 1.9 mgN-NO_x/L e 193 mg/L di NaCl.

Si riporta il bilancio di massa in cloruro di sodio di entrambi i test (Tabella 34 e Tabella 35). La perdita di sale dovuta al trasporto inverso risulta pari al 4.8% e al 6%, invece la perdita dovuta al ripristino RO è pari allo 0.9% e 1.1%. Il flusso di soluto J_s diminuisce con il gradiente di pressione ($\Delta P + \Delta \pi$), il dato medio registrato nei due test è 0.016 molNaCl/m²/h, mentre il valore medio del rapporto J_w/J_s è pari a 0.05 L/mmolNaCl.

Tabella 34 Bilancio di massa NaCl. Prova n.1 su percolato UF

Comparto	Iniziale			Finale				errore
	DS	FS in	tot	DS	FS residua	perm RO	tot	
g NaCl	1033.7	211.0	1244.7	978.2	290.7	11.3	1280.2	%
%	83.1	16.9	100.0	76.4	22.7	0.9	100	-2.86

Tabella 35 Bilancio di massa NaCl. Prova n.2 su percolato UF

Comparto	Iniziale			Finale				errore
	DS	FS in	tot	DS	FS residua	perm RO	tot	
g NaCl	994.0	202.7	1196.7	926.1	259.9	12.8	1198.9	%
%	83.1	16.9	100	77.3	21.7	1.1	100	-0.18

La reiezione delle membrane nei confronti del NaCl risulta quindi del 94.3% e del 93%. Le reiezioni nei confronti dei macroinquinanti sono riportate in Tabella 32 e Tabella 33, esse coincidono con la voce di bilancio FS residua. I valori medi di reiezione sono del 54.3% per il COD, 33.5% per l'azoto ammoniacale e 35.5% per gli NOx.

Il bilancio di massa esteso al sistema FO-RO permette di determinare le seguenti efficienze di rimozione medie: $E\%COD = 98.7\%$, $E\%N-NH_4 = 93.4\%$ e $E\%N-NO_x = 96.6\%$. Infine, il recupero percentuale come acqua recuperata (Re%) è mediamente del 69.7%.

Nonostante le elevate prestazioni di rimozione del sistema combinato FO-RO, esse sono attribuite per la maggior parte al reparto di osmosi inversa. Inoltre occorre precisare che il bilancio di massa esteso trascura FO-RO non considera la draw solution residua ottenuta a fine trattamento, che di fatto rappresenta un rifiuto liquido ulteriore, insieme alla matrice influente concentrata.

4.1.4 Test di caratterizzazione delle membrane

In questa serie di prove la feed solution è acqua deionizzata, mentre la draw solution è una soluzione NaCl 1 M. Ogni test è sviluppato in condizioni analoghe (Tabella 36), con la temperatura al lato DS compresa tra 25° e 26°C, invece quella a lato FS si mantiene sui 31°C. Il volume iniziale della draw solution nel serbatoio S2 è di 18 L. Allo stesso istante iniziale la forza motrice di processo ($\Delta P + \Delta \pi$) equivale a 55 bar.

Tabella 36 Condizioni iniziali dei test di caratterizzazione delle membrane FO

		Test 1	Test 2	Test 3
DS pH		7.9 ± 0.1	7.2 ± 0.1	7.3 ± 0.0
DS temperatura	°C	25.2 ± 1.1	25.8 ± 0.8	26.3 ± 0.7
NaCl iniziale	g/l	63.2	63.3	64.8
	mol/l	1.08	1.08	1.11
FS pH		7.6 ± 0.2	6.8 ± 0.3	7.2 ± 0.4
FS temperatura	°C	31.9 ± 1.4	31.8 ± 2.3	31.5 ± 2.9

Nel grafico successivo (Figura 50) sono riportati gli andamenti del flusso di permeato (J_w) e del flusso di soluto inverso (J_s) delle prove con acqua. I parametri sono mediati su intervalli di un'ora e rapportati all'istante finale. Entrambi gli andamenti sono non linearmente dipendenti con forza motrice, inoltre si riscontra una minor variabilità di J_w rispetto a J_s . I dati di J_w sono interpolati dalla stessa funzione quadratica con un'approssimazione R^2 del 98%. Nonostante le 32 ore di prova intermedie col percolato, il flussaggio con acqua ha permesso di ottenere, apparentemente, le stesse prestazioni in termini di flusso. Il valore di J_w massimo (6.4 L/m²/h) corrisponde ad una concentrazione 1 M e ad una pressione totale di 45.9 bar. La prova si conclude quando il serbatoio della draw solution è pieno, ossia al raggiungimento di circa 75 L. Alla conclusione del test si registra mediamente un valore di flusso di 3 L/m²/h alla pressione di 14.3 bar.

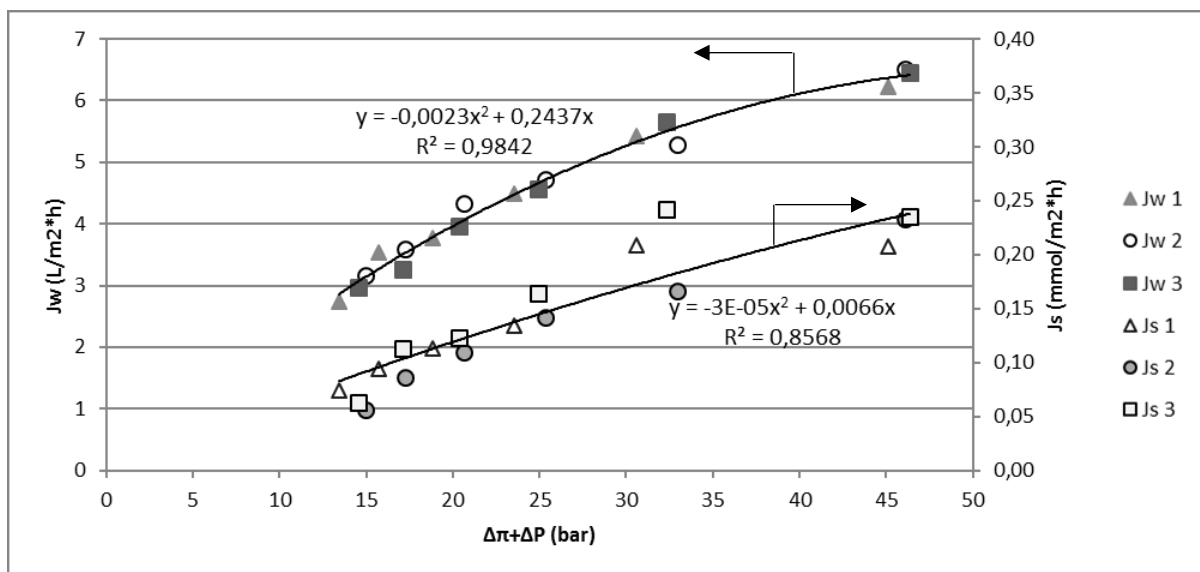


Figura 50 Flusso di permeato e flusso di soluto inverso. Prove FO con acqua

Nei processi FO, l'aumento della concentrazione nella DS porta ad incrementare sia il flusso di permeato sia il flusso di soluto inverso (She et al., 2012), causato dall'aumento del gradiente di concentrazione ai due lati della membrana. Nei test con acqua il flusso inverso di sale risulta variabile tra 0.24 e 0.06 mmolNaCl/m²/h, e decresce con la pressione osmotica. Nel range 15-25 bar l'andamento nei tre casi risulta simile, invece nel range di pressione 25-45 bar la variabilità del dato è maggiore, a parità di Jw e di pressione osmotica.

Il rapporto tra la quantità di permeato trasferita nella draw e il soluto migrato verso la feed solution è espresso dal rapporto Jw/Js (Figura 51). Il trend generale segnala che il rapporto diminuisce all'aumentare della pressione. Per la prova 1 ad esempio, il rapporto Jw/Js è variabile tra 0.037 e 0.030 L/mmolNaCl rispettivamente alla pressione di 13.4 bar e 45 bar. Il trend risulta ancora più marcato nelle prove 2 e 3, in cui al più basso valore di pressione osmotica, corrispondono i rapporti Jw/Js più alti in assoluto, fino a 0.056 L/mmolNaCl.

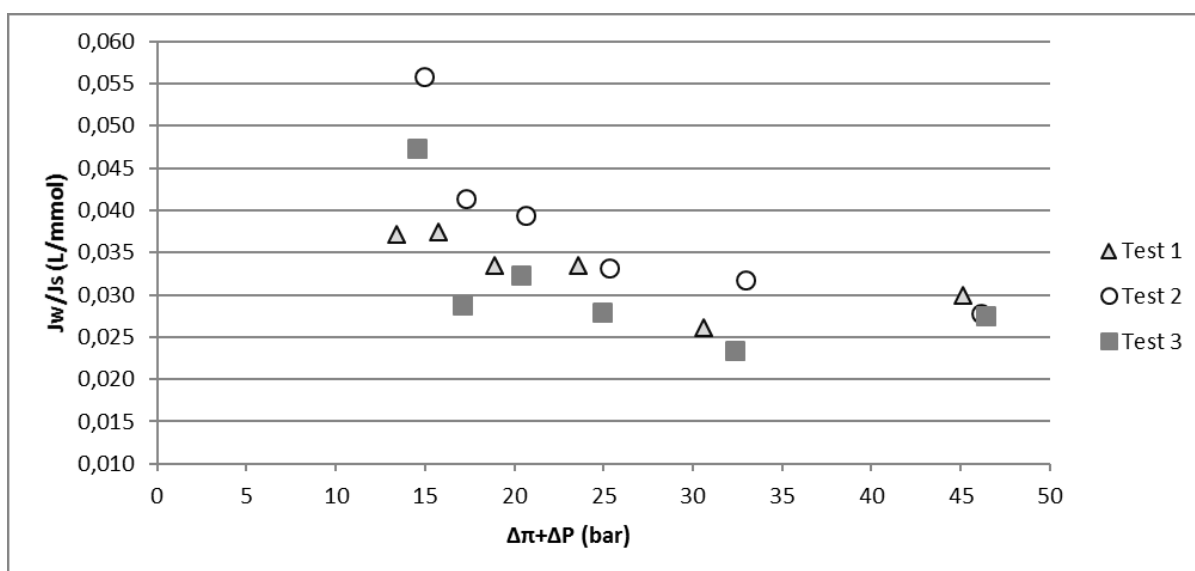


Figura 51 Rapporto Jw/Js in funzione della forza motrice

All'aumentare della forza motrice, applicata ai due lati della membrana, il trasporto di soluto inverso Js prevale sul flusso di permeato; viceversa, al diminuire della forza motrice, il tasso di decrescita di Jw risulta inferiore a quello di Js, il flusso di sale inverso incide meno alla diminuzione del gradiente di concentrazione.

Per la stima dei parametri di permeabilità all'acqua e al sale delle membrane, viene utilizzato il modello di calcolo proposto da Tiraferri (2013). Poiché nella configurazione del pilota FO la forza motrice è data, oltre che dalla pressione osmotica della DS, anche dalla pressione idraulica esercitata sul lato feed della membrana, e poiché il modello di calcolo utilizzato per la stima dei parametri della membrana prevede come dato di input esclusivamente la concentrazione di NaCl, si considera una molarità fittizia che generi una pressione osmotica pari alla pressione idraulica aggiuntiva.

Tabella 37 Parametri di permeabilità A e B delle membrane FO

Primo intervallo			
Parametro	Test 1	Test 2	Test 3
A (L/m ² /h/bar)	0.943	0.5	0.836
B (L/m ² /h)	1.6	0.834	1.56
Secondo intervallo			
Parametro	Test 1	Test 2	Test 3
A (L/m ² /h/bar)	0.333	0.251	
B (L/m ² /h)	0.542	0.382	
Terzo intervallo			
Parametro	Test 1	Test 2	Test 3
A (L/m ² /h/bar)	0.225	0.220	0.215
B (L/m ² /h)	0.347	0.298	0.375

Il modello restituisce valori differenti a seconda del singolo intervallo di tempo, della durata di quattro ore. La permeabilità al solvente (A) oscilla tra un valore massimo di 0,943 e un valore minimo di 0.215 L/m²/h/bar nella prima prova.

Al di fuori della seconda prova, dove nel primo intervallo di tempo si riscontra un valore di A di 0.5 e inferiore rispetto agli altri due valori registrati nelle prove analoghe, gli altri valori di A e B riferiti al secondo e terzo intervallo si aggirano su valori simili, con un margine di errore del 11%. I parametri della membrana variano al variare delle condizioni di lavoro della stessa, in particolare al variare delle pressioni di lavoro del sistema. La variazione dei parametri di permeabilità tra i tre sottointervalli può essere legata alla complessità della configurazione impiantistica. Infatti, nel caso in esame l'impianto è costituito da quattro membrane commerciali di tipo spiral wound, attraversate in controcorrente dalla feed e dalla draw solution rispettivamente in serie e in parallelo. Il modello di calcolo invece è stato proposto per l'applicazione di una singola membrana da banco in scala laboratorio.

A seguito della rigenerazione chimica delle membrane, i parametri di permeabilità (A, B) ottenuti nella prima prova con acqua sono presi come riferimento per la valutazione del fouling. La valutazione dello stato di pulizia delle membrane FO è fatta in termini di riduzione percentuale dei parametri A, B dell'ultimo test eseguito, secondo la seguente formula:

$$\Delta\%_{i,data} = \frac{i_1 - i_3}{i_1} 100$$

dove:

i: indica il parametro considerato (A o B)

Il parametro A si è ridotto dell'11.3% rispetto all'analogo valore ottenuto nella prova 1. Il valore di B invece risulta inferiore del 2.5%. Il flussaggio fatto al termine del trattamento del percolato ha consentito di recuperare quasi integralmente i valori iniziali dei parametri della membrana.

Dong et al. (2014), per il trattamento del percolato post MBR (matrice simile a quella adottata nella sperimentazione del caso), ha utilizzato membrane in CTA caratterizzate da parametri A e B rispettivamente di 1.33 L/m²/h/bar e di 1.46 L/m²/h. I valori degli stessi parametri dopo 30 giorni di prova, prima del lavaggio chimico, erano rispettivamente di 0.72 L/m²/h/bar e 0.85 L/m²/h. Dopo la rigenerazione chimica i parametri A e B erano rispettivamente di 1.25 L/m²/h/bar e 1.37 L/m²/h, recuperando quasi totalmente la permeabilità iniziale. Nella stessa pubblicazione i ricercatori,

utilizzando acqua deionizzata come feed solution e una soluzione di NaCl per la draw solution, riportato i valori di J_w pari a 9.8 L/m²/h e 13.7 L/m²/h sotto l'effetto di una forza motrice rispettivamente di 25 bar e 50 bar.

Tiraferri et al. (2013) riporta valori di A compresi tra 1.17 e 1.63 L/m²/h/bar per membrane in CTA, e valori del coefficiente B compresi tra 1.00 e 1.73 Lm²/h. Tali valori sono stati ottenuti con pressioni osmotiche comprese tra i 15 ed i 75 bar. Con membrane analoghe, i valori di flusso inverso di sale (NaCl) sono compresi tra 0.195 e 0.315 mol/m²/h e rapporti J_w/J_s compresi tra 0.041 e 0.060 L/mmol in condizioni di pressioni osmotiche confrontabili con quelle delle nostre prove.

I valori del coefficiente A riportati in letteratura sono superiori a quelli ottenuti dalle membrane FO utilizzate in questo studio. Per quanto riguarda il trasporto di sale inverso invece, i dati sono confrontabili con quelli di letteratura. Il rapporto J_w/J_s riportato in letteratura (valore medio 0.05 L/mmol) risulta superiore al medio ottenuto nei test con acqua (0.034 L/mmol). Questa differenza conferma il fatto che il ridotto valore di A pregiudica il dato di J_w , mentre i valori di J_s risultano in linea con le altre sperimentazioni.

Il confronto dei risultati ottenuti dalle tre prove di caratterizzazione delle membrane, mostrano che non vi sono significative variazioni di comportamento delle stesse. Questo significa che l'entità del fouling prodotto nelle prove di trattamento del percolato post ultrafiltrazione è risultato limitato, tanto da non creare ripercussioni percepibili sulle caratteristiche di permeabilità delle membrane.

Il fouling prodotto durante le prove di trattamento del percolato è principalmente di tipo reversibile e rimuovibile quasi totalmente attraverso flussaggi con acqua di rubinetto (procedura effettuata al termine di ogni prova). Questo risultato conferma il fatto che i processi di osmosi diretta hanno una ridotta tendenza al fouling.

4.1.5 Conclusioni

Confrontando nell'insieme i risultati dei test FO, è possibile definire l'entità del flusso J_w in funzione della forza motrice. I dati di J_w in funzione del gradiente di pressione sono riportati in Figura 52. Ai risultati dei test con acqua, che coprono il range di pressione 15-45 bar, sono affiancati i dati dei test con le matrici inquinate, che coprono il range 0-10 bar. La dispersione del dato nel range di pressione più basso è associata al metodo di misura del flusso di permeato, ossia alla lettura del livello idrico tramite l'asta graduata. Nonostante la dispersione dei dati, il trend di tipo lineare è conforme tra le diverse tipologie di test (Figura 52).

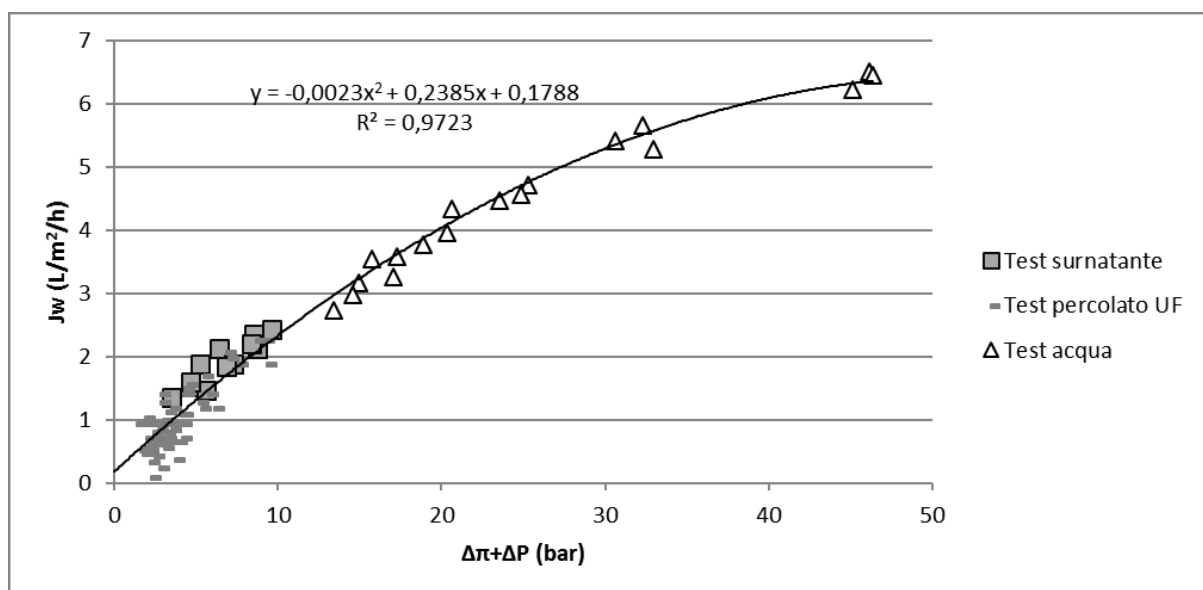


Figura 52 Confronto del flusso di permeato (J_w) in funzione della forza motrice tra le serie di test

Il trasporto inverso di sale risulta a sua volta funzione del gradiente di pressione osmotica, e all'interno di ogni gruppo di prove è stata individuata una tendenza del rapporto J_w/J_s . Nelle prove con acqua, con range di pressione 15-45 bar, J_w/J_s risulta decrescente all'aumentare della pressione, mentre il valore medio è di 34.1 ± 8.1 L/mol.

Sia nelle prove con il surnatante, tra 4-10 bar, che nelle prove col percolato, tra 2-10 bar, non è definibile alcun trend del rapporto J_w/J_s con la pressione, ma il dato medio del trasferimento del sale risulta pari a 31.6 ± 9.7 L/mol e 40.4 ± 17.4 L/mol rispettivamente. Visti i rapporti medi simili, ottenuti su ogni insieme di prove è ammissibile escludere la dipendenza univoca tra la perdita di sale e il flusso di permeato (Hancock and Cath, 2009; Phillip et al., 2010).

Per quanto riguarda l'effetto del condizionamento dell'influente, mediante acido solforico, le prove non hanno evidenziato differenze sostanziali, sia in termini di flusso di permeato che di reiezione di inquinanti. L'effetto del pH su membrane in acetato di cellulosa si ripercuote principalmente sul deterioramento della membrana stessa per meccanismi di idrolisi (Fritzmann et al., 2007) ed è riscontrabile a lungo termine. Per range di pH tra 4-5 si stima una durata di vita della membrana di 4 anni, mentre per pH 6 si stima una durata di vita di 6 anni. Il condizionamento del pH sia a lato feed che a lato draw non dovrebbe influire sul flusso di permeato (Wang et al., 2014). Solo l'incremento in carbonati, causato dalla dissoluzione della CO_2 nel flusso di alimentazione, potrebbe inibire la permeazione.

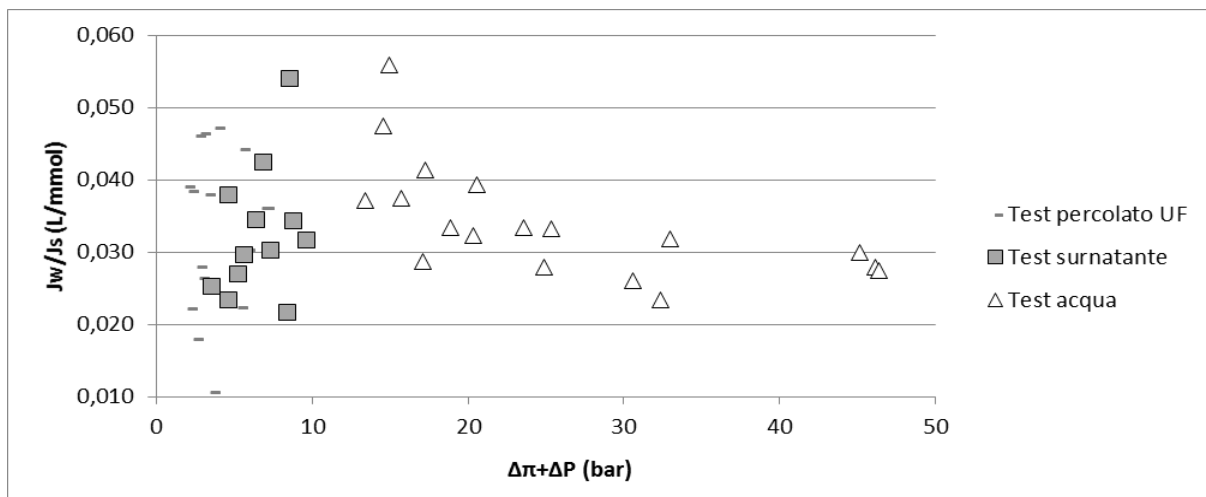


Figura 53 Confronto del rapporto J_w/J_s tra le serie di test

Dal confronto dei flussi di soluto diretti (macroinquinanti COD e ammoniaca) tra le due matrici trattate, emerge una differente risposta delle membrane a seconda del tipo di refluo. Il surnatante è caratterizzato da 139 mgCOD/L e 464 mgN-NH₄/L, i valori di flusso diretto ottenuti in queste prove sono stati 149.8 mgCOD/m²/h e di 475.2 mgN-NH₄/m²/h. Il percolato ultrafiltrato è caratterizzato invece da 1015 mgCOD/L e 96 mgN-NH₄/L e i valori di J_s ricavati da queste prove sono mediamente 445 mgCOD/m²/h e 71 mgN-NH₄/m²/h. Il flusso diretto risulta sbilanciato su una specie rispetto l'altra in funzione della concentrazione iniziale nella matrice da trattare. Inoltre, per il COD il trasferimento di inquinante risulta dipende dalla forza motrice e dal flusso di permeato.

I fattori di rigetto delle membrane risultano più elevati nei confronti del COD rispetto all'ammoniaca, e comunque inferiori al dato di letteratura per prove simili. Confrontando i dati di reiezione tra le due matrici, esso viene calcolato nelle prime 7 ore di prova. Sul surnatante sono stati ottenuti i fattori $R\%COD = 69.2\%$ ed $R\%N-NH_4 = 46.5\%$, sul percolato i fattori sono rispettivamente di 57.7% e 37.9%. Per quanto riguarda i coefficienti di reiezione del sale, i valori sono compresi tra il 90.8% e il 96.7%.

Le prove di caratterizzazione delle membrane, effettuate in successione alternata con le prove di trattamento del percolato, permettono di stimare i parametri di permeabilità di solvente e di soluto (A e B). Tali parametri sono risultati dipendenti dalla pressione osmotica. Nel range di pressione 25-50 bar, il valore medio di A era pari a 0.76 Lm⁻²h⁻¹bar⁻¹, mentre per il range di pressione 15-25 bar, quando la DS era maggiormente diluita, il valore medio di A era di 0.22 Lm⁻²h⁻¹bar⁻¹. Analogamente per il

parametro di permeabilità al soluto (NaCl), il coefficiente B che ha raggiunto valori medi di $1.33 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ nel range di pressione 25-50 bar e valori medi di $0.34 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ nel range 15-25 bar. I risultati hanno messo in evidenza la dipendenza delle caratteristiche al variare della pressione.

E' stata valutata infine l'entità del fouling, tramite l'incidenza sui parametri del flusso e del trasferimento del sale delle membrane, dovuta al trattamento del percolato. Lo strato di fouling che può essersi formato sulla membrana non ha influito significativamente sulle prestazioni della stessa, inoltre, il fouling prodotto risulta reversibile, nei limiti della durata di prova. Il valore del parametro A delle membrane in dotazione risulta inferiori a quelli riportati in letteratura per membrane dello stesso materiale (compresi tra 1.22 e $1.63 \text{ L/m}^2\text{/h/bar}$), questo giustifica il fatto di avere ottenuto dei flussi di permeato FO inferiori a parità di forza motrice del processo rispetto a quanto riportato in letteratura. I valori di J_s sperimentali sono risultati in linea con quelli riportati nelle pubblicazioni del settore (compresi tra 0.195 e $0.315 \text{ molNaCl/m}^2\text{/h}$), riferiti a membrane della stessa tipologia HTI-CTA e in condizioni operative simili.

4.2 Piattaforma trattamento rifiuti liquidi

Il periodo di monitoraggio della piattaforma trattamento rifiuti liquidi di Falconara risale al 2014, la portata media giornaliera in ingresso era di $212 \pm 52 \text{ m}^3/\text{d}$, mentre la portata dell'effluente era di $179 \pm 48 \text{ m}^3/\text{d}$. Il conferimento di rifiuti liquidi (in maggior parte percolato di discarica), segue un andamento stagionale legato alle piogge, il grafico delle portate in ingresso ed uscita è riportato in Figura 54. La portata influente è maggiore nei mesi invernali e in primavera, da dicembre a giugno, ed è inferiore nel periodo estivo-autunnale (luglio-novembre).

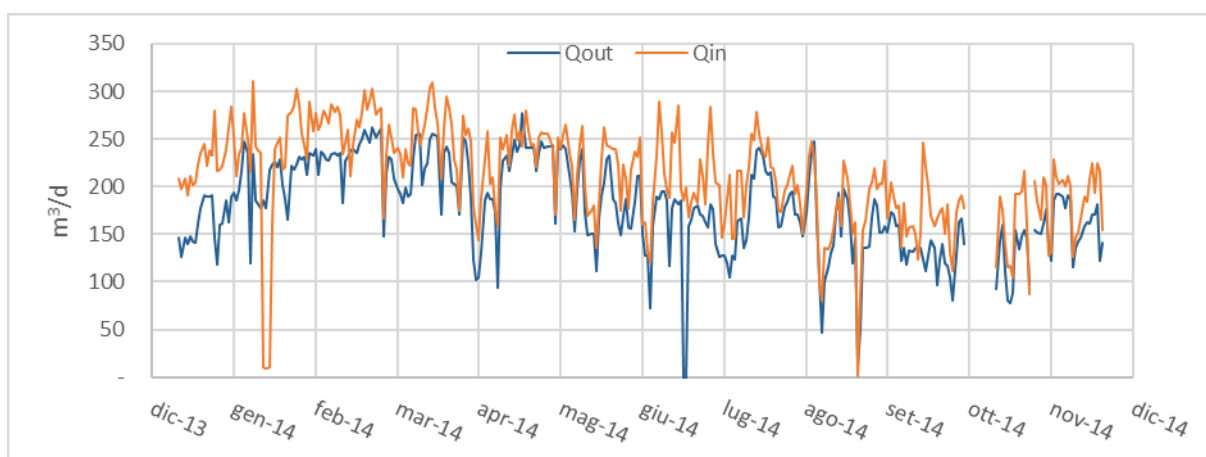


Figura 54 Portate giornaliere influenti ed effluenti alla piattaforma trattamento rifiuti liquidi

L'influente era caratterizzato da un elevato carico di azoto (1283 mgN/L) principalmente costituito da ammoniaca (Tabella 38), una concentrazione di COD pari a 3657 mg/L , ed un rapporto di TSS/COD moderato di 0.33. Il rapporto carbonio/azoto era variabile in base alla stagione umida e risulta mediamente pari a 3.0 ± 1.6 . Tale rapporto rende necessario il dosaggio di una fonte carboniosa esterna per favorire la fase di denitrificazione nel processo biologico. Il carbonio esterno (soluzione a base metanolica con COD pari a 300000 mg/L) veniva dosato per una quantità di 320 ton/y .

L'influente era inoltre caratterizzato da un elevato carico salino, con concentrazione in cloruri di 1457 mg/L e sodio di 1083 mg/L , con la possibile inibizione del processo di nitrificazione. La concentrazione di Cl⁻ nell'effluente risultava maggiore di quella influente a causa del dosaggio di cloruro ferrico nell'unità di coagulazione e flocculazione. Il dosaggio annuo era pari ai 15 ton/y (FeCl_3 40%w/w).

L'effluente dalla piattaforma era caratterizzato da pH 7.9, alcalinità di $1411 \text{ mgCaCO}_3/\text{L}$, e concentrazioni delle specie ioniche di 232 mgCa/L , 98 mgMg/L , $201 \text{ mgSO}_4/\text{L}$, $7.5 \text{ mgP-PO}_4/\text{L}$. A valle del trattamento biologico l'ammoniaca veniva ridotta a 89 mgN/L . Nonostante il dosaggio di carbonio esterno, il rapporto C/N è incrementato fino a 3.9, comunque limitante. Di conseguenza la concentrazione finale di N-NOx nell'effluente era di 325 mg/L . Le percentuali di rimozioni della piattaforma erano del 54% per l'Ntot, del 85% per l'ammoniaca e del 55% per il COD. Le basse prestazioni sulla rimozione del COD, e l'elevata concentrazione in uscita sono state associate alla presenza di NBCOD nella matrice influente.

Tabella 38 Caratterizzazione dell'influente alla piattaforma trattamento rifiuti liquidi

pH	TSS	COD	Ntot	N-NH ₄	Ptot	Cl	P-PO ₄	C/N	
-	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l		
average	8.3	1022	3657	1283	937	22.9	1457	10.1	3.0
st.dev	0.1	638	2327	461	255	9.9	389	3.4	1.6

Tabella 39 Effluente ultrafiltrato dalla piattaforma trattamento rifiuti liquidi

	pH	COD	Ntot	N-NH ₄	N-NO ₂	Ptot	Cl	P-PO ₄	
	-	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	
average		7.9	1752	574	89	322	8.7	1621	7.5
st.dev		0.5	299	277	91	155	2.5	312	2.1

La concentrazione dei principali metalli pesanti nei flussi dell'influente ed dell'effluente è riportata in Tabella 40. Risulta un netto decremento in concentrazione per la maggior parte delle specie presenti tranne che per il rame e lo zinco. Per queste ultime specie in particolare, l'aumento in concentrazione nell'effluente è stato correlato a fenomeni secondari di rilascio da parte della biomassa. I fenomeni di bioassorbimento sono correlati, in genere, ad interazioni chimico-fisiche tra gruppi di cellule della biomassa con i metalli pesanti in soluzione. I meccanismi di rilascio dei metalli accumulati possono avvenire cambiando le condizioni operative di processo nel reattore (Soetaredjo et al., 2013).

Tabella 40 Concentrazione di metalli pesanti nell'influente e nell'effluente dalla piattaforma di Falconara

		Cd	Ni	Cu	Pb	Zn	Cr	Hg	As	Al	Fe	Mn	Ba
		µg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Influente	media	0.4	0.3	0.03	0.013	0.2	0.6	0.4	0.1	1.3	5.7	0.4	0.5
	dev.st	0.5	0.1	0.02	0.007	0.1	0.3	0.3	0.0	0.8	3.0	0.2	0.1
Effluente	media	0.5	0.3	0.1	0.008	0.5	0.4	0.2	0.05	0.14	1.8	0.3	0.1
	dev.st	0.4	0.0	0.0	0.005	0.1	0.1	0.1	0.01	0.05	0.6	0.1	0.1

Il consumo energetico relativo all'intero ciclo di trattamento è stato valutato pari a 6.4 kWh/m³, calcolato sul volume influente, ed è influenzato dalla portata in ingresso. La piattaforma è stata dimensionata per una potenzialità di 300 m³/d, perciò con un carico in ingresso minore il rendimento complessivo delle macchine installate diminuisce. I consumi energetici variavano durante l'anno in relazione alla portata (Figura 55) da un minimo di 5 ad un massimo di 8 kWh/m³.

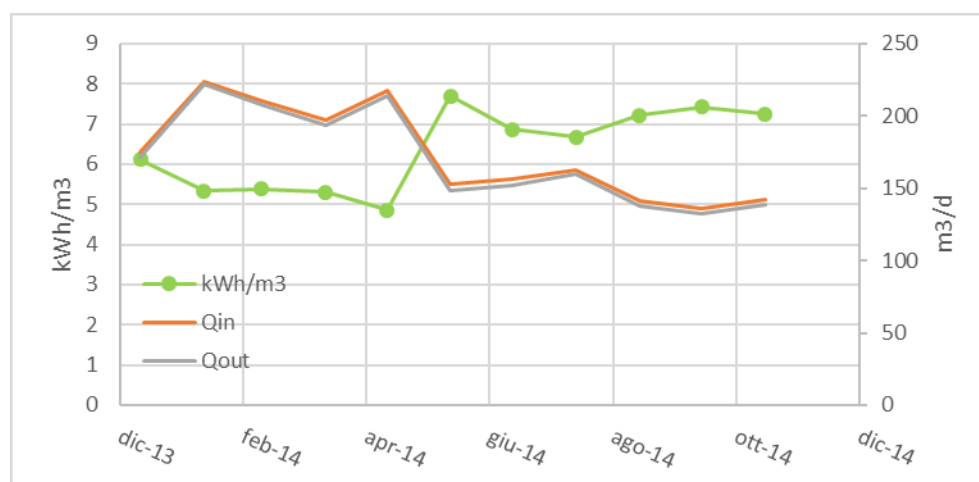


Figura 55 Consumi energetici mensili in relazione alla portata trattata

I consumi elettrici erano distribuiti all'interno dei diversi comparti dell'impianto come: il 28% ripartito sulla linea acque, il 4% relativo alla linea fanghi, il 18% dovuto ai consumi per le soffianti per la diffusione d'aria nel comparto biologico ed il restante 50% per l'intero comparto a membrane (distribuzione aria ed elettromeccanica).

Sono stati monitorati i consumi dei reagenti per l'unità di precipitazione chimica, per il comparto biologico, per il lavaggio chimico delle membrane di ultrafiltrazione ed infine per l'unità scrubber di

trattamento aria della linea fanghi (Tabella 41), successivamente sono stati definiti i costi relativi. Per ogni sezione sono specificati i reagenti utilizzati, la concentrazione, il costo specifico e quello annuo.

Tabella 41 Dosaggio di reagenti e costi relativi

Sezione	Reagente	Conc.	Costo specifico	Dosaggio	Costo annuo
		%w/w	€/ton	ton/year	€/year
Coagulazione e flocculazione	NaOH	30	160	50	8000
	FeCl ₃	40	145	15	2175
Unità trattamento biologico	Carboio esterno			95	320
Pulizia membrane UF	Acido citrico	50	560	32	17920
	ClO	14	122	2	244
	ClO	14	122	3	366
Scrubber	H ₂ SO ₄	30	130	1	130
	NaOH	30	160	1	160

Le voci principali, dal bilancio dei costi dei reagenti, sono quelle per il dosaggio di acido citrico (30400 €/y), per la pulizia delle membrane FO (18164 €/y) ed i costi per la precipitazione chimica nell'unità di coagulazione/flocculazione (10175 €/y).

I fanghi disidratati erano caratterizzati da un TS% medio del 38.6%, mentre la produzione era mediamente di 43.8 ton/mese. Il costo specifico di smaltimento dei fanghi è di 100 €/m³.

Per l'analisi economica dell'intero trattamento, oltre ai dati ricavati dal monitoraggio, si considerano i costi relativi al personale impiegato in impianto. In accordo con quanto riportato dal Ministero del lavoro e delle politiche sociali (2014), il costo del personale è valutato in 0.28 €/m³.

Infine, considerato un costo dell'energia pari a 0.15 €/kWh, vengono definite le seguenti voci specifiche relative all'intero trattamento: 0.96 €/m³ (29%) per i consumi energetici, 0.87 €/m³ (27%) per lo smaltimento fanghi, 0.47 €/m³ (14%) per il costo del lavoro e 0.96 €/m³ (30%) per i reagenti. Il costo complessivo di trattamento, presso la piattaforma rifiuti liquidi di Falconara risulta pari a 3.26 €/m³.

4.3 Modellizzazione del processo RO in triplo stadio

I dati di input per l'influente al sistema RO in triplo stadio sono riportati in Tabella 42. I valori derivano dalla caratterizzazione media dell'effluente dalla piattaforma, cautelativamente incrementati a vantaggio di sicurezza, considerato che la salinità del sistema è uno dei maggiori ostacoli al processo di filtrazione di osmosi inversa, e considerato il fatto che il modello termodinamico utilizzato non considera i parametri COD e TKN come dati di input.

La portata influente al primo stadio, sommata al ricircolo dal terzo stadio, è pari a 340 m³/d. La produzione di permeato finale (RO3) è pari a 270 m³/d, mentre la produzione del concentrato residuo (RO2) è pari a 30 m³/d, il recupero percentuale sulla portata influente di 300 m³/d è impostato al 90%.

Tabella 42 Parametri di input (RO1) e output (RO2 e RO3) del software KMS ROPRO

		RO1	RO2	RO3
Parametro	Unit	Influente	Concentrato	Permeato
Q	(m ³ /d)	300	29.8	270.2
pH		8.3	5.2	4.3
T	(°C)	25	25	25
Pressione osmotica	(bar)	4.8	48.5	0.03
Alcalinità	(mgCaCO ₃ /L)	1036	10582	0.04
Ca ²⁺	(mg/L)	250	2553	0.01
Mg ²⁺	(mg/L)	100	1021	0
Na ⁺	(mg/L)	1500	15197	4.7
K ⁺	(mg/L)	500	5059	2.1
N-NH ₄ ⁺	(mg/L)	155	1529	3.9
SO ₄ ²⁻	(mg/L)	200	2042	0
Cl ⁻	(mg/L)	2000	29784	1.1
NO _x	(mg/L)	1426	14106	27.6
TDS	(mg/L)	8009	74166	47.1

Il software non permette di modellizzare i tre stadi combinati insieme, ma permette la scelta di diverse configurazioni di processo ad osmosi inversa. Le configurazioni utilizzate per il caso in esame sono: *single pass design* ovvero uno stadio singolo senza ricircolo; *two stage concentrator* cioè un doppio passo in cui nel secondo stadio è convogliato il concentrato del primo stadio.

RO1 e RO2

In un primo momento sono stati dimensionati il primo ed il secondo stadio scegliendo la configurazione *two stage concentrator* in cui il concentrato del RO1 viene trattato nello stadio RO2 come indicato in Figura 56.

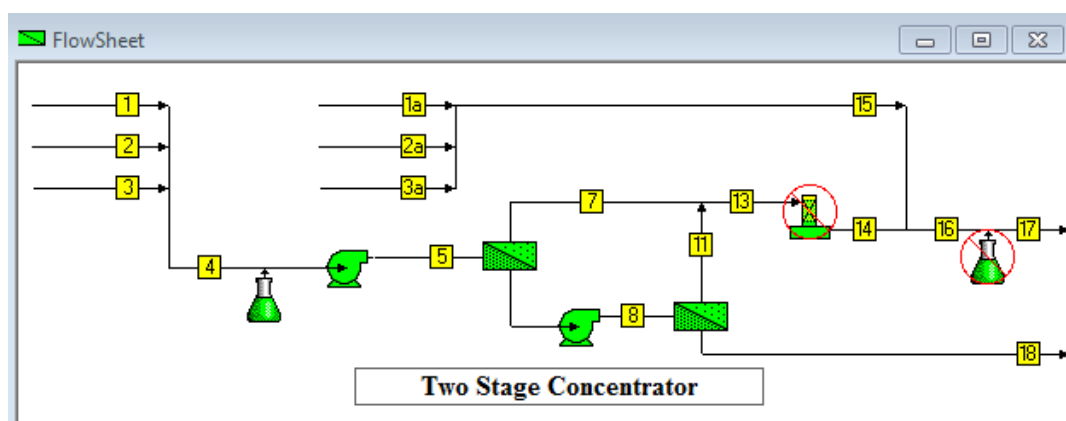


Figura 56 Simulazione RO1 e RO2 MKS ROPRO

I punti 1,2,3 indicati nella Figura 56 rappresentano gli influenti del comparto a membrane, in questo caso è presente un unico influente e la caratterizzazione coincide con quella riportata in Tabella 42. ; per ottenere informazioni sulla qualità dei flussi, il programma esegue un bilancio ionico tra anioni e cationi in automatico, la temperatura di lavoro è impostata sui 25 °C. In un secondo momento è stata eseguita la simulazione alla temperatura di 0 °C e 23 °C per il dimensionamento delle pompe. Viene previsto il condizionamento dell'influente a pH 5.5 dosando acido cloridrico (96% w/w). Il valore di setpoint a pH 5.5 coincide alle migliori prestazioni della membrana in termini di reiezione.

La percentuale di recupero dello stadio RO1 è impostata al 75%. La membrana utilizzata è del tipo a spirale (TFC-HR Brackish High Rejection modello TFC 8060-HR-590) con superficie filtrante complessiva è di 493.2 m² ed flusso di permeato è di 21.6 L/m²/h. La pressione massima operativa del modulo a membrana è 41.4 bar, quella di lavoro invece è di 16.8 bar. Per quanto riguarda la rimozione degli inquinanti, la percentuale di rimozione dell'ammoniaca risulta del 85%, quella dei cloruri è pari a 93%.

Nel secondo stadio RO2 la percentuale di recupero è impostata sul 65%, la membrana scelta è il modello 8060- HF-630, con superficie filtrante è di 117 m² e flusso di permeato di 19.7 L/m²/h. La pressione massima che può raggiungere è di 82.7 bar, invece la pressione operativa restituita dal modello è pari a 52.6 bar. Nello stadio ad alta pressione l'ammoniaca viene ridotta del 97%, invece la reiezione dei cloruri è del 99%.

La caratterizzazione del concentrato residuo dal RO2 è riportata in Tabella 42. I parametri risultano incrementati di un fattore 10 rispetto la concentrazione influente, tranne per i cloruri che incrementano di un fattore 15 a causa del dosaggio di HCl. Il dosaggio di acido per il condizionamento dell'influente è stato quantificato in 135 kg/d (HCl 96% w/w).

RO3

Per la simulazione del terzo stadio di affinamento è utilizzata la configurazione *single pass*, in ingresso sono inserite le caratteristiche chimico-fisiche del permeato del primo e del secondo stadio ricavate selezionando la casella 13 (Figura 56). La configurazione del terzo stadio è riportata in Figura 57. Il dimensionamento viene fatto con una procedura iterativa, sostituendo i dati di caratterizzazione alla voce 18 (Figura 57, ricircolo del concentrato RO3) nel primo stadio RO1 come influente.

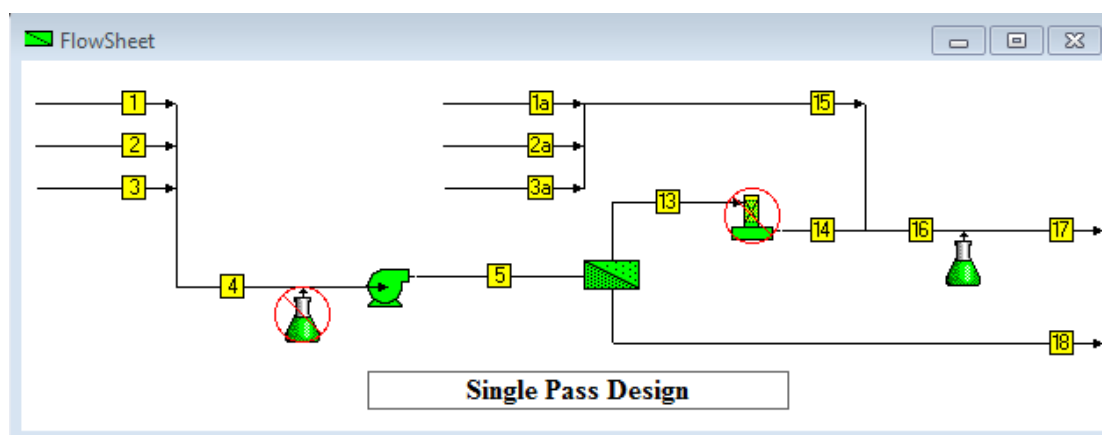


Figura 57 Simulazione RO3 KMS ROPRO

La percentuale di recupero nel terzo stadio è dell'87%. Le membrane scelte sono del tipo a spirale TFC ULP Brackish Ultra Low Pressure modello TFC 8060-ULP-630, per una superficie totale di 351 m². Il flusso di permeato attraverso la membrana è di 32 L/m²/h. La pressione operativa massima dei moduli a membrane è di 24.1 bar, mentre la pressione operativa restituita dal modello è di 8 bar.

Il pH del permeato finale del terzo stadio è uguale a 4.3, per questo viene prevista la neutralizzazione dell'effluente mediante dosaggio di soda caustica, al fine di innalzare il pH fino a 7. Il dosaggio di soda a scaglie è stato calcolato in 53 kg/d (NaOH 99% w/w).

Per quanto riguarda le prestazioni di rimozione, l'ammoniaca nell'RO3 è ridotta del 89%, invece i cloruri vengono ridotti del 96%.

La caratterizzazione del permeato RO3 è riportata in Tabella 42. Dai risultati le concentrazioni degli ioni in soluzione appaiono quasi nulle a meno degli NOx (27.6 mg/L).

Dimensionamento pompe e consumi energetici

La scelta delle pompe è stata fatta selezionando le macchine in modo da garantire la portata richiesta alla pressione di lavoro ottenuta a 0°C (Tabella 43). Il calcolo dei consumi energetici, relativo ad ogni stadio invece, avviene considerando la temperatura di 23°C.

Tabella 43 Risultati del modello relativi alle temperature 0°C e 23°C, e caratteristiche delle pompe individuate

	unità di misura	RO1	RO2	RO3
Pressione operativa (0°C)	bar	23.8	70.7	18.1
Pressione operativa (23°C)	bar	17.6	53.4	8.5
tipo pompa		CRN 20-17	BMS 17-22 HS-E-C-P-A	CRN 20-12
Potenza installata	kW	18.5	70	15
Potenza effettiva	kW	14.4	23.6	9
Rendimento	%	88	24.5	83
consumo specifico	kWh/m ³	1.01	6.65	0.7
costo specifico	€/m ³	0.15	1	0.1

La pompa adottata nel primo stadio è del tipo CNR 20-17 (Grundfos), con una potenza installata di 18.5 kW, alla temperatura di lavoro di 23 °C raggiunge la potenza operativa di 14.4 kW con un rendimento dell'88%. Il consumo specifico in relazione alla portata trattata (RO1) è di 1.01 kWh/m³ e quindi un costo specifico rispettivo di 0.15 €/m³. Il costo dell'energia si considera uguale a 0.15 €/kWh.

Per il secondo e terzo stadio sono state individuate le pompe BMS 17-22 HS-E-C-P-A e CNR 20-12 (Grundfos), potenza installata di 23.6 e 9 kW rispettivamente, e consumi energetici specifici di 6.65 e 0.7 kWh/m³ relativi all'influente del singolo stadio (Tabella 43).

Lo scopo della modellizzazione RO in triplo stadio è stato determinare i consumi energetici specifici, adottando le percentuali di recupero specificate per ogni stadio. Il valore totalitario, considerando di trattare i 300 m³/d di influente alla fase RO1, risulta pari a 4.9 kWh/m³. Distribuito in ordine nei tre livelli di filtrazione come di seguito: RO1 = 1.12 kWh/m³ (23%), RO2 = 3.04 kWh/m³ (62%), RO3 = 0.76 kWh/m³ (15%).

Valutazioni economiche

L'investimento iniziale per la piattaforma esistente (realizzata nel 2008) ammontava a 2 milioni di euro. L'importo dell'investimento viene ripartito: come 40% per i lavori civili (CW) (Tabella 44), 50% per i sistemi tecnologici (TECHS) e 10% per gli impianti elettrici (ELEQ). Il costo della manutenzione annuale (c_n) relativo ad ogni voce (CW, TECHS e ELEQ), viene calcolata come percentuale sul valore di investimento rispettivo, le aliquote sono rispettivamente del 3%, 5% e 5%. Gli altri costi, derivano dal monitoraggio dell'esistente, e dai relativi costi specifici. Le singole voci sono illustrate in Tabella 44.

Tabella 44 Costi annuali (c_n) relativi alla piattaforma esistente

	Costo annuale c_n	Costo specifico	Consumo specifico
Consumi energetici	€/y 105,120	€/kWh 0.15	kWh/m ³ 6.4
Smaltimento fanghi	€/y 48,200	€/ton 100	kg/y 482000
Costo del lavoro	€/y 28,710	€/h 13.75	h/y 2088
Costo dei reagenti	€/y 59,395		
CW	€/y 24,000	% 3	dell'investimento
TECHS	€/y 50,000	% 5	dell'investimento
ELEQ	€/y 10,000	% 5	dell'investimento
Costi di gestione e manutenzione	€/y 84,000		
$\sum c_n$	€/y 325,425		

L'investimento iniziale del sistema RO in triplo stadio è stimato da un costo specifico di 6.2 €/m³/d (Ettouney et al., 2002; Kesieme et al., 2013). Il costo di investimento risulta quindi di 1.87 milioni di €, l'impianto si intende realizzato su skid trasportabile, dotato di tutta l'elettromeccanica necessaria, del piping, dei dispositivi di controllo e monitoraggio nonché dei serbatoi di stoccaggio. I relativi costi di gestione annuali sono riportati in Tabella 45.

I consumi dei reagenti sono relativi al condizionamento del pH e alla pulizia delle membrane. I reagenti per il condizionamento derivano dal calcolo software, ma l'acido cloridrico è stato sostituito dal solforico (30% w/w) su rapporto stechiometrico, poiché ritenuto più maneggiabile durante le operazioni di lavoro. I dosaggi così ottenuti sono di 181 kg/d per l'H₂SO₄ e di 178 kg/d di NaOH (30% w/w), per i costi rispettivi di 22000 €/y e 10400 €/y.

Tabella 45 Costi annuali (c_n) relativi al comparto RO in triplo stadio

	Costi annui c _n	Costo specifico	Consumo specifico		
Consumo energia altri dispositivi	€/y 197,100	€/kWh	0.15	€/m ³	1.8
Consumi energetici RO1	€/y 91,980	€/kWh	0.15	€/m ³	0.84
Consumi energetici RO2	€/y 21,900	€/kWh	0.15	€/m ³	0.2
Consumi energetici RO3	€/y 19,710	€/kWh	0.15	€/m ³	0.18
Totale consume energetici	€/y 330,690			€/m ³	3.02
Costi di gestione e manutenzione	€/y 10,000			€/m ³	0.091
Analisi di laboratorio	€/y 8,000			€/m ³	0.073
Basic cleaner RO1	€/y 34,821	€/m ³	0.318		
Acid cleaner RO1	€/y 3,285	€/m ³	0.03		
Basic cleaner RO2	€/y 10,841	€/m ³	0.099		
Acid cleaner RO2	€/y 2,190	€/m ³	0.02		
Acid cleaner RO3	€/y 219	€/m ³	0.002		
NaOH 96%w/w pH conditioning	€/y 2,081	€/m ³	0.019	kg/m ³	0.1
H ₂ SO ₄ 96%w/w pH conditioning	€/y 65,700	€/m ³	0.6	kg/m ³	4
Totale costo reagenti	€/y 119,136				
Σc _n	€/y 467,826				

Il costo dei reagenti per il lavaggio chimico delle membrane è stimato al 15% del costo per condizionamento del pH. Il costo relativo ai lavaggi risulta di 50000 €/y sia per quello acido (acido citrico, acido lattico ed dodecilbenzensolfonato sodico) che per il basico (KOH e Na₄EDTA) al prezzo medio di 6 € per kg di reagente.

Le valutazioni energetiche insieme ai costi dei reagenti permettono di stabilire il costo specifico di esercizio dell'impianto in 2.7 €/m³ (Australian Government, 2002). I consumi energetici sono incrementati fino a 12 kWh/m³ per considerare l'elettromeccanica a servizio dell'impianto (Pearce, 2008), ed infine il costo di smaltimento del concentrato è considerato uguale a 100 €/m³.

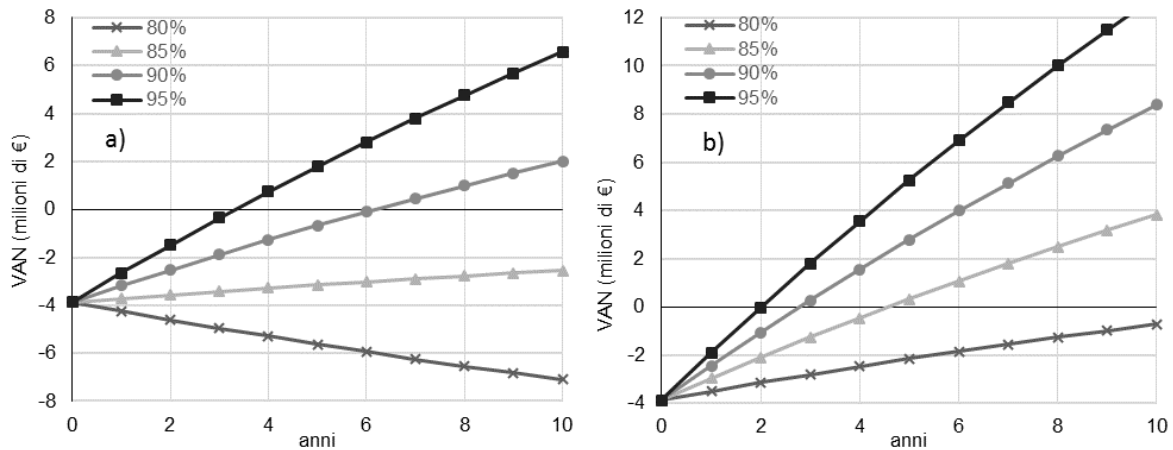


Figura 58 Risultati del VAN. Tariffa di conferimento rifiuti liquidi di 23 €/m³ (a) e 30 €/m³ (b)

I risultati del calcolo del VAN sono riportati in Figura 58. Poiché l'analisi finanziaria non tiene in considerazione il costo per la sostituzione delle membrane, il rientro dell'investimento si considera accettabile entro i 5 anni. Inoltre, i costi energetici della piattaforma vanno considerati approssimati in eccesso, perché il dato di consumo è riferito ad una potenzialità di fatto di 170 m³/d. In realtà, sfruttando appieno la capacità nominale dell'impianto (Piattaforma di Falconara), il costo energetico relativo risulta inferiore (Figura 55).

Con la tariffa di 23€/m³ (Figura 58a) ed un recupero del 80% l'investimento iniziale risulta sconveniente, mentre con un recupero a partire dal 90% (l'investimento iniziale rientra entro 6 anni) lo scenario risulta conveniente. Invece con la tariffa di 30€/m³ il VAN ritorna a zero nei 5 anni già dallo scenario di recupero del 85% ed il corrispondente valore a 10 anni coincide a 3.8 milioni di €.

4.4 Test RO piattaforma trattamento rifiuti liquidi

Di seguito vengono illustrate dettagliatamente, in ordine cronologico, le prove dei tre stadi RO (RO1, RO2, RO3) per ogni serie effettuata (A, B, C).

4.4.1 Prima serie di test (A)

La prima serie di test è seguita e monitorata in campo per tutta la durata degli esperimenti. Poiché si tratta della prima installazione dell'impianto pilota, per verificare il corretto funzionamento di ogni dispositivo e degli allarmi di sicurezza, i test sono effettuati per una durata di 8 ore al giorno. Dopo l'interruzione del processo, le membrane vengono sottoposte ad un flussaggio con acqua, per evitare di lasciarle a contatto con la matrice salina durante la notte. Gli esperimenti riprendono poi il giorno seguente.

Inoltre, trattandosi di test introduttivi, la caratterizzazione analitica sui flussi di influente, permeato e concentrato è fatta con frequenza di 2 ore, nelle serie successive invece la frequenza è stata ridotta a 3 campioni giornalieri.

RO1-A

Il refluo da trattare è stoccato nel serbatoio di accumulo T-0 (Figura 59) e viene rifornito ogni giorno in concomitanza dell'inizio del test. Dal serbatoio di accumulo, il refluo viene inviato al serbatoio buffer T-1, in questo caso la ricarica avviene in automatico sulla base del segnale del galleggiante posizionato all'interno. Il refluo è inviato all'impianto pilota, subisce i pretrattamenti di MF e viene condizionato a pH 6.5 mediante dosaggio di acido solforico. L'RO produce due flussi in uscita: il permeato ed il concentrato/ricircolo. La portata influente di circa 1.1 m³/h è la portata consigliata dal produttore delle membrane per garantire un'adeguata azione di cross-flow sulla superficie della membrana per la pulizia. Poiché il flusso influente è considerevolmente superiore alla produzione di permeato (100 L/h), una parte del flusso di concentrato (ricircolo) ritorna al serbatoio buffer. Nella pratica di esercizio, si assiste ad un aumento costante delle concentrazioni influenti, come indicato dal parametro della conducibilità dell'influente (EC In, Figura 62).

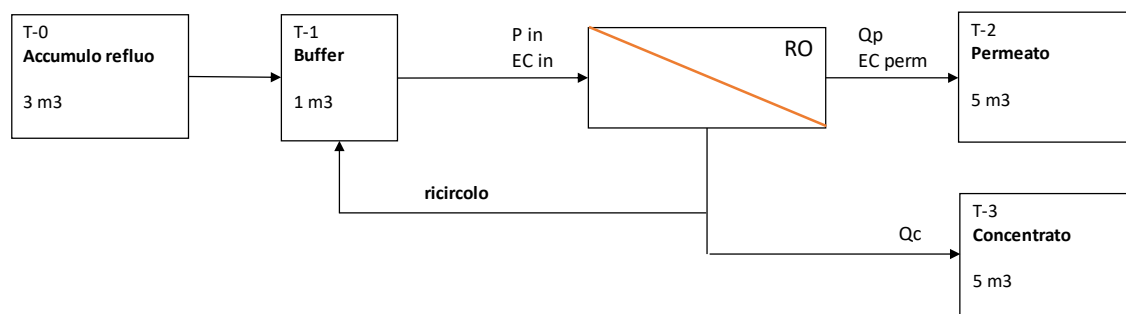


Figura 59 Schema di processo RO1A

Sono impostati i setpoint di portata di permeato (Q_p) e pressione massima (P_{max}) rispettivamente pari a 100 L/h e 67 bar. La Q_p viene mantenuta costante fino al raggiungimento della P_{max} (Figura 60), alla 45° ora di prova la portata di permeato equivale a 95 L/h. La temperatura del refluo in ingresso alle membrane varia nell'arco della giornata di prova, da 28°C fino a 39°C (Figura 63), la temperatura media è pari a $34.3 \pm 2.4^\circ\text{C}$.

Durante il test si cerca di mantenere costante (e pari al 70%) la percentuale di recupero istantanea, ossia la ripartizione tra la portata di permeato e la portata del concentrato (Q_c). In realtà le regolazioni della portata Q_c vengono fatte manualmente, ed il valore risulta variabile nel tempo (Q_c - Figura 60). Nelle 47 ore di prova, la ripartizione Q_p/Q_c (Figura 61) è mediamente del 78% (Q_p) e 22% (Q_c).

Il concentrato è accumulato nel serbatoio T-3, il permeato è inviato al serbatoio T-2. In questa prima fase viene trattato un volume di percolato ultrafiltrato di 6.9 m³. A fine prova si ottengono due volumi residui di concentrato: uno è il refluo accumulato nel serbatoio T-3, l'altro è il residuo rimasto nel serbatoio buffer T-1. Dal bilancio idraulico (Tabella 47) risulta un recupero Re% del 66%.

Tabella 46 Valori di setpoint Q_p e P_{max} . RO1A

Setpoint portata di permeato	Q_p	L/h	100
Setpoint pressione massima	P_{max}	bar	67

Tabella 47 Bilancio idraulico RO1A

Percolato trattato	6904	L	100	%
Concentrato residuo	2334	L	34	%
Permeato prodotto	4570	L	66	%

Tabella 48 Condizioni di lavoro medie di prova. RO1A

Portata di permeato media	Q_p	L/h	99.2
Flusso specifico medio	J_w	L/m ² /h	12.9
Portata di concentrato media	Q_c	L/h	29.4
Pressione media di esercizio	P_{media}	bar	51.3

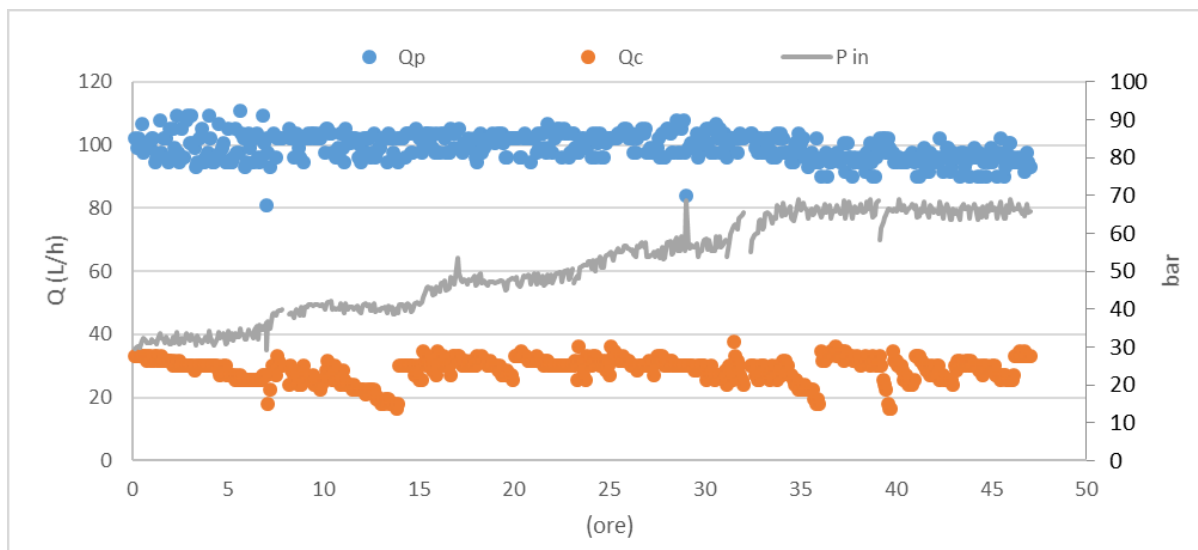


Figura 60 Portate di permeato (Q_p) e concentrato (Q_c), e pressione di lavoro (P_{in}). RO1A

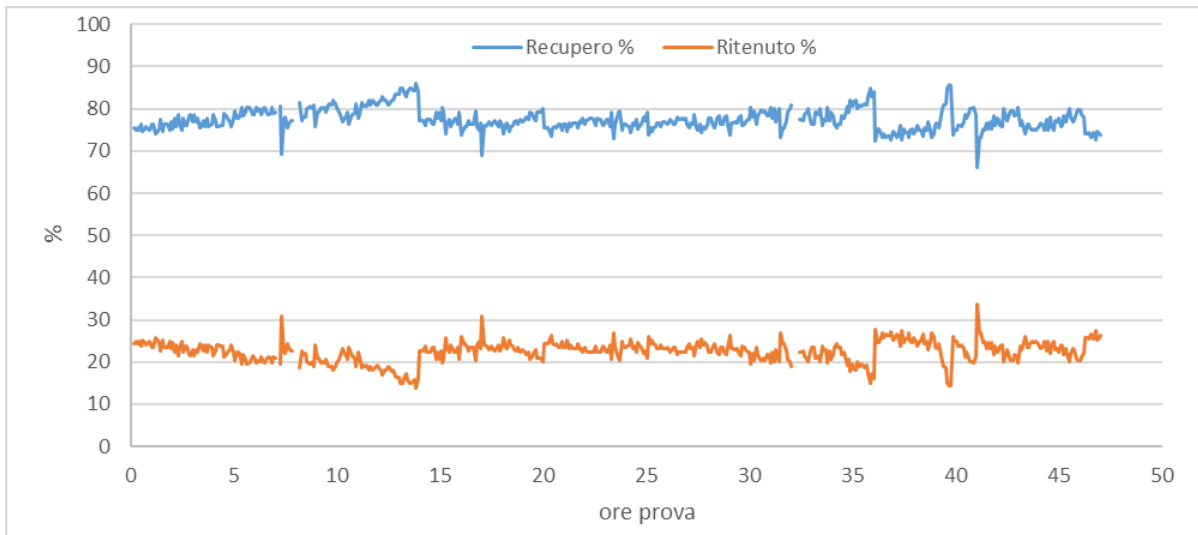


Figura 61 Ripartizione percentuale tra Q_p e Q_c . ROIA

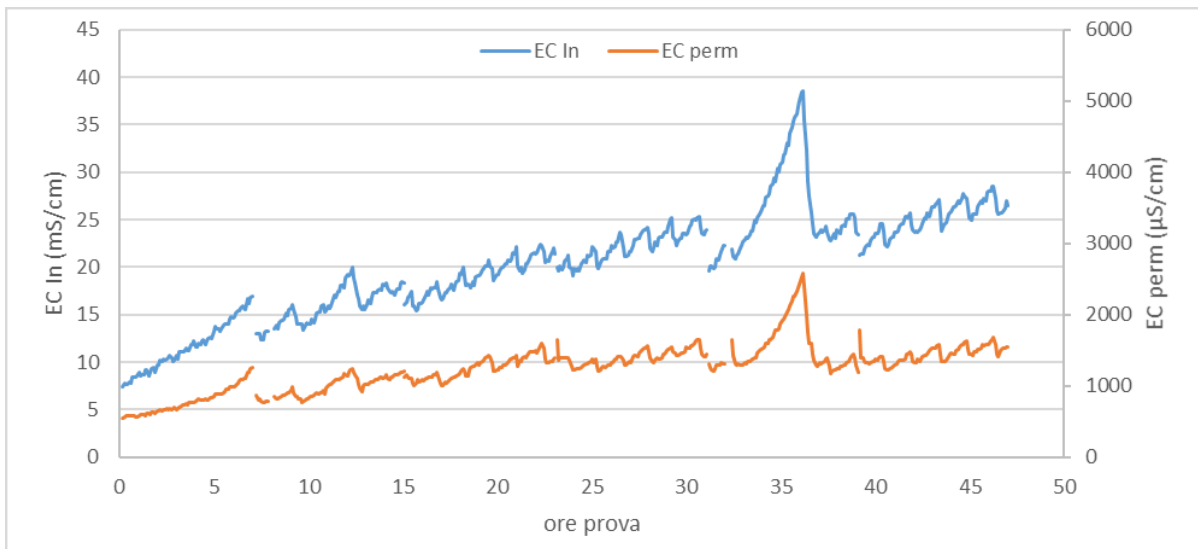


Figura 62 Conducibilità elettrica di influente (EC in) e permeato (EC perm). ROIA

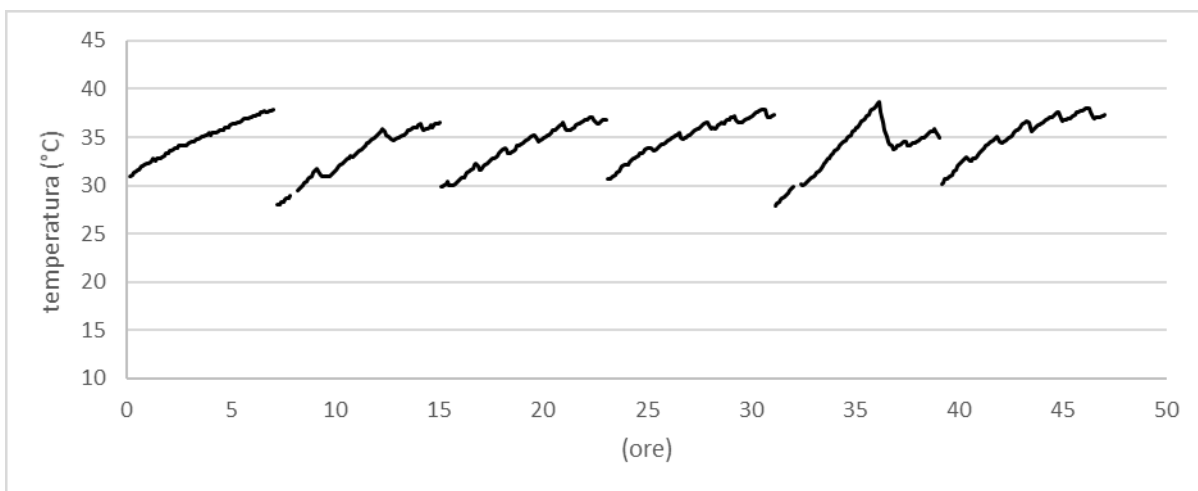


Figura 63 Temperatura di lavoro nel test ROIA

Ad inizio prova l'influente è caratterizzato da una conducibilità di 7.4 mS/cm, a conclusione del test, per effetto del flusso di ricircolo, la conducibilità arriva fino a 26.5 mS/cm. La pressione di lavoro in ingresso al modulo di membrane varia tra 29 bar e 67 bar (valore di setpoint). L'incremento della pressione di lavoro è dovuto sia all'effetto del fouling, sia dall'incremento di pressione osmotica della

soluzione da trattare. La pressione media di prova è stata di 51.3 bar, con un flusso specifico medio di 12.9 L/m²/h.

Di seguito viene riportata la caratterizzazione media della matrice influente tal quale (Tabella 49), quella del permeato e quella del concentrato residuo RO1A.

Tabella 49 Caratterizzazione del percolato UF, del permeato e del concentrato prodotti nell'RO1A

RO1A		Influente	Concentrato	Permeato
EC 25°C	mS/cm	7.7	21.5	1.01
pH		7.3	6.9	5.8
Alk	mgCaCO ₃ /L	305	231	48
COD	mg/L	868	2358	26
N-NH ₄	mg/L	10	18	8
TKN	mg/L	22	42	10
N-NO ₂	mg/L	37	73	11
N-NO ₃	mg/L	375	1064	61
P-PO ₄	mg/L	6	29	0.1
Cl	mg/L	1598	4607	102
Na	mg/L	1226	3305	118
TDS	mg/L	5537	16179	612

Dal calcolo del bilancio di massa, le efficienze di rimozione del primo stadio RO, secondo le modalità di prova seguite, sono: E%COD = 99%, E%N-NH₄ = 46.8%, E%N-NO_x = 88.5%, E%Cl = 95.8%, E%TDS = 92.7%.

RO2-A

Il secondo stadio RO ad alta pressione ha l'obiettivo di ridurre il volume di concentrato ottenuto precedentemente, raggiungendo la massima prestazione con la tecnologia in dotazione e con i setpoint di lavoro impostati (Tabella 50). Si applica l'RO2 sul serbatoio del concentrato (T-3, Figura 64), e sul serbatoio buffer (T-1), distintamente, uno dopo l'altro. Tra le due prove viene effettuato un ciclo di pulizia delle membrane con acqua. A differenza del RO1A non viene spillato il concentrato, il processo avviene in condizioni batch riciclando l'influente sempre nello stesso serbatoio ed estraendo permeato. Il permeato viene destinato al serbatoio T-2 ed il test procede fino al raggiungimento di un recupero del 70% sul volume di partenza.

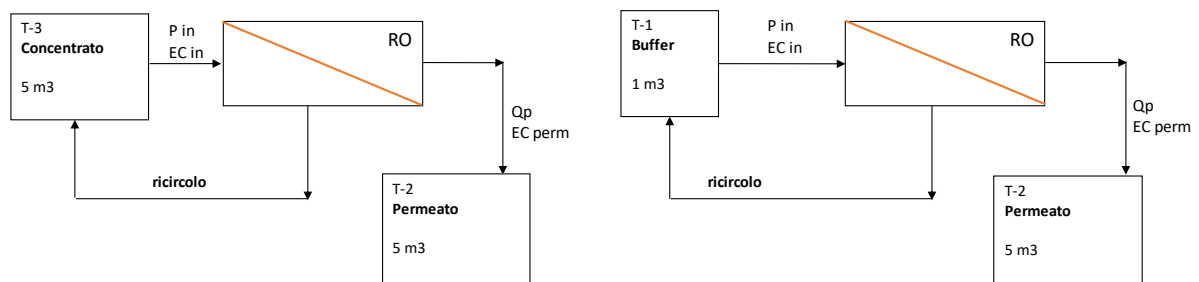


Figura 64 Schemi di processo RO2A

Tabella 50 Valori di setpoint Qp e Pmax. RO2A

Setpoint portata di permeato	Qp	L/h	50
Setpoint pressione massima	Pmax	bar	90

I serbatoi di stoccaggio sono esposti all'esterno per cui la temperatura di processo è soggetta a variazioni giornaliere. Inoltre, il refluo che è costantemente in ricircolo sullo stesso serbatoio, subisce un

riscaldamento dovuto alle dissipazioni termiche dell'elettromeccanica (Figura 67). La temperatura varia tra 20°C e 36°C, quella media risulta di $29.1 \pm 3.5^\circ\text{C}$.

La portata di permeato Q_p (Figura 65) rimane costante per tutta la prova, pari a quella di setpoint (50 L/h). La prova RO2 procede per 21.5 ore utilizzando il serbatoio del concentrato come infuente, e successivamente per altre 14 ore sul serbatoio buffer.

La pressione di esercizio iniziale corrisponde a 12.5 bar in entrambi i casi, ma il refluo contenuto nel buffer risulta maggiormente salino rispetto all'altro, infatti il valore EC iniziale è pari a 20.9 mS/cm e 17 mS/cm rispettivamente. La pressione di esercizio raggiunge il massimo di 35.4 bar allo stop della prova. La pressione media risulta pari a 21.3 bar.

Rispetto alla prova del primo stadio RO1A, la portata di permeato è stata ridotta a 50 L/h perché la matrice influente è molto più concentrata. I valori di pressione riscontrati nell'RO2 però, risultano inferiori allo stadio RO1, in contrasto con le aspettative. La pressione di esercizio inferiore influisce sulle prestazioni della membrana RO in termini di reiezione (Jonsson and Macedonio, 2010), nel caso specifico abbassando la portata di permeato, la pressione incide sulla qualità del permeato ottenuto.

Tabella 51 Condizioni di lavoro medie di prova. RO2A

Portata di permeato media	Q perm	L/h	50
Flusso specifico medio	Jw	L/m ² /h	6.5
Pressione media di esercizio	P media	bar	21.3

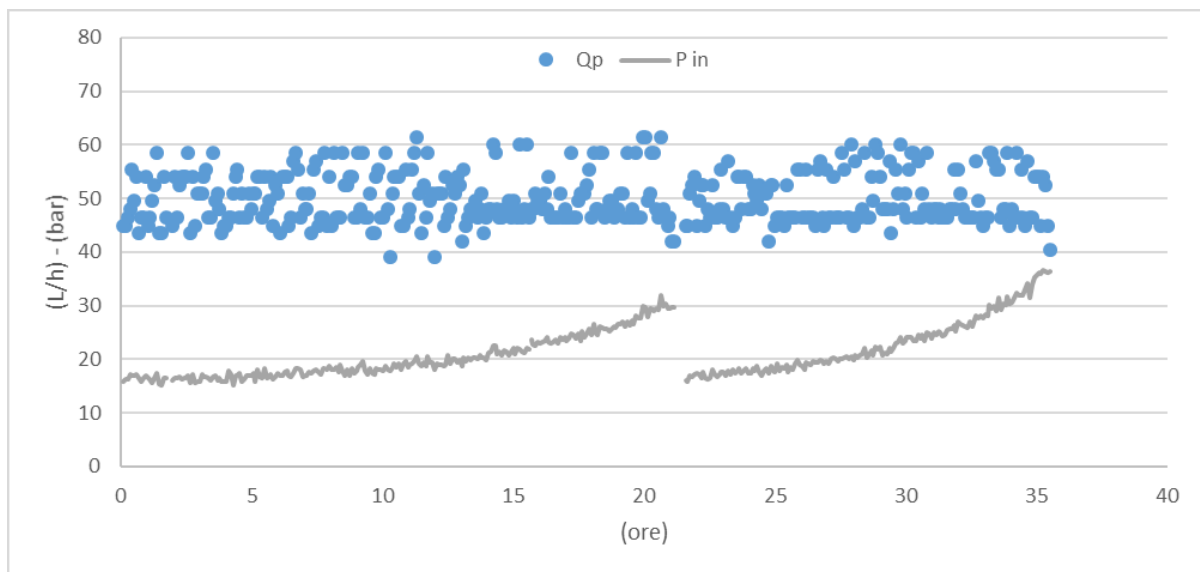


Figura 65 Portata di permeato (Q_p) e pressione in ingresso alla membrana. RO2A

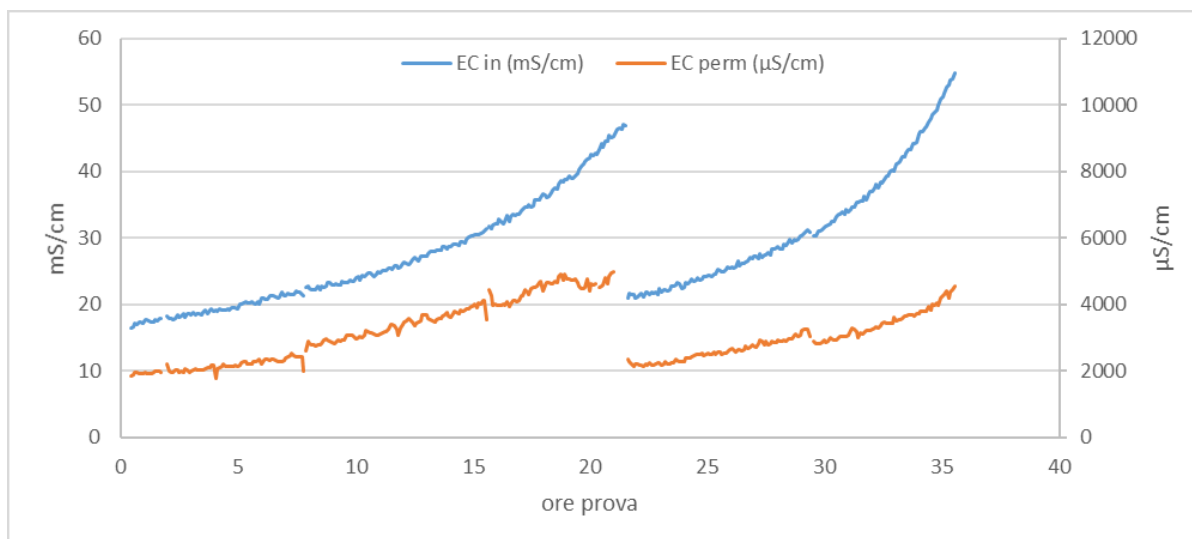


Figura 66 Conducibilità elettrica dell'influente e del permeato. RO2A

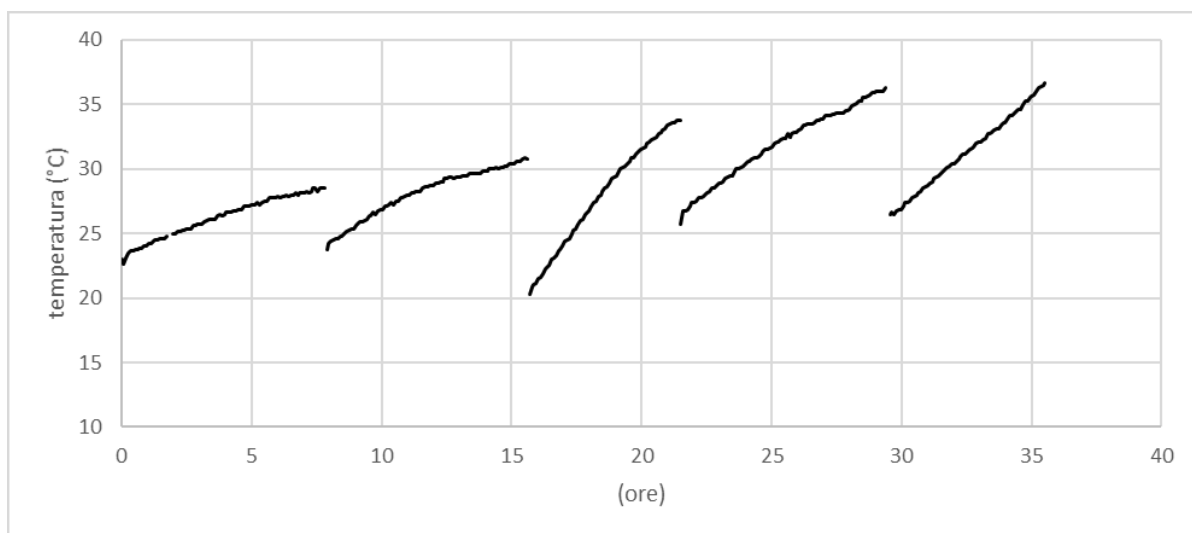


Figura 67 Temperatura di processo. RO2A

Dal bilancio idraulico si valuta la percentuale di recupero del secondo stadio RO (combinando i risultati ottenuti nei due serbatoi T-1 e T-3) che corrisponde al 74%. La percentuale di recupero complessiva, sommando RO1 ad RO2 ottenuta nella prima serie A risulta del 91%.

Tabella 52 Bilancio idraulico RO2A

Percolato trattato	2334	L	100	%
Concentrato residuo	616	L	26	%
Permeato prodotto	1718	L	74	%

Tabella 53 Caratterizzazione analitica del permeato RO2A ed efficienze di rimozione

	COD	N-NH ₄	TKN	N-NO _x	P-PO ₄	Cl	Na	TDS
Conc. (mg/L)	43	6	6	233	1	641	471	2451
E%	98.7%	80.6%	88.4%	85.1%	96.5%	89.9%	89.5%	88.2%

RO3-A

Il terzo stadio RO3A è l'ultimo stadio di affinamento, il serbatoio T-2 (5 m³) dove sono stati accumulati i due permeati RO1 ed RO2 viene collegato idraulicamente al pilota RO, per essere filtrato nuovamente. La modalità di prova è la stessa seguita precedentemente (Figura 64), ossia il volume influente viene concentrato nello stesso serbatoio, ma in questo caso il permeato è destinato allo scarico.

L'influente è caratterizzato da un valore di conducibilità di 1.28 mS/cm (Tabella 54), a meno delle concentrazioni dei composti azotati (60 mgN-NO₂/L, 11 mgN-NO₃/L, 8.4 mgN-NH₄/L), il refluo rappresenta un potenziale scarico in acque superficiali.

La portata di permeato, che è incrementata a 250 L/h (Tabella 55), viene mantenuta costante durante le 18.7 ore di prova. La pressione di lavoro è di 23.4 ± 1.0 bar. L'andamento decrescente della pressione (Figura 68) è legato all'aumento della viscosità dell'acqua causato dalla temperatura (Figura 70). La temperatura media di processo è pari a 29 ± 1.5°C.

Tabella 54 Caratterizzazione analitica dell'influente iniziale, del permeato ed efficienze di rimozione. RO3A

RO3-A	EC	pH	Alk	COD	N-NH ₄	TKN	N-NO _x	P-PO ₄	Cl	Na	TDS
	mS/cm		mgCaCO ₃ /L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Influente	1.283	6.0	12	35.1	8.4	8.4	70.9	1.3	145.2	171.2	822
Permeato	0.093	5.4	3.8	7.1	5.1	5.2	5.6	0.0	5.5	11.5	60
E%				81.8%	45.1%	43.9%	92.9%	100%	96.6%	93.9%	93.5%

Tabella 55 Valori di setpoint Qp e Pmax. RO3A

Setpoint portata di permeato	Qp	L/h	250
Setpoint pressione massima	Pmax	bar	60

Tabella 56 Condizioni di lavoro medie di prova. RO3A

Portata di permeato media	Qp	L/h	251
Flusso specifico medio	J	L/m ² /h	32.7
Pressione media di esercizio	P media	bar	23.4

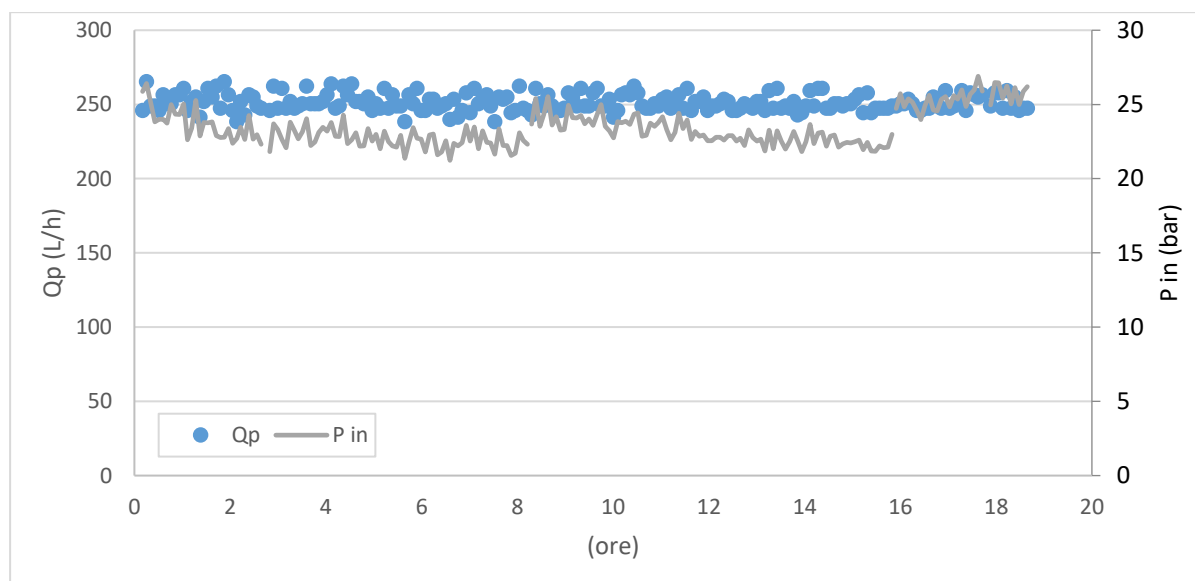


Figura 68 Portata di permeato Qp e pressione di esercizio. RO3A

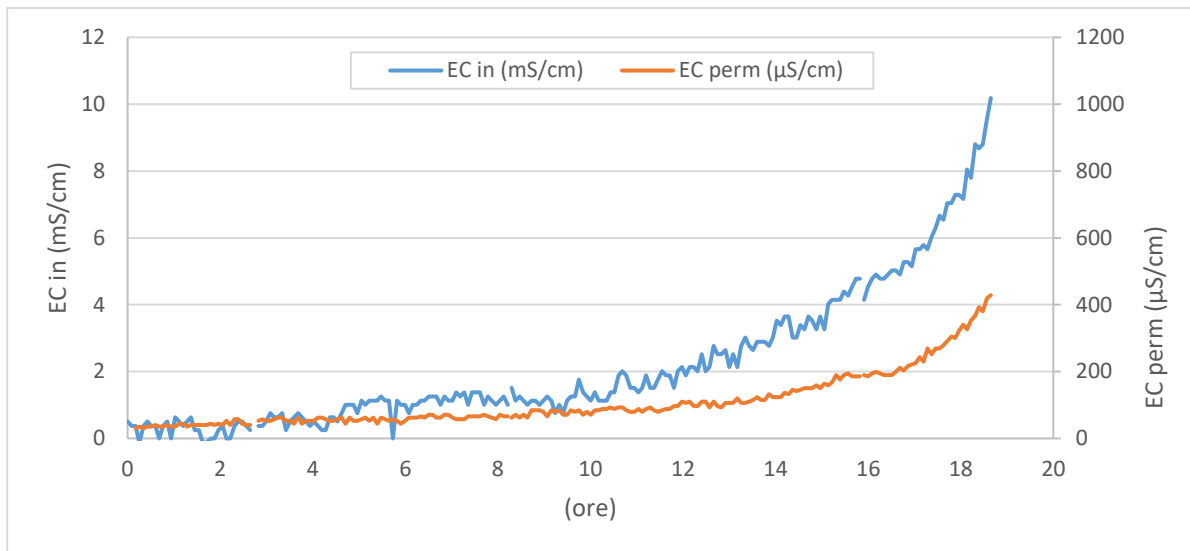


Figura 69 Conducibilità dell'influente e del permeato. RO3A

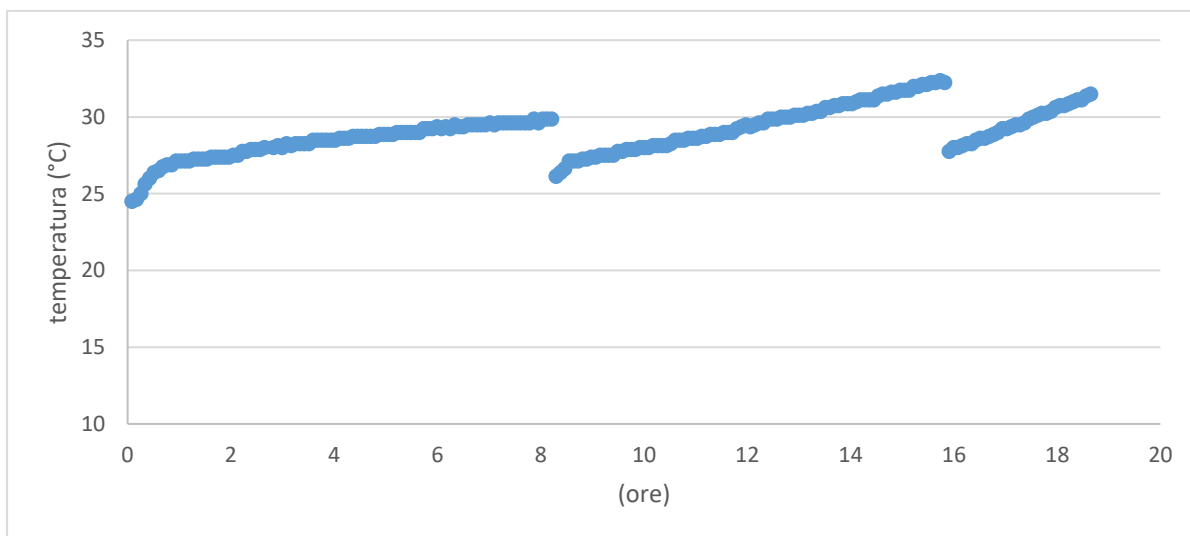


Figura 70 Temperatura di processo. Prova RO3A

Dal bilancio di massa vengono calcolate le efficienze di rimozione delle singole specie inquinanti (Tabella 54). La rimozione del COD è del 81.8%, risulta inferiore rispetto alle prove precedenti (dove la rimozione è superiore al 98%), sono scarse anche le prestazioni nei confronti dell'azoto ammoniacale ($E\%N-NH_4 = 45.1\%$) in linea con la prova RO1. Il trattamento risulta efficace invece nei confronti degli NOx, con una rimozione del 92.9%, l'azoto totale in uscita con il permeato dell'RO3 risulta pari a 10.4 mg/L.

4.4.2 Seconda serie di test (B)

RO1-B

Viene replicato il primo stadio dell'RO per il trattamento del percolato ultrafiltrato. Rispetto alla prova RO1A, cambiano la modalità operativa e l'organizzazione dei serbatoi, inoltre i test vengono eseguiti in continuo nell'arco di 24 ore, senza stop e senza flussaggi intermedi come nelle prove della serie di test "A". La caratterizzazione analitica è ridotta a 3 campioni giornalieri, prelevati ad intervalli regolari di 4 ore sui flussi di influente, permeato e ricircolo.

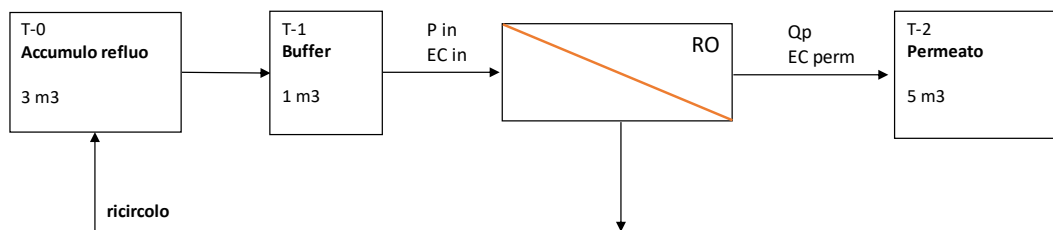


Figura 71 Schema di processo RO1B

Il serbatoio di accumulo (T-0) ed il serbatoio buffer (T-1) sono collegati idraulicamente e costituiscono un unico grande serbatoio da 4 m³ (Figura 71); il flusso del ricircolo è stato deviato nel serbatoio di accumulo. In questo test non viene spillato il concentrato.

Il test procede concentrando costantemente il refluo nell'unico serbatoio di accumulo, nel quale confluisce anche il percolato fresco. La matrice da trattare viene caricata nello stesso due volte al giorno, in modo da garantire autonomia e continuità del trattamento. Le ricariche del percolato UF sono visibili nel grafico della conducibilità elettrica influente (EC_{in}, Figura 73), ogni picco di segnale ed il successivo abbassamento corrisponde ad una ricarica del percolato.

L'effetto di concentrazione, prima della ricarica del refluo, si ripercuote sulla pressione di esercizio (P_{in}, Figura 72). Per garantire la portata di permeato assegnata, la pressione in ingresso aumenta per vincere il gradiente di pressione osmotico.

Nel test RO1B viene trattato un volume di 17 m³, durante 150 ore di prova. La caratterizzazione media dell'influente è riportata in Tabella 58. Con una conducibilità di 11.1 mS/cm, una concentrazione di cloruri di 2.4 g/L risulta molto più salino del refluo della prima prova. La concentrazione di COD (1875 mg/L) e la concentrazione degli NO_x (572 mN/L), insieme alla salinità, rappresentano uno degli ostacoli maggiori al trattamento.

Tabella 57 Valori di setpoint Q_p e P_{max}. RO1B

Setpoint portata di permeato	Q _p	L/h	100
Setpoint pressione massima	P _{max}	bar	67

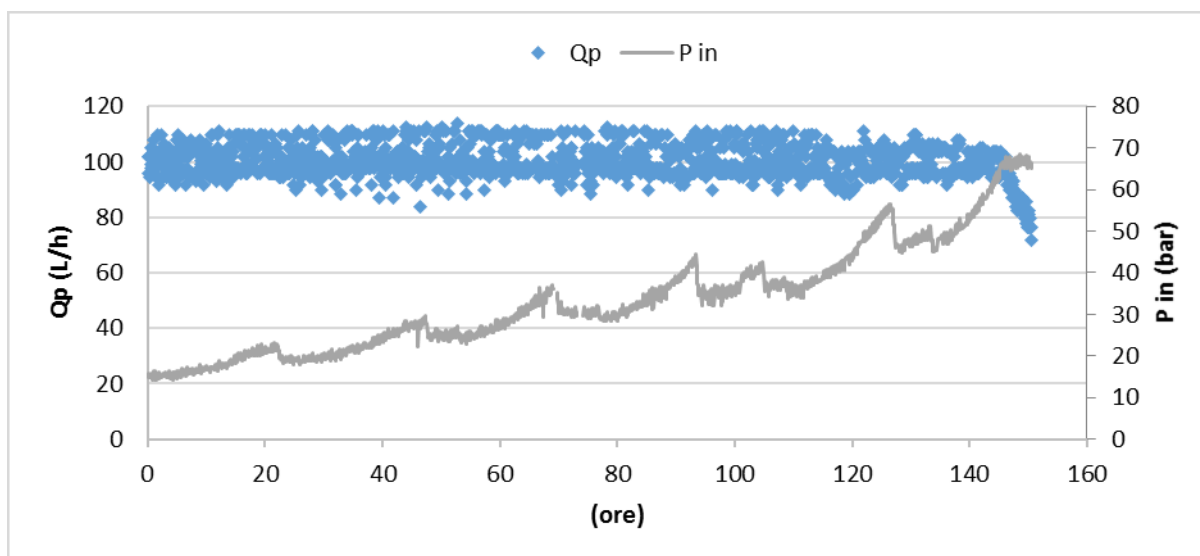


Figura 72 Portate di permeato (Q_p) e concentrato (Q_c), e pressione di esercizio (P_{in}). RO3A

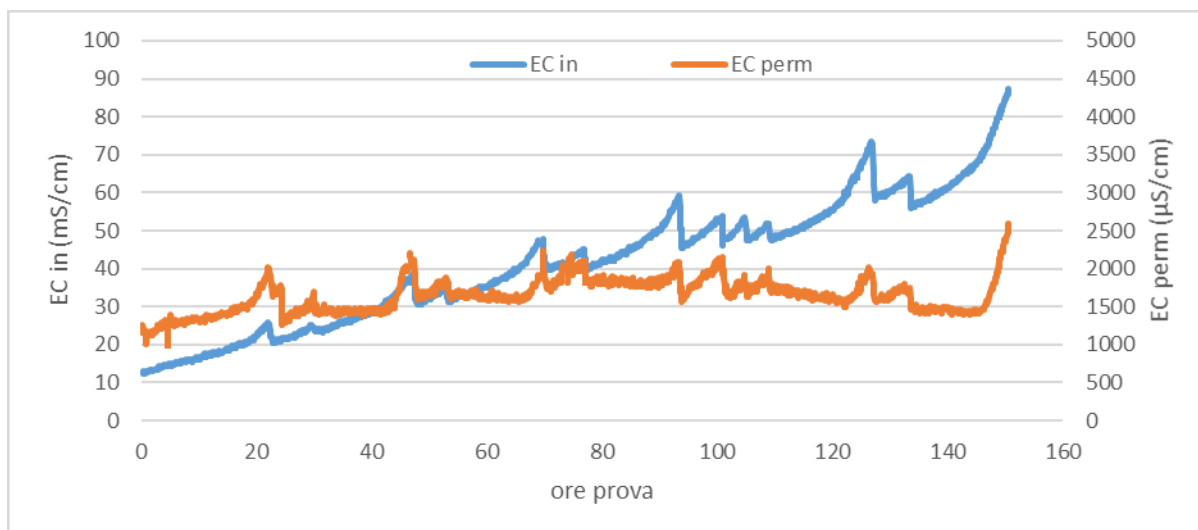


Figura 73 Conducibilità elettrica influente (EC in) e del permeato (EC perm). RO1B

Tabella 58 Caratterizzazione del percolato UF, del permeato, del concentrato prodotti nell'RO1B ed efficienze di rimozione (E%)

RO1B		Influente	Concentrato	Permeato	E%
EC 25°C	mS/cm	11.1	60.3	1.53	
pH		7.3	6.5	5.8	
Alk	mgCaCO ₃ /L	526	1437	44.4	
COD	mg/L	1895	13512	157	92%
N-NH ₄	mg/L	84	422	24	73%
TKN	mg/L	180	504	50	75%
N-NO ₂	mg/L	367	2563	68	84%
N-NO ₃	mg/L	205	1620	38	86%
P-PO ₄	mg/L	8.6	81	0.3	98%
Cl	mg/L	2419	16960	205	93%
Na	mg/L	1872	13983	189	91%
TDS	mg/L	7582	71520	912	90%

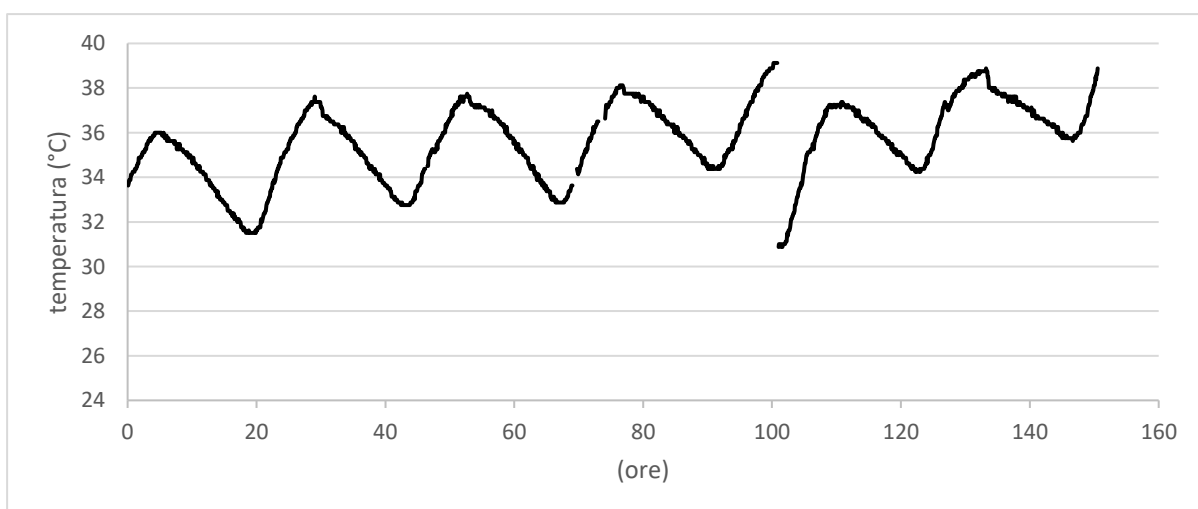


Figura 74 Temperatura di processo. RO1B

La conducibilità influente iniziale corrisponde a 12 mS/cm, per una pressione di lavoro di 16 bar (Figura 72, Figura 73). La portata Q_p di 100 L/h è mantenuta costante per 146 ore, fino al raggiungimento del setpoint di pressione massimo (67 bar), in corrispondenza della conducibilità (EC in) di 70 mS/cm (35°C).

Raggiunta la massima pressione si assiste ad una diminuzione repentina di portata di permeato (Figura 72). Questo effetto è causato sia dall'aumento della conducibilità nelle ultime 4 ore di prova (conducibilità finale pari a 87.4 mS/cm a 38.9°C) sia agli effetti dello sporco pregresso. La portata di permeato allo stop della prova risulta pari a 72 L/h.

La temperatura di processo segue una curva di andamento giornaliera (Figura 74), l'escursione tra minima notturna e massima diurna è di circa 6°C, la temperatura media alle condizioni di lavoro è $35.6 \pm 1.8^\circ\text{C}$.

La prova RO1B, a stata protratta fino al raggiungimento della massima pressione, e poi interrotta per il caduta di Q_p . A differenza della RO1A, a pari condizioni di setpoint, nel test RO1B si ottiene un recupero più ampio del 88%.

Tabella 59 Bilancio idraulico RO1B

Percolato trattato	16845	L	100	%
Concentrato residuo	1950	L	12	%
Permeato prodotto	14895	L	88	%

Tabella 60 Condizioni di lavoro medie di prova. RO1B

Portata di permeato media	Q_p	L/h	100
Flusso specifico medio	J	L/m ² /h	12.9
Portata di concentrato media	Q_c	L/h	0
Pressione media di esercizio	P media	bar	33

A discapito di un recupero di permeato maggiore, le prestazioni complessive di rimozione (E%, Tabella 58) sono inferiori rispetto alla RO1A, ad eccezione dei risultati della rimozione di ammoniaca e TKN, rispettivamente pari al 73% e al 75%.

RO2-B

Lo stadio ad alta pressione, a seguito di RO1B, è sviluppato secondo lo schema riportato in Figura 75. L'impianto pilota è di nuovo alimentato dal serbatoio buffer, sul quale è stata devviata la tubazione del ricircolo. Il permeato viene inviato al serbatoio T-2.

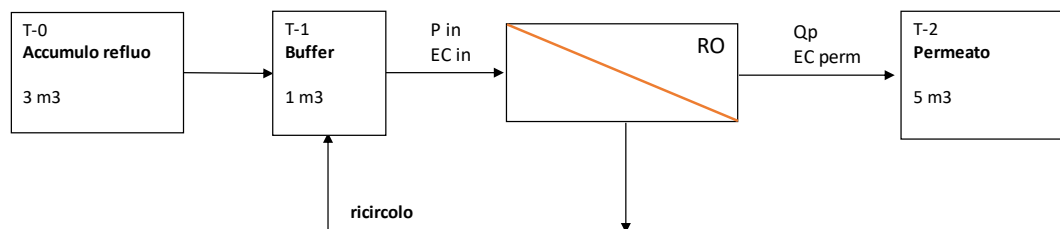


Figura 75 schema di processo della prova RO2B

A differenza dell'RO2A, il processo è iniziato con un valore di portata di permeato di 100 L/h e setpoint di pressione (P_{max}) di 85 bar (Figura 76, Tabella 61). Le impostazioni sono rimaste invariate fino alla 4° ora di prova. In questo primo intervallo la pressione aumenta da 55 a 85 bar. Raggiunto il limite operativo la portata di 100 L/h non è più sostenibile e la portata di permeato Q_p decresce rapidamente fino a 60 L/h. La prova è stata interrotta per poi essere fatta ripartire cambiando i valori di setpoint: $Q_p = 60$ L/h e $P_{max} = 95$ bar.

Nel secondo intervallo di prova la pressione iniziale è di 75 bar, la portata Q_p assegnata viene mantenuta per 2 ore, compensata dall'aumento di pressione fino a 95 bar. In seguito Q_p decresce fino a 24 L/h (il flusso J_w coincide con 3.1 L/m²/h), in corrispondenza del quale la prova è stata interrotta. La temperatura di processo media è stata di $38.6 \pm 2.1^\circ\text{C}$.

Tabella 61 Valori di setpoint Q_p e P_{max} . RO2B

1° intervallo	Setpoint portata di permeato	Q_p	L/h	100
	Setpoint pressione massima	P_{max}	bar	85
2° intervallo	Setpoint portata di permeato	Q_p	L/h	60
	Setpoint pressione massima	P_{max}	bar	95

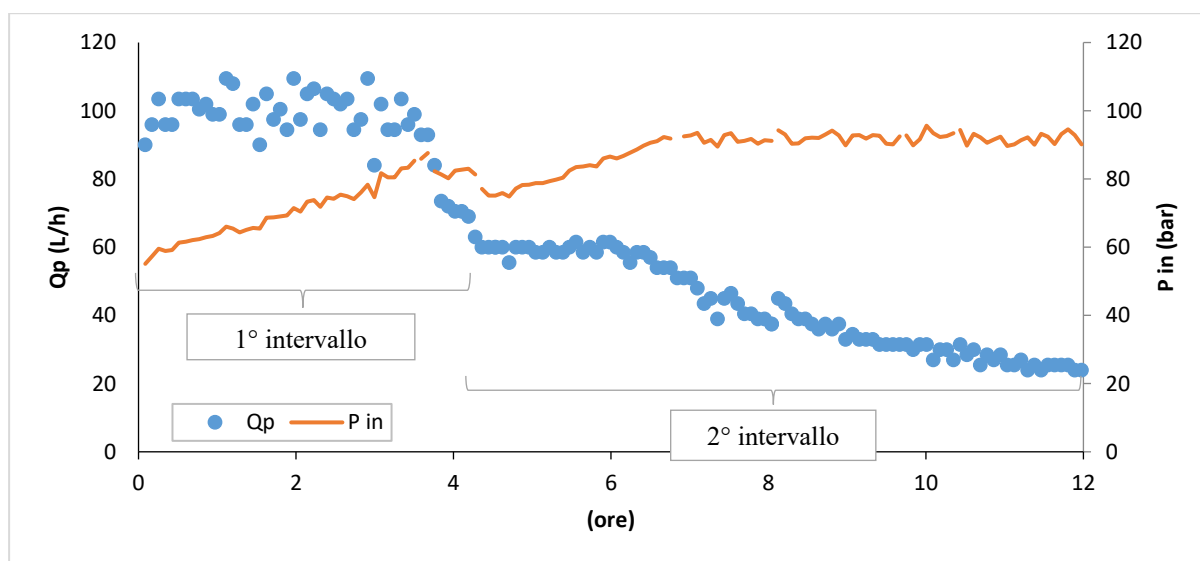


Figura 76 Portata di permeato (Q_p) e pressione di esercizio (P_{in}). RO2B

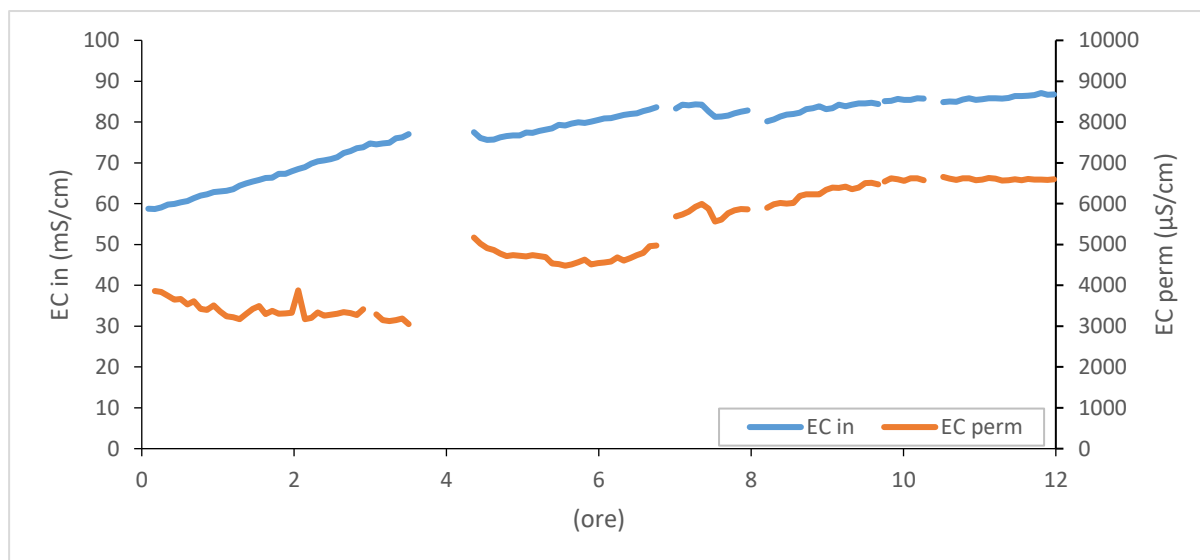


Figura 77 Conducibilità elettrica dell'influente (EC_{in}) e del permeato (EC_{perm}). RO2B

Tabella 62 Condizioni di lavoro medie di prova. RO2B

Portata di permeato media	Q_p	L/h	61
Flusso specifico medio	J_w	L/m ² /h	7,9
Pressione media di esercizio	P_{media}	bar	83

Tabella 63 Bilancio idraulico RO2B

Percolato trattato	1950	L	100	%
Concentrato residuo	1212	L	62	%
Permeato prodotto	738	L	38	%

Il recupero nell'alta pressione RO2B è del 38%. Combinando invece il primo e il secondo stadio della serie B si ottiene un recupero del 92.8%.

Il permeato che si ottiene è caratterizzato da valori di 310 mgCOD/L, 58 mgN-NH₄/L e 260 mgN-NO_x/L, rispetto al refluo di partenza (riportata in Tabella 58), le prestazioni di rimozione sono superiori al 95% per l'azoto ammoniacale e superiori al 98% per tutte le specie ioniche analizzate. Le rimozioni sono riportate in dettaglio nella Tabella 64. Le prestazioni risultano superiori ai casi di studio precedenti, ed in parte sono legate alle pressioni di esercizio maggiori.

Tabella 64 Caratterizzazione analitica del permeato RO2B ed efficienze di rimozione

RO2B	Cond 25°C	pH	Alk	COD	N-NH ₄	TKN	N-NO ₂	N-NO ₃	P-PO ₄	Cl	Na	TDS
	mS/cm		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
	5.5	6.0	92.4	310	58	78	173	87	0	661	629	2635
E%				99.2%	95.4%	94.8%	97.7%	98.2%	99.8%	98.7%	98.5%	98.5%

RO3-B

La modalità operativa seguita nel test RO3B è la stessa della prova RO3A. Nel serbatoio T-2 è stato accumulato un volume di 2.7 m³, caratterizzato da conducibilità elettrica di 1.7 mS/cm, e valori di 72 mgCOD/L, 18 mgN-NH₄/L e 118 mgN-NO_x/L. Tale matrice non risulta conforme ai limiti allo scarico nei riguardi dei composti azotati.

Il test viene avviato inizialmente senza effettuare il lavaggio chimico (Figura 78). In queste condizioni, alla massima pressione di 67 bar la portata di permeato equivale a 120 L/h ($J_w = 15.6 \text{ L/m}^2/\text{h}$). Dopo 1.3 ore di test viene eseguito un lavaggio di rigenerazione, a seguito del quale si registrano le condizioni di pressione di esercizio pari a 40 bar e portata di permeato coincidente al valore di setpoint 250 L/h ($J_w = 32.6 \text{ L/m}^2/\text{h}$).

Trascurando il gradiente di pressione osmotica, il lavaggio ha permesso di ripristinare la permeabilità specifica da 1.8 a 6.2 L/m²/h/bar.

La temperatura di processo media è di $30.5 \pm 1.9 \text{ }^\circ\text{C}$, analoga a quella del test RO3A.

Tabella 65 Valori di setpoint Q_p e P_{max}. RO3B

Setpoint portata di permeato	Q _p	L/h	250
Setpoint pressione massima	P _{max}	bar	67

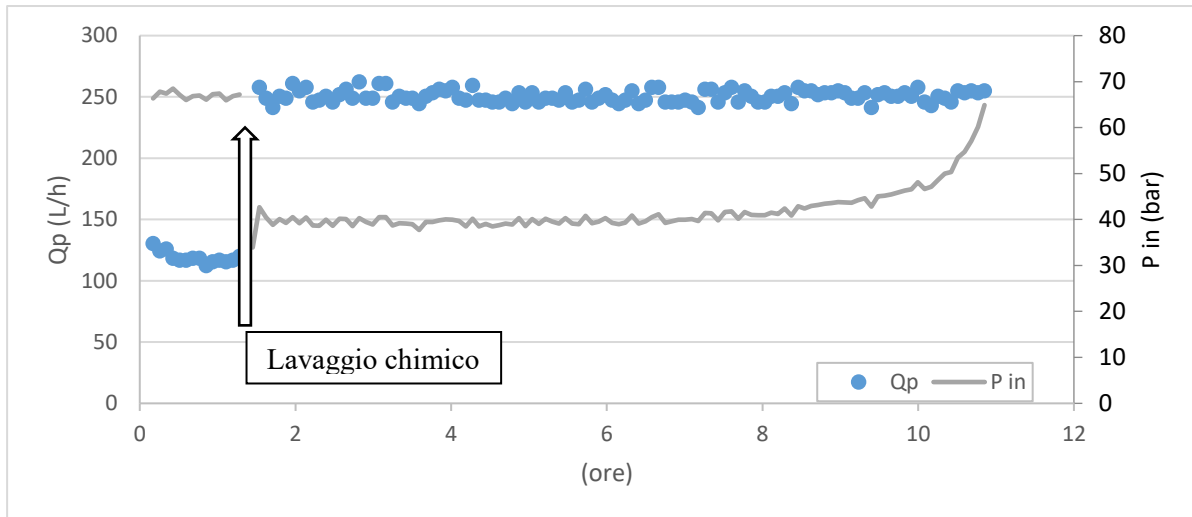


Figura 78 Portata di permeato (Q_p) e pressione di esercizio (P_{in}). RO3B

Tabella 66 Caratterizzazione analitica dell'influenza iniziale, del permeato ed efficienze di rimozione. RO3B

RO3B	Cond 25°C	pH	Alk	COD	N-NH ₄	TKN	N-NO ₂	N-NO ₃	P-PO ₄	Cl	Na	TDS
	mS/cm		mgCaCO ₃ /L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Influenza	1.8	6.8	211.3	72	18	43	77	41	0.8	260	241	1098
permeato	0.07	7.0	14.1	16	5.8	6.7	3.1	0.9	0.2	5.0	8.3	45.3
E%				79%	70%	85%	96%	98%	72%	98%	97%	96%

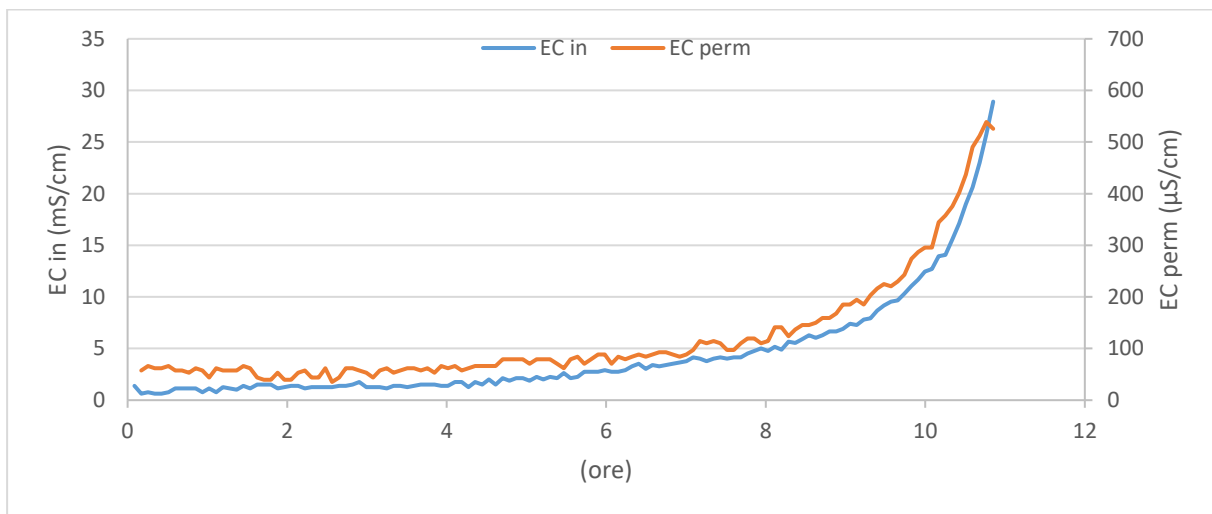


Figura 79 Conduttività elettrica dell'influenza (EC_{in}) e del permeato (EC_{perm})

Tabella 67 Bilancio idraulico RO3B

Percolato trattato	2700	L	100	%
Concentrato residuo	178	L	7	%
Permeato prodotto	2522	L	93	%

Tabella 68 Condizioni medie di prova. RO3B

Portata di permeato media	Q_p	L/h	251
Flusso specifico medio	J	L/m ² /h	32,6
Pressione media di esercizio	P media	bar	42

Riguardo le prestazioni ottenute (Tabella 66), la rimozione dei composti azotati risulta superiore al 70%, e in particolare per gli N-NOx risulta superiore al 96%. La concentrazione finale Ntot nel permeato corrisponde a 10.7 mgN/L.

4.4.3 Terza serie di test (C)

RO1-C

Nella terza prova del primo stadio RO, viene ripristinata la configurazione iniziale utilizzata nel test RO1A (Figura 59). Il refluo da trattare è stoccato nel serbatoio di accumulo (T-0) da 3 m³ ed il ricircolo è deviato nuovamente nel serbatoio buffer (T-1).

Nella prova RO1A, l'influente viene costantemente concentrato all'interno del serbatoio buffer a causa del flusso di ricircolo, perciò la conducibilità dell'influente risulta costantemente in crescita (Figura 62). Per ovviare a questa situazione e garantire la stabilità del processo (in termini di caratteristiche qualitative del refluo influente alle membrane RO) il test RO1C viene avviato in un primo momento senza lo spillamento di concentrato (Qc), in modo da aumentare la salinità e la conducibilità della matrice influente fino a circa 45 mS/cm. Successivamente, viene avviato lo spillamento del concentrato imponendo una ripartizione tra Qp-Qc del 70%-30%.

Nel dettaglio, l'accumulo del concentrato nel serbatoio T-3 è iniziato dalla 46^o ora di prova (Figura 80 e Figura 82). Da quel momento il test si sviluppa in condizioni semi-stazionare, cioè l'influente mantiene la conducibilità (EC in) nell'intervallo 40-50 mS/cm (Figura 81) fino al termine del test.

Tabella 69 Valori di setpoint Qp e Pmax. RO1C

Setpoint portata di permeato	Qp	L/h	100
Setpoint pressione massima	Pmax	bar	57

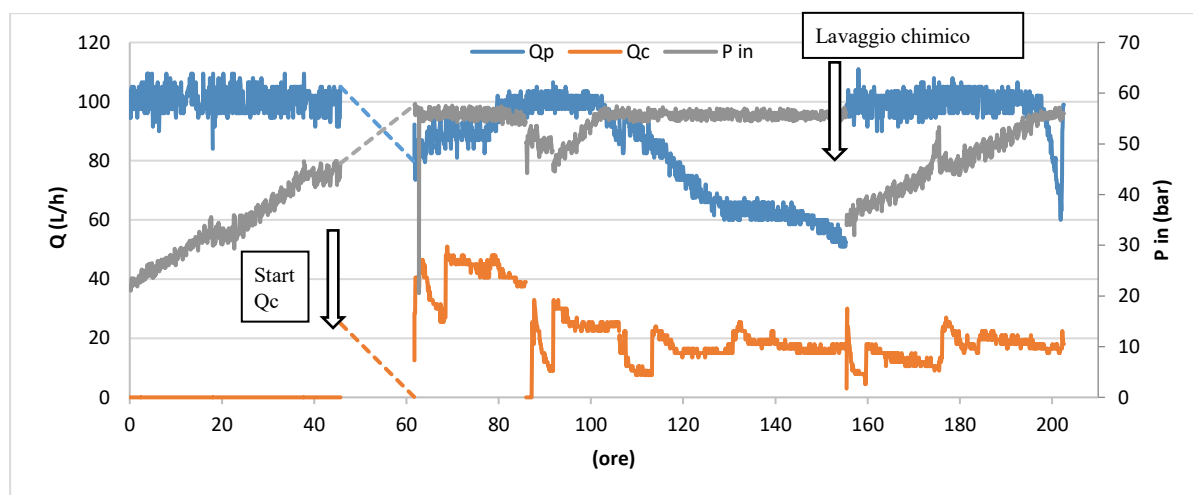


Figura 80 Portate di permeato (Qp) e concentrato (Qc), e pressione di lavoro (P in). RO1A

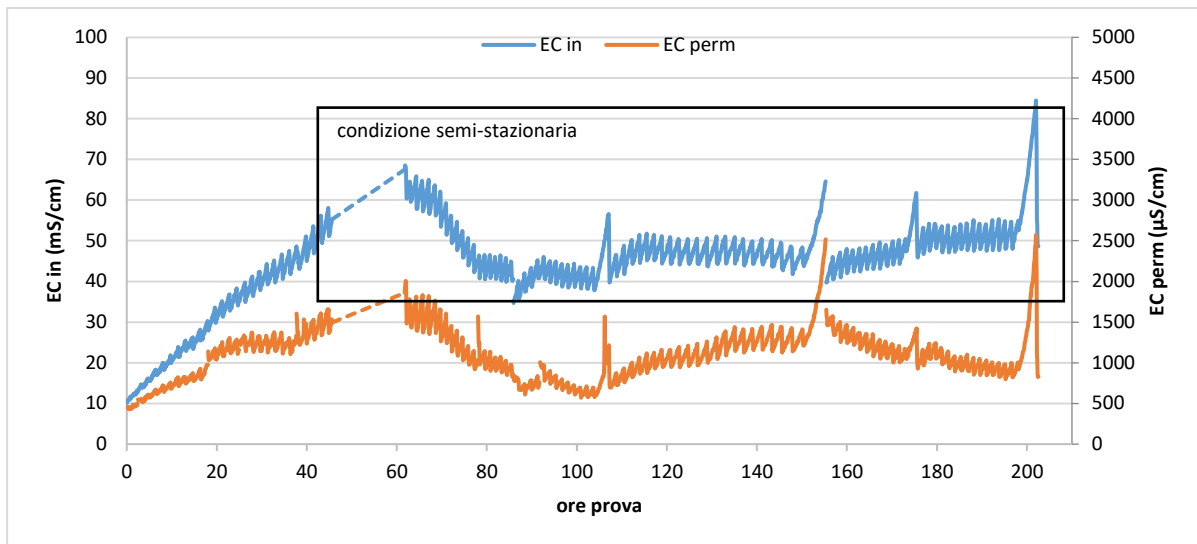


Figura 81 Conducibilità elettrica influente (EC in) e del permeato (EC perm). RO1C

Il setpoint di massima pressione è pari a 57 bar (Tabella 69), la portata di permeato assegnata (100 L/h) viene mantenuta fino al raggiungimento del limite di pressione, garantendo 100 ore di lavoro alle condizioni operative impostate. Successivamente, a parità di pressione applicata, Qp si riduce da 100 L/h a 52.5 L/h, il flusso specifico cambia rispettivamente da 13 a 6.8 L/m²/h a causa dello sporcamento. Il lavaggio chimico viene eseguito alla 160° ora di prova, a seguito del quale la permeabilità specifica coincide a 1.13 L/m²/h/bar, analoga al valore di inizio prova per il test in esame.

Tabella 70 Caratterizzazione del percolato UF, del permeato, del concentrato prodotti nell'RO1C ed efficienze di rimozione (E%).

RO1C		Influente	Concentrato	Permeato	E%
EC 25°C	mS/cm	8.5	37.2	0.93	
pH		7.2	7.8	5.7	
Alk	mgCaCO ₃ /L	1033	1867	40.4	
COD	mg/L	1330	7349	45.3	97.2%
N-NH ₄	mg/L	20.8	74	9.9	62.4%
TKN	mg/L	106	297	48.7	63.7%
N-NO ₂	mg/L	188	968	33.7	86.1%
N-NO ₃	mg/L	73	490	13.8	85.5%
P-PO ₄	mg/L	7.9	29	0.0	99.6%
Cl	mg/L	1781	9760	176	91.9%
Na	mg/L	1559	8572	140	92.7%
TDS	mg/L	5247	33110	585	91.0%

La ripartizione effettiva tra la portata di permeato e quella del concentrato è illustrata in Figura 82. Mediamente, considerando la totalità della durata di prova, Qp e Qc risultano ripartiti tra l'85% e il 15%. Complessivamente il recupero percentuale nella prova RO1C è del 82%.

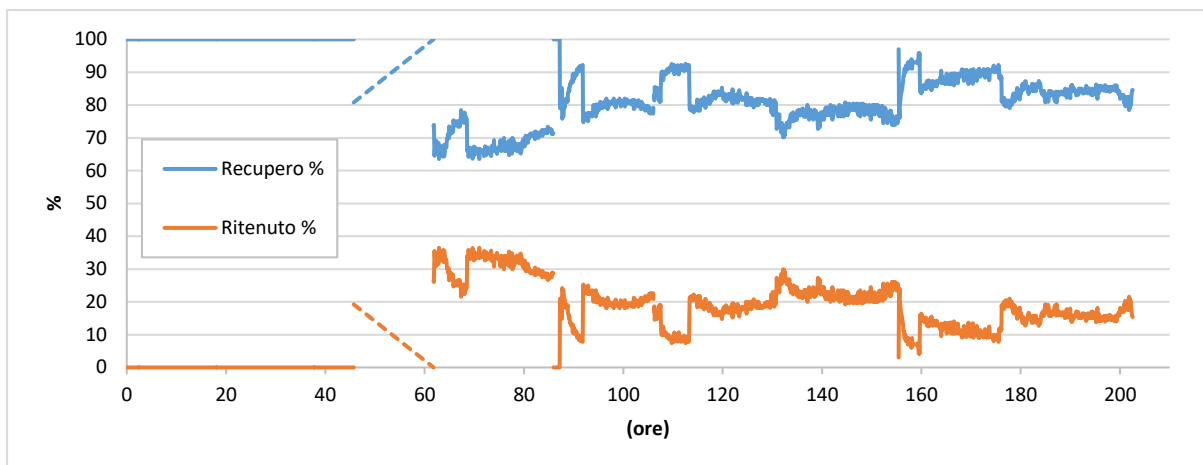


Figura 82 Ripartizione percentuale tra Q_p e Q_c . RO1C

Tabella 71 Bilancio idralico RO1C

Percolato trattato	22446	L	100	%
Concentrato residuo	4111	L	18	%
Permeato prodotto	18335	L	82	%

Tabella 72 Condizioni medie di prova RO1C

Portata di permeato media	Q perm	L/h	90.4
Flusso specifico medio	Jw	L/m ² /h	11.7
Portata di concentrato media	Q conc	L/h	16.2
Pressione media di esercizio	P media	bar	47.7

La maggiore difficoltà per il trattamento, come per gli altri test, coincide con il trattenimento dei composti azotati, specialmente nitriti e nitrati (

Tabella 70): linfluente è caratterizzato da una concentrazione 261 mgN-NO_x/L, a fronte di una rimozione superiore al 85% la concentrazione nel permeato è pari a 47.5 mgN-NO_x/L. Si registrano scarse prestazioni di rimozione per lo ione ammonio e per il TKN (rispettivamente di 62.4% e 63.7%). Per gli altri ioni in soluzione la percentuale di rimozione risulta superiore al 91%.

RO2-C

Il test dell'alta pressione della serie C, conclude la campagna sperimentale condotta a Falconara. La modalità di prova segue la stessa procedura riportata a pag. 105 per il test RO2A, per cui in ordine viene trattato prima il concentrato accumulato nel serbatoio T-3 (Figura 83) e poi quello accumulato nel buffer (T-1), le due prove sono intervallate da un flussaggio con acqua. I setpoint di permeato (Q_p) e pressione (P_{max}) sono riportati in Tabella 73.

Successivamente viene eseguito un lavaggio di rigenerazione delle membrane, ed infine i due residui miscelati insieme vengono sottoposti a trattamento ulteriore, impostando però una portata di permeato di 40 L/h.

La temperatura di processo è mediamente di $35.1 \pm 6.2^\circ\text{C}$ (Figura 85). Per ogni fase dell'RO2C è visibile l'effetto di riscaldamento dovuto alle condizioni batch. Il volume di refluo che si riduce costantemente, risente maggiormente delle dissipazioni termiche dell'elettromeccanica.

Tabella 73 Valori di setpoint Q_p e P_{max} . RO2C

Setpoint portata di permeato	Q_p	L/h	60
Setpoint pressione massima	P_{max}	bar	95

La portata assegnata di 60 L/h è mantenuta costante fino alla 27^o ora di test (T-3). La pressione sale dal valore iniziale di 37 bar al valore di setpoint. L'incremento di P_{in} è dato sia dall'aumento della pressione osmotica della matrice influente, sia dall'effetto di sporcamento.

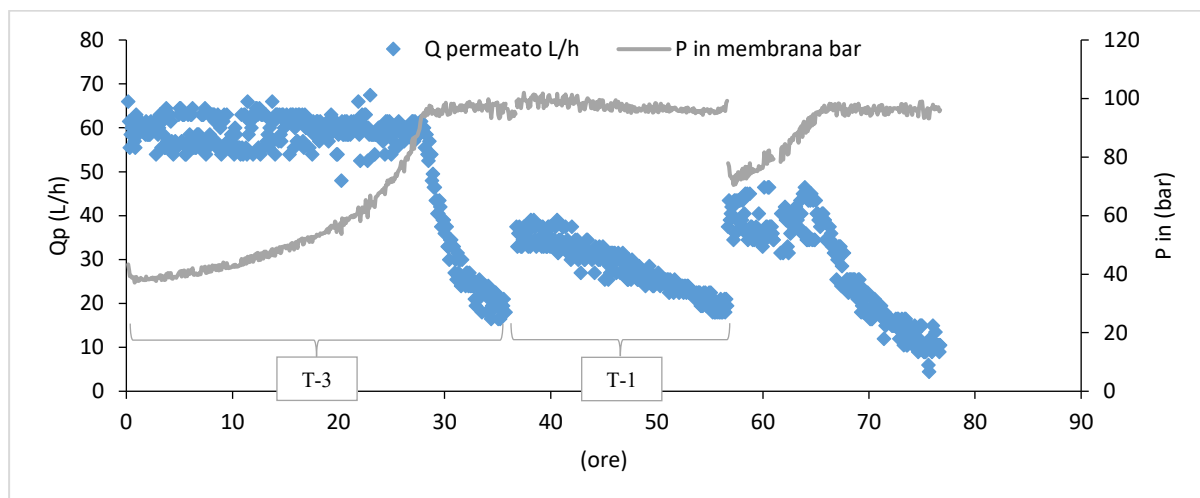


Figura 83 Portata di permeato (Q_p) e pressione di esercizio (P_{in}). RO2C

L'effetto di concentrazione è visibile dal segnale della conducibilità influente (EC_{in} , Figura 84). La conducibilità del refluo di partenza iniziale è 3.25 mS/cm, aumenta fino a 70 mS/cm nel serbatoio T-3, e fino a 56.1 nel serbatoio T-1. Nell'ultima fase invece, il refluo residuo caratterizzato da EC pari a 72 mS/cm viene concentrato fino a raggiungere 89.2 mS/cm (riferito a 25°C).

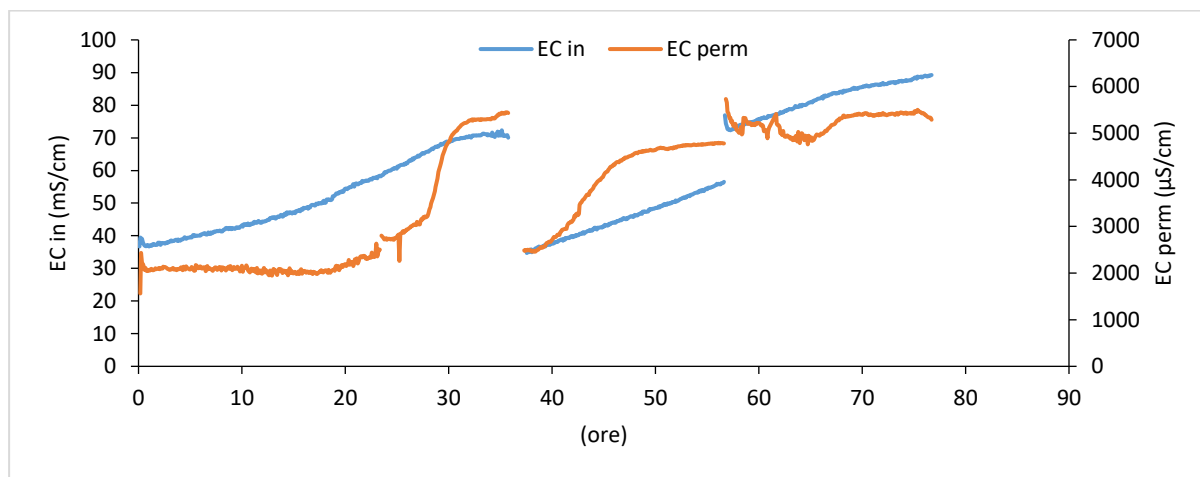


Figura 84 Conducibilità elettrica influente (EC_{in}) e del permeato (EC_{perm}). RO2C

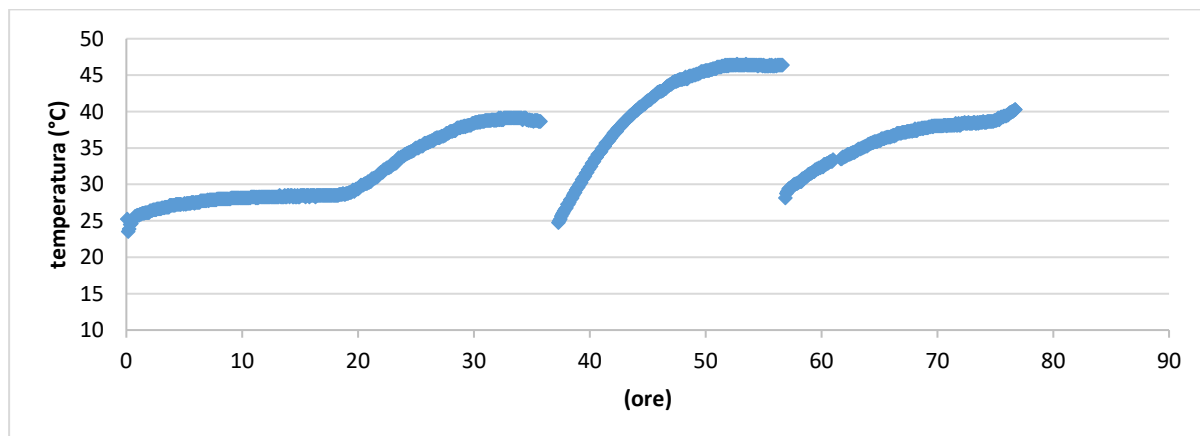


Figura 85 Temperatura di processo. RO2C

Tabella 74 Caratterizzazione analitica del permeato RO2C ed efficienze di rimozione

RO2C	EC 25°C	pH	Alk	COD	N-NH ₄	N-NO ₂	N-NO ₃	P-PO ₄	Cl	Na	TDS
	mS/cm		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
	3.25	8.4	87.4	151	49	106	46	0.0	768	562	2300
E%				98.5%	55.9%	92.7%	92.9%	100.0%	94.8%	95.6%	95.2%

Analogamente a quanto riscontrato nella prova RO2B, le percentuali di rimozione risultano maggiori rispetto allo stadio RO1 della serie rispettiva. A meno del risultato di rimozione dello ione ammonio (55.9%), le altre specie ioniche vengono trattenute per almeno il 95%.

Combinando i recuperi percentuali (Re%) del test RO1C (82%) e del test RO2C (73%), quello globale si attesta al 95%. Nonostante il recupero sia il più alto in assoluto, la qualità del permeato RO2C risulta quella più scarsa, la caratterizzazione è riportata in Tabella 74.

Tabella 75 Condizioni medie di prova RO2C

Portata di permeato media	Q perm	L/h	39.9
Flusso specifico medio	Jw	L/m ² /h	5.2
Pressione media di esercizio	P media	bar	78.8

Tabella 76 Bilancio idraulico RO2C

Percolato trattato	4111	L	100	%
Concentrato residuo	1091	L	27	%
Permeato prodotto	3020	L	73	%

4.4.5 Discussione dei risultati

L'analisi dei risultati parte dal confronto della concentrazione degli ioni e dei macroinquinanti nel flusso influente (C_i) e nel flusso del permeato (C_p), in modo da valutare le prestazioni di reiezione della membrana al variare della pressione.

In relazione ai dati di reiezione del primo stadio di filtrazione (RO1), la rimozione dell'ammoniaca e dei TDS risultano dipendente dal gradiente di pressione idraulica (ΔP), in particolare si distinguono due comportamenti: nella prova RO1A, R_{TDS} varia dal 93% al 96% ed R_{N-NH_4} varia tra il 27.4% e il 65.5%, rispettivamente all'interno del range di pressione 26-63 bar (Figura 86); nelle prove RO1B-C invece, si registrano performance migliori con un trend comune, R_{TDS} risulta variabile tra il 93% e il 98%, R_{N-NH_4} invece varia tra il 73-91% all'interno del range di pressione 10.9-63.4 bar. La stessa tendenza di reiezione in relazione alla pressione appare per le forme azotate NO_x (Figura 87a), con prestazioni migliori (89%-97%) nelle seconde due prove (B e C) rispetto la prima (87%-93%) a parità di pressione. Diversamente non appare nessuna correlazione tra la pressione applicata e la reiezione del COD (R_{COD} Figura 87b), ma in ogni caso risulta superiore al 95% per la prova RO1B, e superiore al 98% nelle RO1A-C.

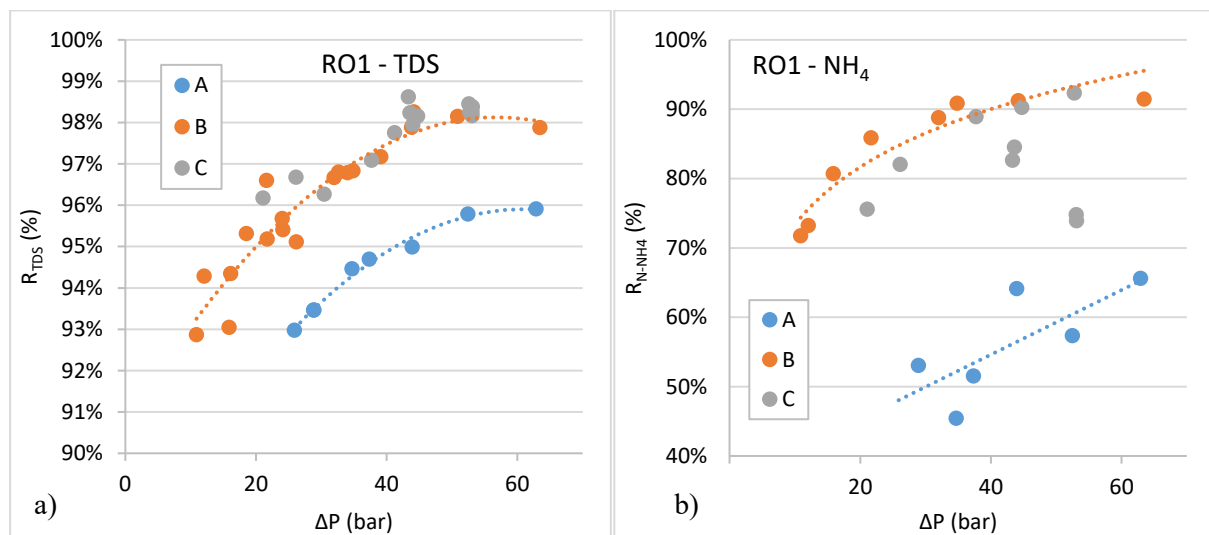


Figura 86 Fattori di reiezione in relazione al gradiente di pressione idraulica. a) R_{TDS} b) R_{N-NH_4}

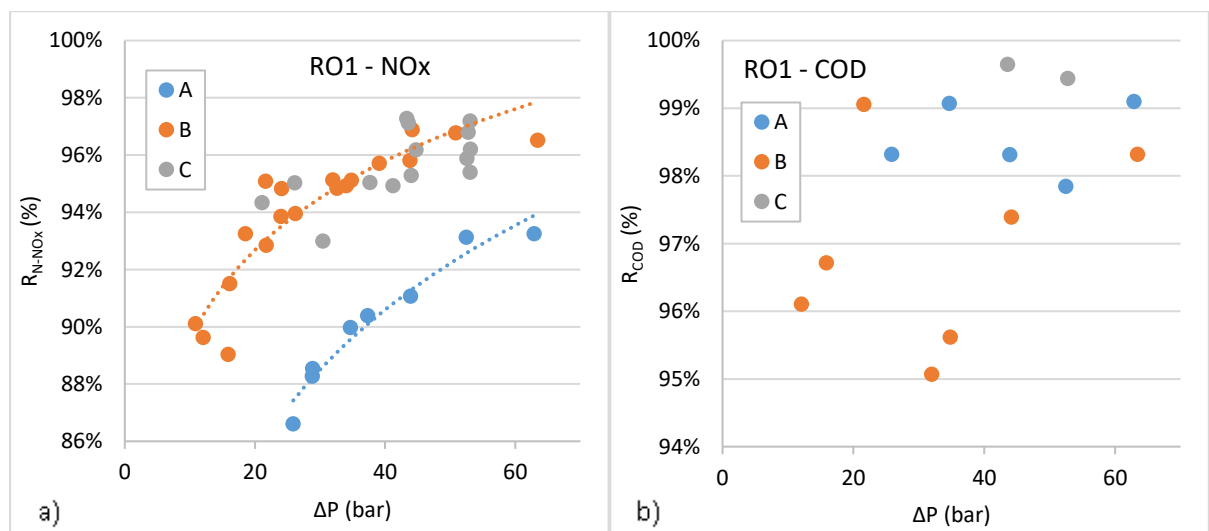


Figura 87 Fattori di reiezione in relazione al gradiente di pressione idraulica. a) R_{N-NO_x} b) R_{COD}

La percentuale di recupero negli stadi RO1 è rispettivamente del 66%(A), 87%(B) e 82%(C). Il volume trattato è stato gradualmente incrementato per valutare gli effetti del fouling, da $7m^3$, a $17m^3$ ed infine

22.5 m³, di conseguenza in ogni test si registra un valore di pressione differente, che dipende dalla durata del tempo di prova e dalle condizioni di permeabilità della membrana. I valori di pressione media sono stati rispettivamente di 50.5 bar (A), 33.4 bar (B) e 47.1 bar (C).

Nella tabella seguente sono riportate le caratterizzazioni medie della matrice influente e del permeato ottenuto dal primo stadio RO1, considerate le tre prove.

Tabella 77 Caratterizzazione analitica media di influente e permeato nelle prove RO1

ROI		EC 25°C	pH	Alk	COD	N-NH ₄	TKN	N-NO _x	P-PO ₄	Cl	Na	TDS
		mS/cm		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Influente	media	9.1	7.3	621	1365	38.2	103	415	7.4	1933	1552	6122
	st.dev.	1.8	0.1	373	514	40.3	79.2	155	1.6	431	323	1273
Permeato	media	1.2	5.8	44.2	76.1	13.7	36.1	75.1	0.1	161	149	703.3
	st.dev.	0.3	0.1	3.7	70.8	8.6	22.4	29.4	0.1	52.9	36.7	181.4

Le concentrazioni del percolato ultrafiltrato risultano simili al dato medio ottenuto nel monitoraggio nel 2014 (Tabella 39), in particolare la salinità espressa in Cl⁻ ed NO_x risulta maggiore (1932 mgCl/L, 415 mgN-NO_x/L), mentre il COD è inferiore.

Riguardo la qualità del permeato, l'elevata concentrazione di azoto nitrico e nitroso di partenza, e le scarse prestazioni nei confronti dell'azoto ammoniacale, permettono di ottenere concentrazioni finali di N-NH₄ pari a 13.7 mg/L, N-NO_x di 75 mg/L ed azoto organico pari a 22.4 mg/L. Tali valori non rispettano i limiti allo scarico a causa dei composti azotati e necessitano di un ulteriore trattamento.

Le efficienze di rimozione medie nel primo stadio RO1 sono: E%COD = 95.9%, E%N-NH₄ = 60.9%, E%N-NO₂ = 83.5%, E%N-NO₃ = 86.8%, E%Cl = 94.3%, E%TDS = 91.1%.

Tabella 78 Percentuali di recupero (Re%) in relazione alla conducibilità iniziale del refluo trattato (EC₀)

Test	RO1		RO2		RO1+RO2	RO3	
	EC ₀ 25°C	Re%	EC ₀ 25°C	Re%	Re%	EC ₀ 25°C	Re%
Serie	mS/cm	%	mS/cm	%	%	mS/cm	%
A	7.7 ± 0.2	66	21.5	72	92%	1.28	91
B	11.1 ± 0.7	87	60.3	34	91%	1.83	93
C	8.5 ± 0.4	82	37.2	73	95%	-	-

Il concentrato ottenuto dall'RO1 (ossia l'influente dello stadio RO2) differisce maggiormente nelle tre prove, a causa delle caratteristiche della matrice iniziale e dai differenti recuperi ottenuti (Re%, Tabella 78). Nei rispettivi test infatti (A, B e C) la conducibilità iniziale è pari a 21.5, 60.3 e 37.2 mS/cm, a cui corrispondono concentrazioni di COD di 4607, 16960 e 9760 mg/L, ed una salinità totale (TDS) di 16 g/L, 71 g/L e 33 g/L rispettivamente. Le condizioni di partenza incidono sui parametri operativi e sul risultato finale del recupero, infatti nell'esecuzione dei test RO2 sono stati raggiunti i recuperi del 72%, 34% e 73%, rispettivamente, il che determina un recupero totale dei primi due stadi combinati (RO1+RO2) superiore al 90%.

Nei casi dell'RO2B ed RO2C la pressione di esercizio iniziale rispettiva è di 60 e 40 bar, in relazione della salinità di partenza, la pressione arriva al valore di setpoint (95 bar) e di conseguenza la portata di permeato diminuisce, fino allo stop in corrispondenza di un flusso J_w di circa 2 L/m²/h. Le pressioni medie registrate nelle due prove sono di 67 bar (RO2B) e 76 bar (RO2C).

Nella prova RO2A invece, la pressione di lavoro varia nel range 15-35 bar, mantenendo costante il flusso di permeato di 6.4 L/m²/h, la pressione media è stata di 21.1 bar.

Riguardo le reiezioni degli inquinanti nel secondo stadio RO (RO2), si riscontrano delle tendenze in relazione alla pressione, analoghe a quelle nelle prove RO1. Il fattore di reiezione R_{TDS} varia tra il 95% a 40 bar ed il 98% a 95 bar. In aggiunta, sia l'effetto del fouling che quello dell'incremento della salinità

determinano un peggioramento delle prestazioni di reiezione in concomitanza con la diminuzione del flusso di permeato. Alla fine del test RO2C si registra una reiezione R_{TDS} del 90.6%. L'effetto è correlato proprio al flusso J_w più basso, che causa un incremento della polarizzazione di concentrazione al lato del permeato, ed il conseguente aumento del passaggio di sale (Wijmans and Baker, 1995).

Nel test RO2A, il fattore R_{TDS} varia tra l'88% e il 94% nell'intervallo di pressione 16 - 30 bar. La minor pressione di lavoro è dovuta sia alla minore salinità dell'influente (rispetto agli altri test RO2B-C), sia all'imposizione di un valore di portata di permeato Q_p dimezzato (50 L/h), rispetto lo stadio RO1A. La reiezione del sale (R_{TDS}) invece è correlata al valore della pressione di esercizio.

Il gradiente di pressione (ΔP) è uno dei parametri che incide sulle prestazioni di rimozioni globali ($E\%$). Nel caso RO2A si registrano rimozioni $E\%TDS = 88\%$ e $E\%N-NO_x = 84.8\%$, mentre per i test RO2B-C gli stessi parametri risultano rispettivamente di $97.7 \pm 1.1\%$ e $96.5 \pm 2\%$. Le rimozioni nei confronti del COD è comunque superiore al 98.7% indipendentemente dalla pressione, ed infine l' $R\%N-NH_4$ è mediamente del $86.7 \pm 12.9\%$.

Sono stati eseguiti solamente due test RO3 (A e B), la matrice influente iniziale è caratterizzata mediamente da valori di 53 mgCOD/L, 13.2 mg N-NH₄/L, 94 mg N-NO_x/L e da 203 mgCl/L e 206 mgNa/L. Le reattive conducibilità (EC_0) sono riportate in Tabella 78.

Escludendo la parte iniziale della prova RO3B (effettuata senza lavaggio chimico), la portata di permeato assegnata viene mantenuta per tutta la durata dei test. Nel primo (RO3A) la pressione di lavoro è costante (23 bar), eccetto per le fluttuazioni dovute all'effetto temperatura. Il recupero di permeato è del 91% (RO3A), a fronte della conducibilità del refluo concentrato di 10 mS/cm.

Nel secondo test invece, la conducibilità influente è pari a 1.83 mS/cm, ma la pressione di lavoro iniziale coincide a 40 bar. Nella parte finale del test la pressione aumenta esponenzialmente, fino a raggiungere 63 bar, alla conducibilità influente di 28 mS/cm. Il recupero in questo caso è del 93% (Tabella 78), ottenuto alla pressione media di 42 bar.

La differenza di pressione di lavoro, nei due casi, è relazionabile ad un trend progressivo di sporco e deterioramento della membrana non reversibile chimicamente. In tal senso, la permeabilità passa da 1.5 L/m²/h/bar (RO3A) a 0.8 L/m²/h/bar (RO3B).

A seguito del terzo stadio RO, il permeato è caratterizzato in media da 11.5 mgCOD/L, 5.5 mg N-NH₄/L, 4.8 mg N-NO_x/L and 15.2 mg/L come somma degli ioni cloro e sodio.

I risultati mostrano la compatibilità con i limiti allo scarico in acque superficiali (European Union, 1991; D.Lgs. 152/2006), in aggiunta la qualità dell'acqua indica che la risorsa può essere utilizzata a scopo di riutilizzo.

Il gradiente di pressione idraulica (ΔP) si ricava dai segnali dei misuratori online, mentre il gradiente di pressione osmotica $\Delta\pi$ (di bulk) si ottiene dai segnali delle sonde di conducibilità, attraverso il modello sperimentale descritto dall'equazione 45.

I dati di ΔP e $\Delta\pi$ sono utilizzati per determinare il segnale di permeabilità (A) in continuo, quindi per valutare gli effetti dello sporco.

La calibrazione del modello sperimentale (equazione 45) relativo alla serie di prove B, è riportata in Figura 88. Nel grafico sono indicati i dati $\Delta\pi$ di bulk in relazione al ΔP , ottenuti analiticamente (dati analitici) ed ottenuti mediante il modello (da EC), per lo stadio RO1 ed RO2.

L'effetto del fouling negli esperimenti RO1 è visibile dal grafico in Figura 89, dove è riportato il coefficiente di permeabilità normalizzato a 25°C. Nella prima prova RO1A, la permeabilità si riduce drasticamente, da un valore di partenza di 3.5 fino ad 1.5 L/m²/h/bar. La permeabilità di partenza non è stata più raggiunta, anche a seguito dei lavaggi chimici. Questo fenomeno, che avviene nelle prime ore di test RO, può essere correlato alla formazione di uno strato di scaling irreversibile o all'adattamento della membrana alla matrice in oggetto. In generale, si riscontra un costante peggioramento delle prestazioni di permeazione. La permeabilità iniziale nel test RO2B è pari ad 1.5 L/m²/h/bar, dopo 150 ore di test il valore scende a 0.4 L/m²/h/bar. Nel test RO3C la stessa permeabilità di 0.4 viene raggiunta dopo 85 h di prova.

La stessa tendenza peggiorativa è riscontrata nei test RO2 ed RO3. Nonostante i lavaggi chimici eseguiti alla fine di ogni prova, la permeabilità risulta compromessa. Questo aspetto può essere collegato agli

stadi RO2 e alla matrice influente caratterizzata da una salinità troppo elevata, con la possibile formazione di scaling irreversibile sulla superficie della membrana.

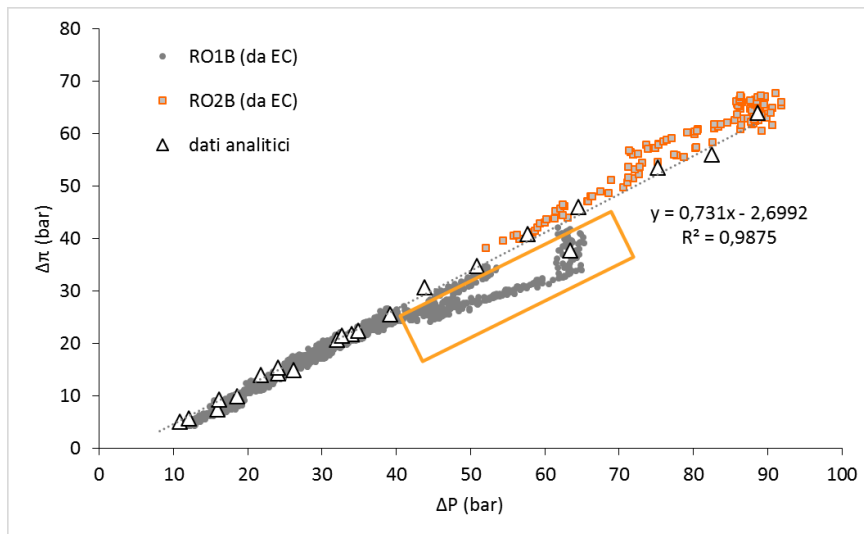


Figura 88 Correlazione tra dati analitici ($\Delta\pi/\Delta P$) e i risultati del modello descritto dall'equazione 45

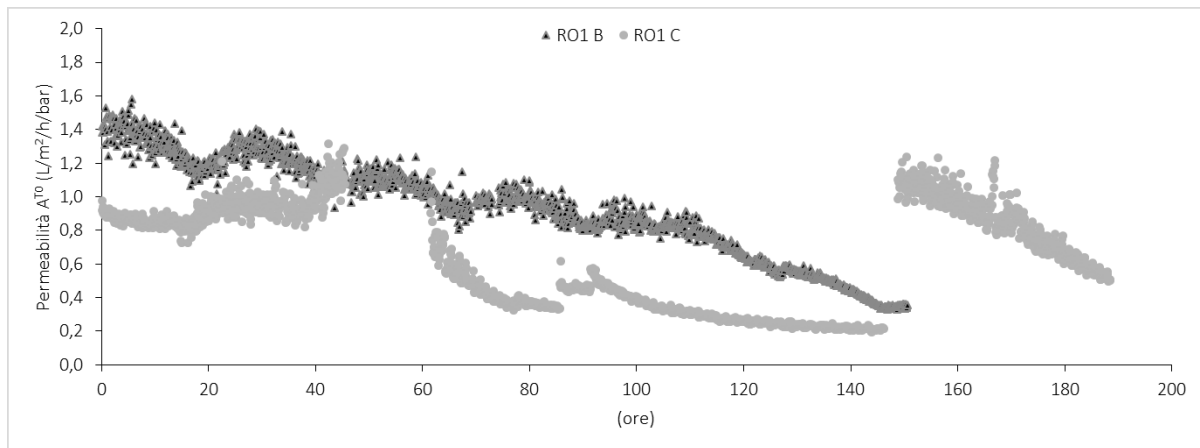


Figura 89 Coefficienti di permeabilità A normalizzati a 25°C. Prove RO1B-C

Osservando il grafico in Figura 88, sia i dati analitici, che quelli del modello sono disposti linearmente, a meno della zona evidenziata. Considerando esclusivamente i dati allineati si può esprimere la relazione dipendente tra $\Delta\pi$ e ΔP (lineare) utilizzando i coefficienti c e d :

$$\Delta\pi = c\Delta P - d \quad (47)$$

L'equazione può essere utilizzata per esprimere il coefficiente di permeabilità in funzione del gradiente di pressione idraulica, secondo l'espressione:

$$A = \frac{J_w}{\Delta P (1 - c) + d} \quad (48)$$

A parità di condizioni idrodinamiche di flusso, di sporcamento causato dal fouling/scaling e di incidenza della polarizzazione di concentrazione (sia interna che esterna), i valori c e d devono risultare costanti. Il fattore d , in realtà è condizionato dalla configurazione impiantistica originaria e dalla tipologia di membrana utilizzata. Pertanto, laddove i risultati ottenuti sul parametro c siano estendibili ad altri sistemi osmotici, i trend ed i valori di d sono specifici del caso testato.

Alla diminuzione di c e a pari restanti condizioni, corrisponde la diminuzione della permeabilità, così come all'aumentare del fattore d .

Quando, nel grafico in Figura 88, i punti si discostano dalla tendenza lineare (zona evidenziata), ossia quando c diminuisce, si assiste ad un peggioramento delle prestazioni della membrana, sia riguardo la permeabilità (A diminuisce) sia riguardo la qualità del permeato. Infatti, la diminuzione del gradiente di pressione osmotica è associata all'aumento di π_p (permeato), e quindi all'incremento dei TDS nel permeato. La causa è correlata agli effetti di sporcamento prolungato, alla formazione del gel layer e della sua espansione e compattazione, all'incremento degli effetti di polarizzazione dal lato feed (amplificati dal gel layer), all'incremento della polarizzazione al lato del permeato a causa della diminuzione del flusso di acqua. La somma di questi effetti contribuisce al peggioramento delle prestazioni, ma allo stato attuale non sono stati distinti gli effetti separatamente.

A conferma di questo aspetto, i punti non allineati (zona evidenziata in Figura 88), si riferiscono alla parte conclusiva del test RO1B, dopo la 130° ora di prova (Figura 72), in cui il flusso di permeato rimane costante (13 L/m²/h) mentre la pressione incrementa da 40 a 67 bar.

Per le serie di test C (RO1C e RO2C) sono stati individuati gli stessi trend di deviazione di RO1B ($\Delta\pi/\Delta P$) in corrispondenza della parte finale di prova (Figura 90, zone evidenziate in rosso).

Rispetto al risultato dei test della serie B (dove $c = 0.731$, $d = 2.70$ bar), i due coefficienti di interpolazione lineare (riferiti al limite superiore) risultano maggiori. Per lo stadio RO1C, $c = 1.13$ e $d = 16.2$ bar, invece per lo stadio RO2C $c = 1.21$ e $d = 11.6$ bar.

L'aumento del fattore c , ossia la pendenza della retta di inviluppo, non giustifica la diminuzione della permeabilità, al contrario, in base all'equazione 48 dovrebbe corrispondere ad un aumento di permeabilità (A). In questo caso però, è il fattore d che gioca un ruolo predominante sulla diminuzione della permeabilità. L'aumento del fattore d infatti, corrisponde all'aumento della pressione iniziale ΔP per vincere una stessa pressione osmotica $\Delta\pi$. Poiché ogni test è stato effettuato a seguito del lavaggio chimico, questo effetto conferma il graduale peggioramento delle prestazioni della membrana RO in termini di permeazione e lo scarso rendimento del lavaggio nel recupero del valore iniziale di A .

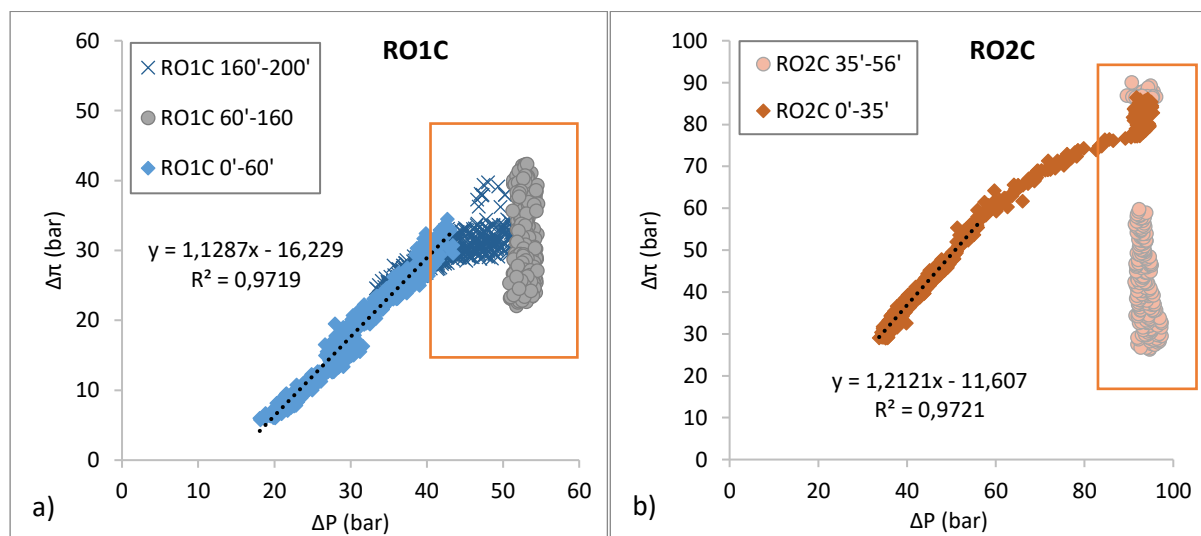


Figura 90 Correlazione tra pressione idraulica e pressione osmotica. Prove RO1C e RO2C

Nel grafico in Figura 90a (riferito al test RO1C) sono distinti tre andamenti relativi ad intervalli temporali consecutivi. La serie di punti 0'-60' è riferita al test RO1C fino alla 60° ora di prova, i punti risultano disposti linearmente e coincidono al limite superiore ($\Delta\pi/\Delta P$) per la prova in esame. Nell'intervallo 60'-160' invece, i punti sono disposti al di sotto dell'involuppo lineare, segnalando il peggioramento delle prestazioni, associate anche alla diminuzione del flusso di permeato. La serie 160'-200', infine, corrisponde alla parte a seguito del lavaggio chimico durante il quale il flusso di permeato risulta costante. Per questa terza fase, si evidenzia come inizialmente i punti siano disposti lungo lo stesso trend lineare iniziale (0'-60'), mentre all'aumentare della pressione ΔP , i punti si dispongono su di una curva a pendenza minore, ossia la pendenza c (equazione 47) diminuisce, insieme alla permeabilità. Un andamento similare è individuato nella prova RO2C (Figura 90b), dove i punti finali della serie 0'-35' si discostano rispetto al trend lineare iniziale.

La sperimentazione del processo in triplo stadio RO è avvenuta in condizioni di stress test, senza effettuare flussaggi di acqua intermedi, ma esclusivamente con lavaggi chimici intervallati ad ogni prova compromettendo il recupero integrale della funzionalità della membrana. Studi futuri saranno focalizzati sull'individuazione di un flusso sostenibile e sulla definizione di un protocollo di pulizia adeguato al mantenimento delle prestazioni a lungo termine.

4.5 Test RO nell'impianto Tecnoparco

4.5.1 Attività tipo A

La prima fase della sperimentazione è finalizzata alla determinazione della qualità dei permeati e dei concentrati prodotti negli stadi RO e valutare le percentuali di recupero ottenibili. Le prove sono eseguite secondo la sequenza di lavoro descritta precedentemente in modo da replicare il processo in triplo stadio RO, così come è stato sviluppato nei test presso l'impianto di depurazione di Falconara.

PROVA A1

La prova A1 simula il primo stadio di osmosi inversa, viene trattato un volume di effluente dalla linea di trattamento TASA di 18.3 m³ durante 76 ore di test. Le condizioni di lavoro, vengono impostate tramite i valori di setpoint, la portata di permeato Q_p è pari a 200 L/h e la pressione massima (P_{max}) è di 55 bar (Tabella 79). Il pH influente viene condizionato fino a 6.5 tramite dosaggio di acido solforico (70% w/w). La temperatura di processo media è pari di 18 ± 1.7°C.

Tabella 79 Condizioni di lavoro Prova A1

Setpoint portata di permeato	Q _p	L/h	200
Setpoint pressione massima	P _{max}	bar	55

La configurazione processistica specifica, prevede un flusso di ricircolo (concentrato rispetto all'influente) che ritorna al serbatoio buffer (T-101 - Figura 31), questo flusso è necessario per la pulizia delle membrane a disco, garantendo una certa velocità di flusso tangenziale alla superficie della membrana stessa. L'effetto di ricircolo porta ad un incremento della conducibilità elettrica (e della salinità) del refluo influente all'impianto a dischi, fino ad un certo valore di equilibrio semi stazionario (in base alle condizioni di lavoro). L'andamento del segnale della conducibilità in ingresso (EC_{in}) è riportato in Figura 92, la condizione di equilibrio viene raggiunge alla 20° ora di test circa, da quel momento in poi EC_{in} si mantiene tra 25-30 mS/cm.

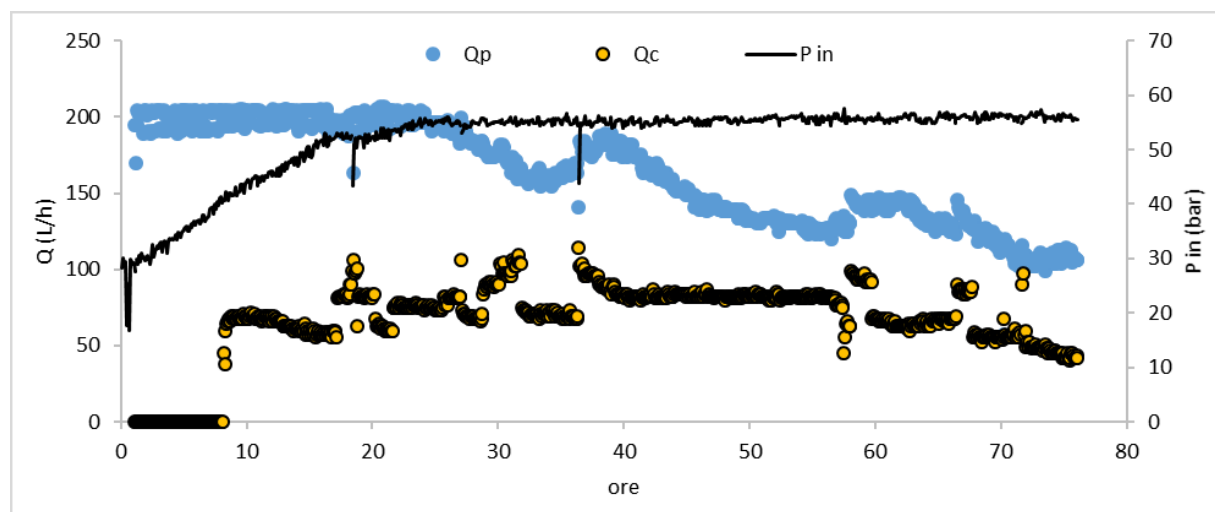


Figura 91 Portate di permeato e concentrato (L/h) e pressione di lavoro delle membrane (bar). Prova A1

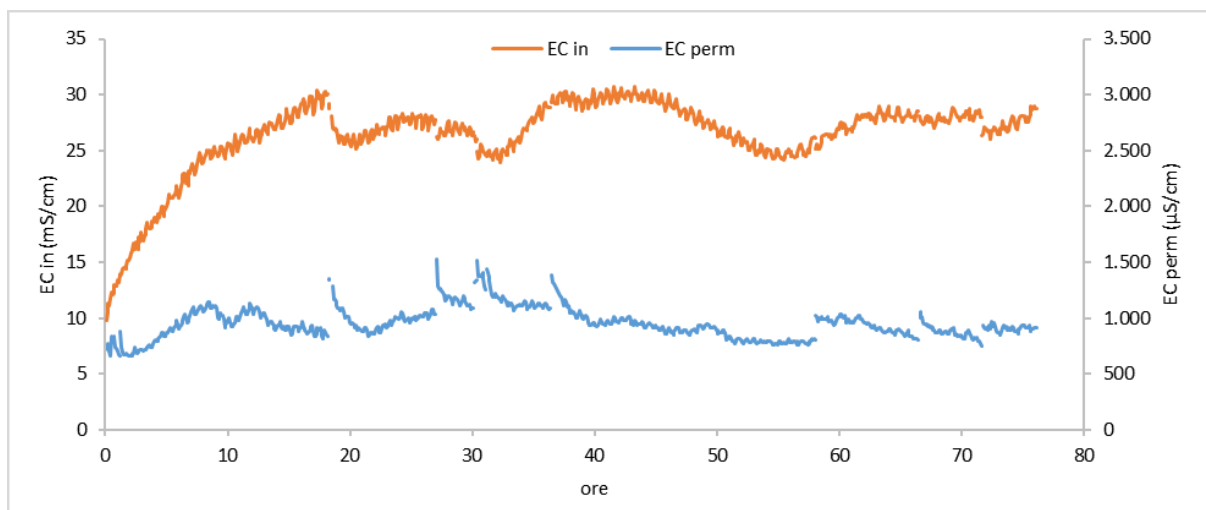


Figura 92 Conducibilità del permeato e dell'influente al pilota a dischi. Prova A1

In Figura 91 è riportato l'andamento della pressione di lavoro e delle portate di permeato e concentrato della prima prova. Lavorando ad una portata Q_p di 200 L/h, la massima pressione (di setpoint) viene raggiunta alla 25° ora di prova; a seguire Q_p diminuisce a causa dei fenomeni di sporcamento. Il test si conclude quando si registra un valore di portata di permeato pari a 100 L/h, il dato medio di Q_p è pari a 163 L/h, la pressione media media invece equivale a 52 bar (Tabella 81).

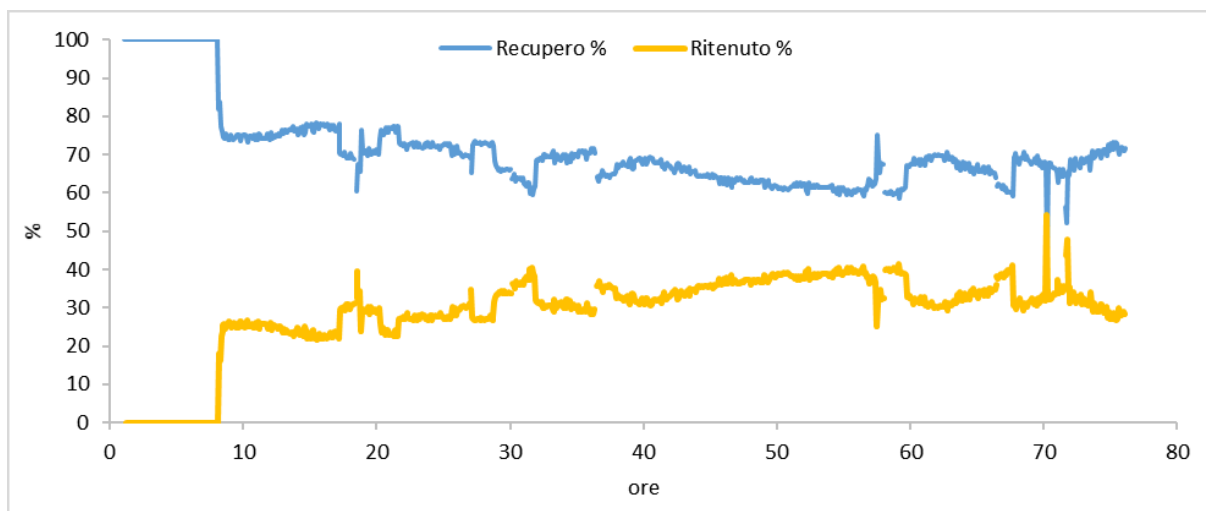


Figura 93 Ripartizione percentuale tra le portate di permeato e concentrato. Prova A1

La ripartizione tra la portata di permeato e quella di concentrato è fissata in un rapporto 70%/30%. La regolazione avviene solamente sul flusso di concentrato, regolando manualmente la valvola dedicata. Per questa ragione la ripartizione risulta variabile (Figura 93). La portata di concentrato media è di 67 L/h.

Il concentrato residuo ottenuto al termine della prova A1 è dato dal volume accumulato nel serbatoio 301 più il volume residuo nel serbatoio 101 (buffer). Dal bilancio idraulico (Tabella 80) viene calcolato il recupero percentuale, uguale al 68%.

Tabella 80 Bilancio idraulico Prova A1

Volume trattato	m ³	18.3	100%
Volume concentrato	m ³	5.9	32%
Volume permeato	m ³	12.4	68%

Tabella 81 Dati medi di prova (A1)

Portata di permeato media	Q perm	L/h	163
Flusso specifico medio	Jw	L/m ² /h	10.6
Portata di concentrato media	Q conc	L/h	67
Pressione media di esercizio	Pmedia	bar	51.9

L'effluente della linea TASA ha una concentrazione media di cloruri pari a 2918 mg/L, prendendo questo parametro come indice della salinità del sistema, il permeato è caratterizzato da 265 mg/L di Cl⁻ mentre il concentrato da 7268 mgCl/L. In termini di conducibilità elettrica (riferita a 25°C), quella media dell'influente è di 11472 µS/cm, quella del permeato 1084 µS/cm, il concentrato invece ha una conducibilità di 28142 µS/cm. Per quanto riguarda invece la sostanza organica, l'influente è caratterizzato da 1338 mgCOD/L, il permeato da 105 mgCOD/L e il concentrato da 3666 mgCOD/L. I dati analitici riportati in Tabella 82 sono calcolati a seguito dei bilanci di massa. L'elevata concentrazione di solfati (3903 mg/L) nel concentrato del primo stadio RO è causata dal dosaggio di acido solforico per il condizionamento del pH.

Per quanto riguarda gli inquinanti emergenti boro e selenio, la concentrazione nell'influente è rispettivamente pari a 8.37 e 0.053 mg/L. A seguito del trattamento, il permeato è caratterizzato da 2.14 mgB/L e 0.043 mgSe/L.

Tabella 82 Caratterizzazione chimico fisica dell'influente, del permeato e del concentrato. Prova A1

		Influente	Permeato	Concentrato
Alcalinità	mg/l	1346	59	624
N-NH ₄	mg/l	259	13.3	353
Ca	mg/l	50	< 10	111
Cl	mg/l	2918	265	7268
Conducibilità	µS/cm	11472	1084	28142
PO ₄	mg/l	22	1.6	55
P tot	mg/l	7	1.1	20
Mg	mg/l	47	3.4	98
NO ₂	mg/l	< 10	< 10	26
NO ₃	mg/l	1	< 0.5	1
pH	mg/l	8	5	6.8
K	mg/l	181	14.4	498
COD	mg/l	1338	105	3666
Na	mg/l	1108	86	2464
SO ₄	mg/l	563	95	3903
Alluminio	mg/l	0.31	0.11	1.61
Arsenico	mg/l	0.022	0.0011	0.036
Bario	mg/l	0.027	0.01	0.07
Boro	mg/l	8.37	2.14	17.5
Cadmio	mg/l	< 0.001	< 0.001	< 0.001
Cromo totale	mg/l	0.57	< 0.001	1.21
Ferro	mg/l	1.19	< 1	3.05
Manganese	mg/l	0.13	< 0.1	0.32
Mercurio	mg/l	0.002	0.0015	0.0015
Nichel	mg/l	0.25	0.018	0.44

Piombo	mg/l	0.091	< 0.01	0.15
Rame	mg/l	0.017	0.012	0.083
Selenio	mg/l	0.053	0.043	0.11
Stagno	mg/l	0.023	0.0017	0.041
Zinco	mg/l	-	0.32	0.68

Tabella 83 Efficienze di rimozione I stadio RO. Prova A1

	N-NH ₄	N tot	Cl ⁻	COD	Boro	Selenio
E%	93.3%	93.4%	93.8%	94.7%	82.7%	46.0%

PROVA A2

Durante questa prova viene sottoposto a trattamento il residuo concentrato della prova A1, accumulato sia nel serbatoio 301 che nel serbatoio 101. Le condizioni di lavoro sono differenti rispetto alla Prova A1, i setpoint coincidono con 100 L/h per la portata di permeato (Q_p) e 85 bar per il limite di pressione. Il test si svolge per 47 ore.

Il ricircolo interno dell'impianto pilota viene deviato nello stesso serbatoio di alimentazione, perciò l'acqua subisce un continuo effetto di riscaldamento, causato dal passaggio del refluo nell'elettromeccanica e dalla dissipazione termica. La temperatura cresce da 10°C ad inizio prova fino ad un massimo di 26°C, quella media è di 15.8° ± 4.1°C. Il pH in questo caso non viene modificato.

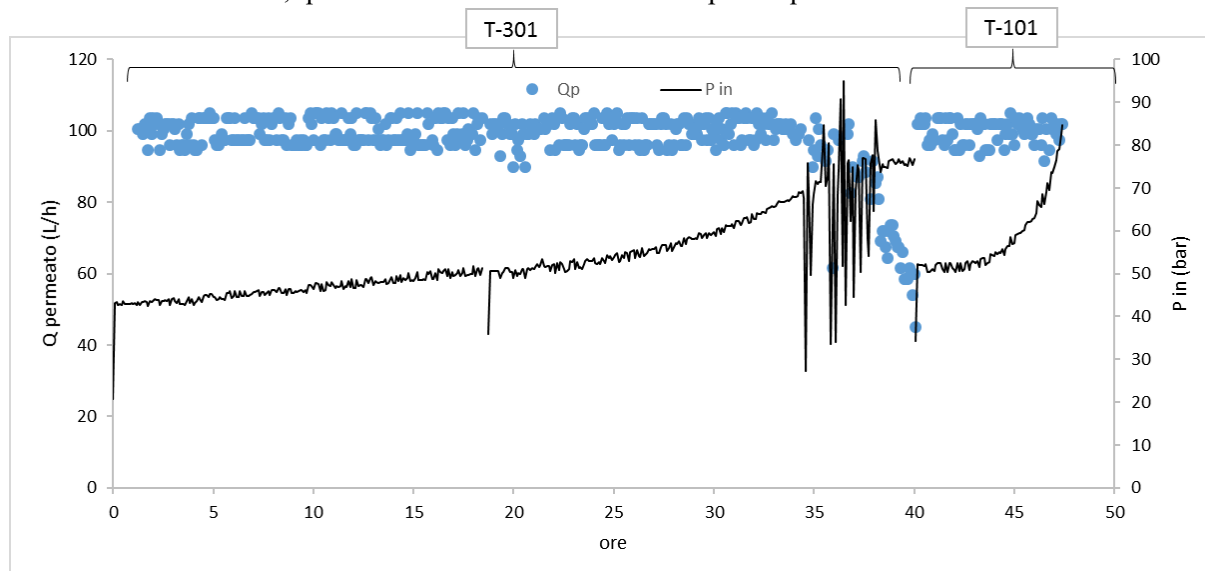


Figura 94 Portata di permeato (L/h) e pressione di lavoro delle membrane (bar). Prova A2

Dal grafico riportato in Figura 94, si distinguono le due fasi di prova, nelle prime 40 ore è trattato il concentrato del serbatoio 301, successivamente quello del serbatoio 101.

La portata di permeato si mantiene sui 100 L/h, a meno della fase finale sul serbatoio 301. Tra le due fasi è intervallato un flusso con acqua.

La pressione di lavoro iniziale è di 45 e 50 bar rispettivamente nella prima e nella seconda fase del test, si raggiungono i valori massimi di 85 bar nella prova col serbatoio 101, e 75 bar nella prova col 301.

Il recupero di permeato della prova ad alta pressione A2 è del 77% (Tabella 84).

Tabella 84 Bilancio idraulico Prova A2

Volume trattato	m ³	5.9	100%
Volume concentrato residuo	m ³	1.4	23%
Volume permeato	m ³	4.6	77%

Tabella 85 Dati medi di prova (A2)

Portata di permeato media	Qp	L/h	96.6
Flusso specifico medio	Jw	L/m ² /h	6.3
Pressione media di esercizio	Pmedia	bar	54.5

Il refluo di partenza (sia nel serbatoio 301 che nel 101) è caratterizzato da una conducibilità iniziale di 25 mS/cm (Figura 95), mentre la conducibilità del concentrato residuo finale è di 67 mS/cm. In termini di salinità, la concentrazione di cloruri iniziale è pari a 7270 mg/L, quella finale invece risulta di 21000 mg/L; considerando i cloruri come indicatore di riferimento, il fattore di concentrazione risulta pari a 3. Per quanto riguarda la caratterizzazione nel concentrato finale, i risultati evidenziano una concentrazione di cloruri di 21093 mg/L ed un COD residuo di 10794 mg/L.

Il permeato ottenuto dallo stadio dell'alta pressione risulta di peggiore qualità rispetto a quello del I stadio della prova A1. Il dato è immediatamente riscontrabile dalla conducibilità pari a 2960 μ S/cm e da 886 mg/L di cloruri, il COD di 154 mg/L e l'azoto ammoniacale che risulta di 113 mgN-NH₄/L.

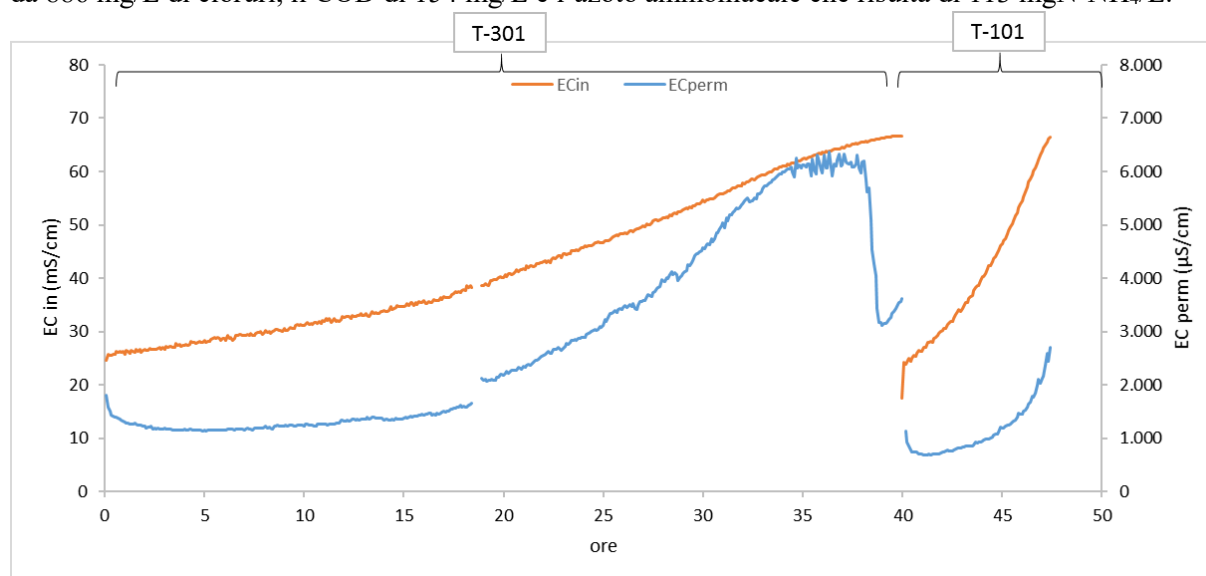


Figura 95 Conducibilità del refluo influente e del permeato (Serbatoi 301 e 101). Prova A2

La caratterizzazione chimico fisica dei campioni del permeato e del concentrato residuo dall'alta pressione sono riportati in Tabella 86, le efficienze di rimozione dei parametri principali sono riportate in Tabella 87.

Tabella 86 Caratterizzazione chimico fisica permeato dell'alta pressione. Prova A2

		Influente	Permeato	Concentrato
Alcalinità	mg/l	624	145	
N-NH ₄	mg/l	353	113	1159
Ca	mg/l	111	< 10	379
Cl	mg/l	7268	886	21093
Conducibilità	μ S/cm	28142	2960	66100
PO ₄	mg/l	55	3.4	117
P tot	mg/l	20	3.4	56
Mg	mg/l	98	9.8	478
NO ₂	mg/l	26	208	222
NO ₃	mg/l	1	< 10	86
pH		6.8	6.34	6.75
K	mg/l	498	38	1370

COD	mg/l	3666	154	10794
Na	mg/l	2464	247	8611
SO ₄	mg/l	3903	330	10200
Alluminio	mg/l	1.61	0.13	3.9
Arsenico	mg/l	0.036	0.002	0.1
Bario	mg/l	0.07	0.017	0.14
Boro	mg/l	17.5	3.7	50
Cadmio	mg/l	< 0.001	< 0.001	0.001
Cromo totale	mg/l	1.21	0.051	4.9
Ferro	mg/l	3.05	< 1.0	6.1
Manganese	mg/l	0.32	< 0.10	1.2
Mercurio	mg/l	0.0015	< 0.0010	0.0048
Nichel	mg/l	0.44	0.037	2.4
Piombo	mg/l	0.15	< 0.010	0.012
Rame	mg/l	0.083	< 0.010	0.13
Selenio	mg/l	0.11	0.053	0.53
Stagno	mg/l	0.041	0.003	0.14
Zinco	mg/l	0.68	< 0.10	0.9

Tabella 87 Efficienze di rimozione II stadio RO HP. Prova A2

	N-NH ₄	N tot	Cl ⁻	COD	Boro	Selenio
E%	87.6%	90.3%	85.9%	95.2%	75.2%	66.5%

PROVA A3

Nella prova A3 viene attivato l'impianto pilota a spirale (RO_{sw}) utilizzato per simulare il terzo stadio RO_3 . La filiera di processo in questa prova è completa. Viene trattato un volume di refluo proveniente dalla linea TASA di 17.8 m^3 durante 100 ore di test. La temperatura media di processo in questo caso è di $17.2^\circ \pm 2.8^\circ\text{C}$.

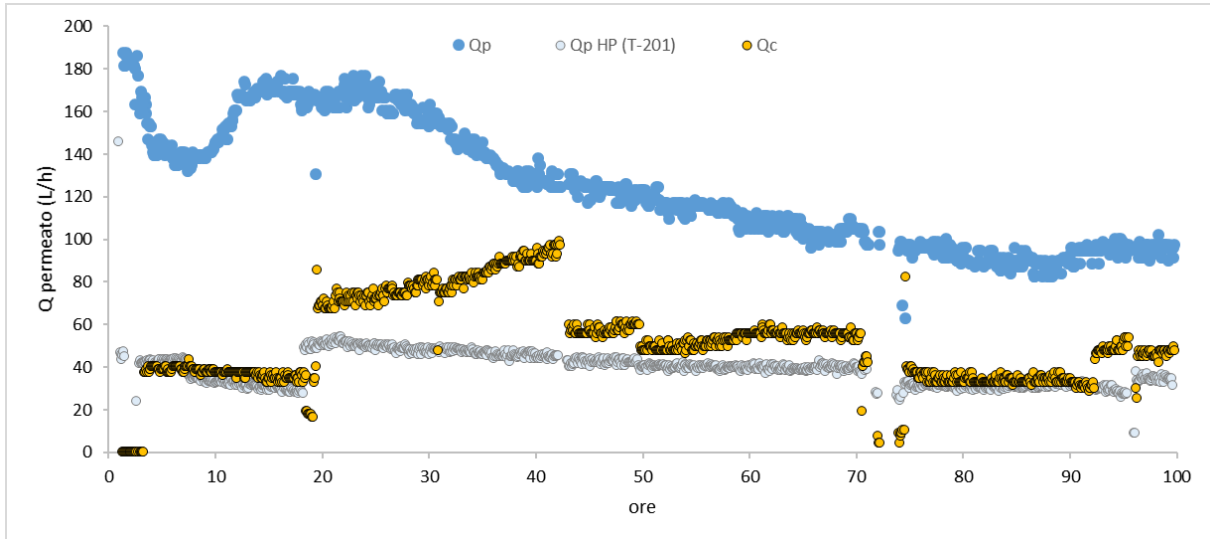


Figura 96 Portate di permeato e concentrato (L/h) e pressione di lavoro delle membrane (bar). Prova A3 I STADIO

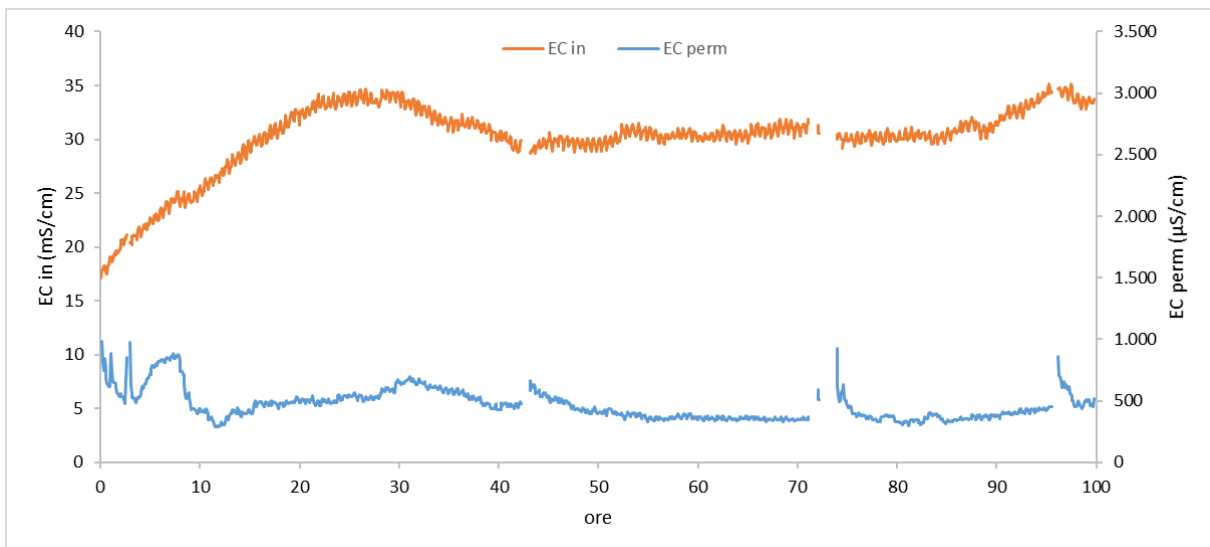


Figura 97 Conducibilità del permeato e dell'influente al pilota a dischi. Prova A3

In Figura 96 viene riportato l'andamento delle portate di permeato e di concentrato ottenute nel primo stadio RO (impianto pilota RO_{DT}). Il valore iniziale di Q_p è di 190 L/h , inferiore a quello massimale di setpoint (200 L/h), di fatto l'impianto lavora a 63 bar costantemente fino alla conclusione del test, ossia al massimo livello di pressione impostato.

Come per la prova A1 è fissato un recupero del 70%, la portata di concentrato viene regolata di conseguenza per rispettare il recupero prestabilito. Il concentrato del I stadio viene accumulato nel serbatoio 301, subirà un'ulteriore filtrazione nell'ultima prova A4 ad alta pressione.

L'influente al pilota RO_{DT} (serbatoio buffer T-101) si riconcentra nel tempo (Figura 97) a causa dell'effetto ricircolo, la condizione di equilibrio si raggiunge dalla 20° ora di prova circa, quando EC_{in} si mantiene tra $30\text{-}35 \text{ mS/cm}$.

Nel grafico in Figura 96 è riportato l'andamento della portata del permeato HP ($Q_p \text{ HP}$), inviata dal serbatoio 202 verso il serbatoio 201 (Figura 33): la regolazione manuale, avviene imponendo l'aliquota

del 23% sulla Q_p principale. Questa aliquota deriva dal recupero ottenuto dalla prova ad alta pressione A2 (Tabella 84), in modo tale da poter ricostruire la miscela tra il permeato RO1 e quello del RO2, da inviare al trattamento RO di affinamento finale (RO3 replicato tramite il pilota RO_{sw}). In Figura 98 è riportato l'andamento delle portate di permeato (Q_p RO3) e concentrato (Q_c RO3) relative all'impianto pilota RO_{sw}. La portata di permeato decresce nel tempo, sia per lo sporco della membrana, sia per effetto della riconcentrazione del refluo da trattare dovuto al ricircolo nel serbatoio T-201 (Figura 33). La pressione di lavoro ad inizio prova è di 15 bar, successivamente per compensare l'abbassamento della portata di permeato viene incrementata a 20 bar alla 50° ora.

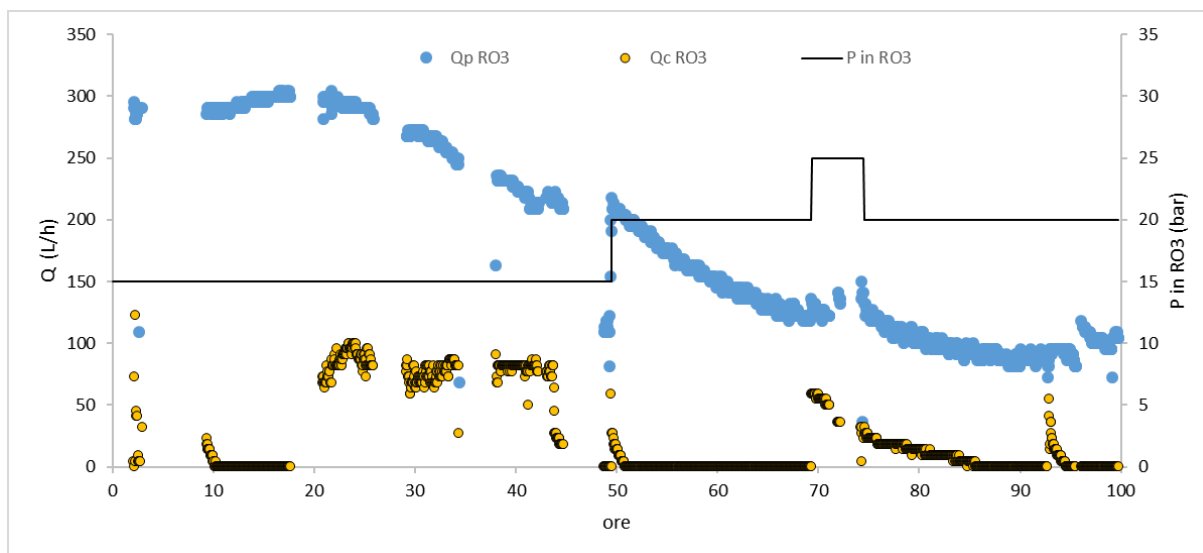


Figura 98 Portate di permeato e concentrato (L/h) e pressione di lavoro delle membrane (bar). Prova A3 III STADIO

Il bilancio idraulico del test in esame è riportato in Tabella 88. Nel I stadio RO viene raggiunto il 68% di recupero come atteso, nel III stadio invece viene raggiunto un recupero del 83%. Le condizioni di lavoro medie di prova sono riportate in Tabella 89.

Tabella 88 Bilancio idraulico Prova A3

Pilota RO_{DT}				
Volume refluo trattato	17.8	m3	100	%
Volume concentrato residuo	5.8	m3	32	%
Volume permeato prodotto	12.0	m3	68	%
Pilota RO_{sw}				
Volume refluo trattato	15.7	L	100	%
concentrato residuo	2.6	L	17	%
permeato prodotto	13.1	L	83	%

Tabella 89 Dati medi di prova (A3)

Pilota RO_{DT}			
Portata di permeato media	Q perm	L/h	126
Flusso specifico medio	J	L/m ² /h	8.2
Portata di concentrato media	Q conc	L/h	51
Pressione media di esercizio	P media	bar	62.7
Portata permeato HP (T-201) media	Q perm HP		39.1
Pilota RO_{sw}			
Portata di permeato media	Q perm	L/h	175
Portata di concentrato media	Q conc	L/h	22
Pressione media di esercizio	P media	bar	17.6

Rispetto alla prova A1, il refluo effluente dalla linea TASA processato nel primo stadio RO risulta più carico, infatti la conducibilità media è di 13753 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e il COD è di 2510 mg/L.

La caratterizzazione chimico fisica del flusso influente e di quelli prodotti è riportata di seguito in Tabella 90.

Tabella 90 Caratterizzazione chimico fisica del refluo trattato e dei permeati RO1 e RO3. Prova A3

		Influente	Permeato RO1	Permeato RO3
Alcalinità	mg/l	2857	50.6	40
N-NH4	mg/l	344	9.3	< 1.0
Ca	mg/l	49	< 10	14
Cl	mg/l	3354	88.5	< 10
Conducibilità	$\mu\text{S}/\text{cm}$	13753	417	31
PO4	mg/l	45	0.2	0.1
P tot	mg/l	13.4	< 1.0	< 1.0
Mg	mg/l	40	2.9	4.2
NO2	mg/l	1.5	< 0.5	< 0.5
NO3	mg/l	13.7	< 10	< 10
pH	mg/l	8.1	5.2	5.3
K	mg/l	279	< 10	34
COD	mg/l	2510	85.5	25
Na	mg/l	2081	34.5	249
SO4	mg/l	473	< 10	< 10
Alluminio	mg/l	0.51	0.158	0.138
Arsenico	mg/l	0.019	< 0.001	< 0.001
Bario	mg/l	0.06	0.04	0.041
Boro	mg/l	17.6	1.35	1.86
Cadmio	mg/l	0.002	< 0.001	0.002
Cromo totale	mg/l	0.27	< 0.001	< 0.001
Ferro	mg/l	1.43	< 1.0	< 1.0
Manganese	mg/l	< 0.10	< 0.10	< 0.10
Mercurio	mg/l	0.0067	0.0017	0.0015
Nichel	mg/l	0.197	0.016	0.028
Piombo	mg/l	0.12	0.022	0.012
Rame	mg/l	0.222	0.019	0.018
Selenio	mg/l	0.0502	0.0056	0.03
Stagno	mg/l	0.057	< 0.001	< 0.001
Zinco	mg/l	1.54	0.58	0.166

Tabella 91 Efficienze di rimozione I stadio RO. Prova A3

	N-NH ₄	N tot	Cl ⁻	COD	Boro	Selenio
E%	98.0%	96.8%	98.1%	97.5%	94.3%	91.8%

Tabella 92 Efficienza di rimozione III stadio RO. Prova A3

	N-NH ₄	N tot	Cl ⁻	COD	Boro	Selenio
E%	96.3%	80.7%	97.0%	80.9%	22.0%	25.6%

PROVA A4

In conclusione della serie di test tipo A, viene eseguito un ultimo test ad alta pressione per trattare il concentrato del I stadio RO della prova A3. La modalità segue la procedura della prova A2, il refluo viene riscaldato a causa della dissipazione termica delle pompe e la temperatura di processo varia tra gli 8°C iniziali e i 20°C finali. Le impostazioni di lavoro sono riportate in Tabella 93.

Il test è rivolto soprattutto a definire il massimo recupero ottenibile. La durata è stata di 38 ore.

Tabella 93 Condizioni di lavoro Prova A4

Setpoint portata di permeato	Q perm	L/h	100
Setpoint pressione massima	P max	bar	90

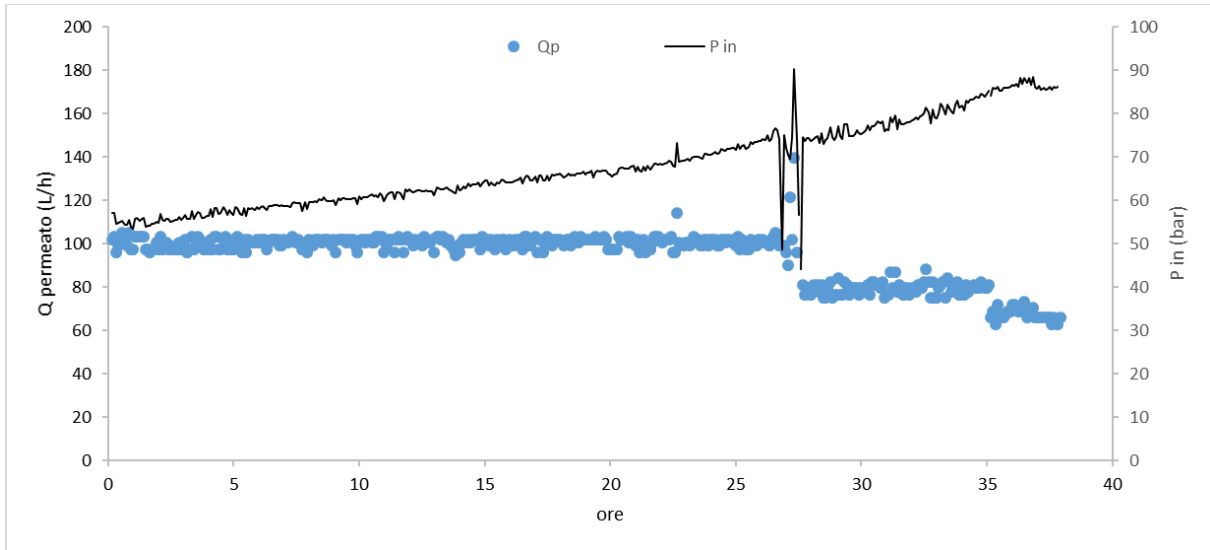


Figura 99 Portata di permeato (L/h) e pressione di lavoro delle membrane (bar). Prova A4

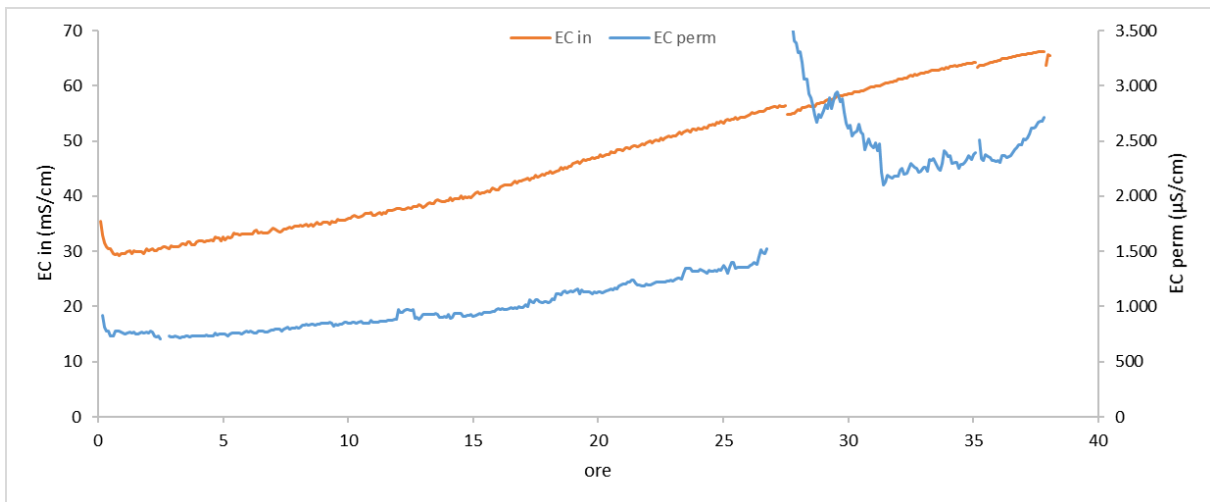


Figura 100 Conducibilità di permeato e influente al pilota a dischi. Prova A4

La pressione di lavoro iniziale è di 55 bar, a cui corrisponde una portata di permeato di 100 L/h (da setpoint). La pressione aumenta costantemente fino al valore massimo di 88 bar. Nel grafico in Figura 99 si possono distinguere due periodi finali in cui è cambiato il valore di setpoint di permeato, rispettivamente di 80 e 70 L/h.

In Figura 100 viene riportato l'andamento della conducibilità del refluo influente al pilota (serbatoio T-301): inizialmente pari a 30 mS/cm, viene concentrato fino a 66 mS/cm.

Di seguito si riportano i dati medi di prova ed il bilancio idraulico. Il recupero dell'alta pressione è stato del 73%.

Tabella 94 Bilancio idraulico prova A4

Volume trattato (T-301)	m ³	4.9	100%
Concentrato residuo	m ³	1.3	27%
Permeato	m ³	3.5	73%

Tabella 95 Dati medi di prova (A4)

Portata di permeato media	Q perm	L/h	93.1
Flusso specifico medio	Jw	L/m ² /h	6.0
Pressione media di esercizio	P media	bar	67.8

Bilancio globale prove tipo A

Di seguito si riporta il bilancio globale accorpando le prove del I e II stadio effettuate consecutivamente, quindi vengono accorpate le prove A1-A2 e le prove A3-A4. La prova del III stadio consente di migliorare la qualità finale del permeato ottenuto, ma non influenza la massima capacità di recupero del sistema. Nella prima serie il recupero complessivo (RO1+RO2) è del 92.6%, nella seconda del 91.1%.

Tabella 96 Bilancio idraulico prova A1 e A2

Volume trattato	m ³	18.3	100%
Concentrato residuo finale	m ³	1.4	7.4%
Permeato I e II stadio	m ³	17.0	92.6%

Tabella 97 Bilancio idraulico prove A3 e A4.

Volume trattato	m ³	17.8	100%
Concentrato I stadio	m ³	5.8	
Permeato I stadio	m ³	12.0	
% recupero alta pressione (prova A4)	%	72.6	
Concentrato residuo finale	m ³	1.6	8.9%
Permeato alta pressione	m ³	4.2	
Permeato totale I e II stadio	m ³	16.2	91.1%

Conclusioni

Nelle prove del I stadio RO (A1 e A3) è impostato un recupero del 70% come produzione di permeato rispetto al volume filtrato, di conseguenza viene regolata la portata di concentrato da produrre per mantenere questo rapporto. È stato trattato un volume di influente di 18.3 e 17.8 m³ rispettivamente, l'effettivo recupero calcolato da bilancio idraulico risulta del 68% in entrambe le prove, in linea con l'obiettivo fissato.

Per quanto riguarda la qualità del permeato prodotto dall'RO1, i cloruri sono inferiori a 300 mg/L e il COD è dell'ordine di 100 mg/L, a fronte della salinità del refluo da trattare (circa 3000 mgCl/L) con un COD compreso tra 1300-2500 mg/L. In termini globali nel I stadio si ottiene una rimozione di cloruri maggiore del 93%, e del 94.7% per il COD.

Le pressioni di esercizio medie (I stadio RO1) variano tra 52 e 63 bar, con una rispettiva portata di permeato di 163 e 126 L/h; la membrana subisce uno sporcoamento non rimuovibile con i lavaggi chimici seguiti come da protocollo, infatti ad una pressione di esercizio maggiore nella prova A3 corrisponde una portata di permeato inferiore. Tale aspetto, che si presume legato alle condizioni operative di processo soprattutto in termini di flusso di permeato (L/m²/h), viene affrontato nelle prove successive Tipo B.

Per quanto riguarda le prove dell'alta pressione (A2 e A4), si ottengono i recuperi del 77% e del 73% rispettivamente. Fissando al 70% quello nel primo stadio, il recupero globale del sistema combinato I e

Il stadio dipende dalle prestazioni di quest'ultimo. Nella prima serie (prove A1 e A2) si è arrivati al 92,6% di recupero, nella seconda serie (prove A3 e A4) al 91,1%.

La qualità del permeato dell'alta pressione registra un peggioramento rispetto a quelli del I stadio (cloruri < 900 mg/L e COD < 150 mg/L). La matrice di partenza è di fatto più concentrata, ma le prestazioni di rimozione delle membrane disc-tube rimangono maggiori del 85% per i cloruri e del 95% per il COD.

La pressione di esercizio nelle fasi ad alta pressione RO2, è mediamente di 54.5 e 67.8 bar. Nonostante al termine del test si arrivi ai valori di picco fino a 90 bar, per spingere il recupero al massimo, i valori di pressione medi non si discostano molto da quelli registrati nelle prove "I stadio". La differenza sostanziale è dovuta alla scelta delle condizioni operative di flusso di permeato. Nei test RO2 la portata di permeato è inferiore (100 L/h) e corrisponde ad un flusso specifico di 6.5 L/m²/h, contro il valore medio del primo stadio di 10.6 – 8.2 L/m²/h.

È stata effettuata un'unica prova per simulare il III stadio, con una tecnologia RO classica come quella dei moduli a spirale avvolta. Il test del III stadio (prova A3) permette di ottenere una qualità elevatissima del permeato finale, prossima ad un'acqua demineralizzata, caratterizzata dalla conducibilità media di 31 µS/cm, e da valori di cloruri <10 mg/L, N-NH₄ <1 mg/L, COD di 25 mg/L.

4.5.2 Attività tipo B

PROVA B1

Le portate di permeato e concentrato non subiscono variazioni (Figura 101), mentre si assiste ad un incremento della conducibilità del refluo in ingresso alle membrane, a partire da 10 mS/cm fino a circa 45 mS/cm alla conclusione del test (Figura 102). Le variazioni *a breve* della conducibilità (Figura 102) sono dovute al reintegro periodico di influente.

Questo effetto di incremento della conducibilità è intrinseco alla processistica specifica del pilota utilizzato, per la quale il flusso di ricircolo (concentrato rispetto all'influente) ritorna in testa al serbatoio buffer (T-101 - Figura 31).

Lavorando al flusso di permeato di 3.3 L/m²/h, l'effetto di riconcentrazione si risente maggiormente ed il serbatoio buffer raggiunge una condizione di stabilità (in termini di conducibilità del refluo) in un tempo più lungo. Questo effetto è evidente se confrontato con le altre prove B2 e B3 (Figura 105 e Figura 108).

La pressione di esercizio iniziale è 22 bar, il valore finale corrisponde a 37 bar. Nel corso della prova la pressione subisce delle oscillazioni causate dalla variazione giornaliera di temperatura (Figura 103). La temperatura influenza il processo osmotico in quanto modifica la diffusività e la viscosità dell'acqua, di conseguenza la mobilità attraverso la membrana; la permeazione è favorita a temperature più elevate, e questo si traduce in una riduzione della pressione di esercizio, viceversa a temperature più basse si assiste ad un incremento di pressione.

Dall'interpolazione lineare del segnale di pressione (Figura 103) otteniamo la curva di crescita media della pressione alle condizioni di prova, rapportabile alla temperatura media di processo. Lavorando al flusso di 3.2 L/m²/h l'incremento di pressione medio è pari a 0.17 bar/h.

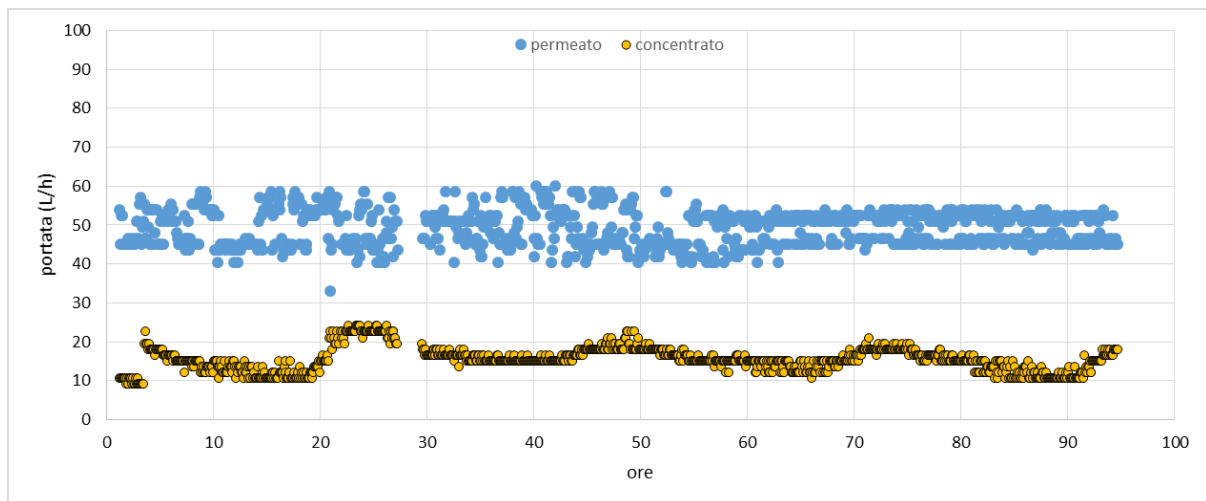


Figura 101 Portate di permeato e concentrato. Prova B1

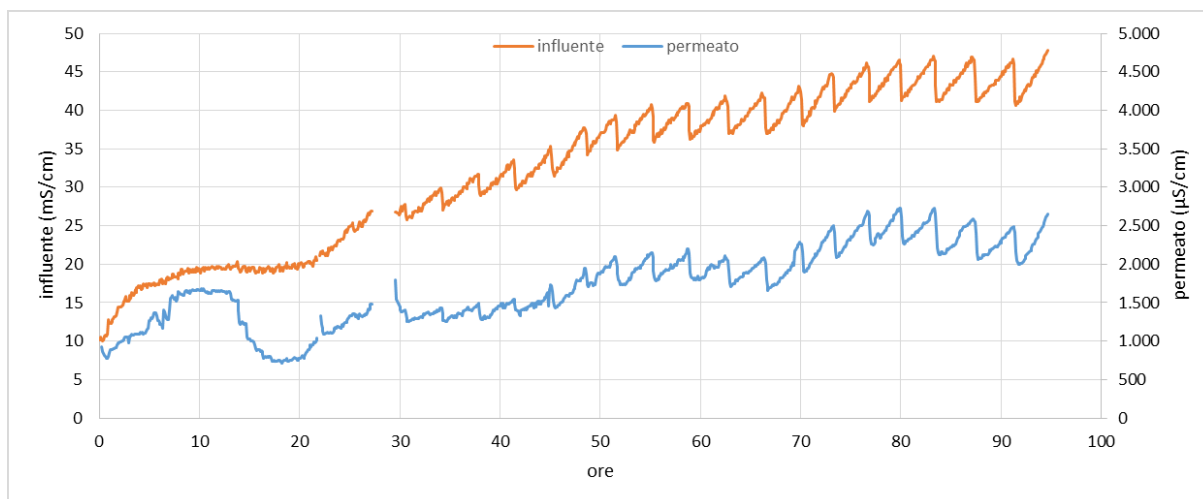


Figura 102 Conducibilità del permeato e del refluo in ingresso alle membrane (T-101). Prova B1

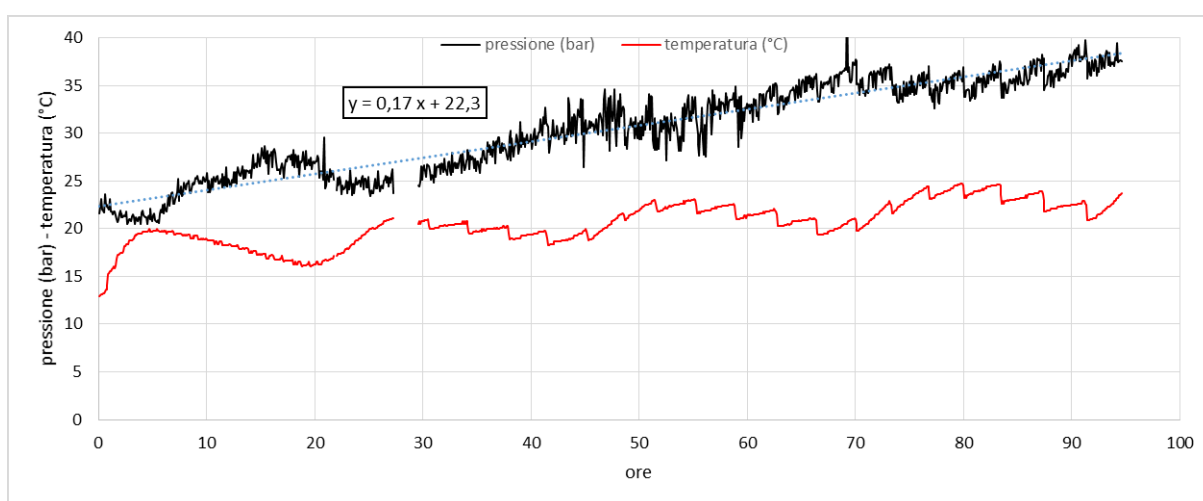


Figura 103 Temperatura di lavoro, pressione di esercizio e linea di tendenza. Prova B1

La temperatura media di processo è di 20.5 ± 2.2 °C. Di seguito si riportano i dati medi di prova.

Tabella 98 Dati medi di prova. B1

Portata di permeato media	Q perm	L/h	49.2
Flusso specifico medio	Jw	L/m ² /h	3.2
Portata di concentrato media	Q conc	L/h	15.3
Pressione media di esercizio	P media	bar	30.4
Flusso specifico	Js	L/m ² /h/bar	0.10

PROVA B2

La conducibilità del refluo di partenza è di 15 mS/cm (maggiore rispetto a quella iniziale della prova B1), come descritto sopra essa incrementa a causa delle specifiche impiantistiche, fino ad un valore semistazionario. La conducibilità si stabilizza alla 30° ora di prova circa (Figura 105) e si mantiene tra i 37 e i 40 mS/cm fino alla conclusione del test.

La pressione di esercizio (Figura 106) passa da 40 bar a 60 bar e la velocità di crescita media della pressione (pendenza della linea di interpolazione) risulta di 0.133 bar/h.

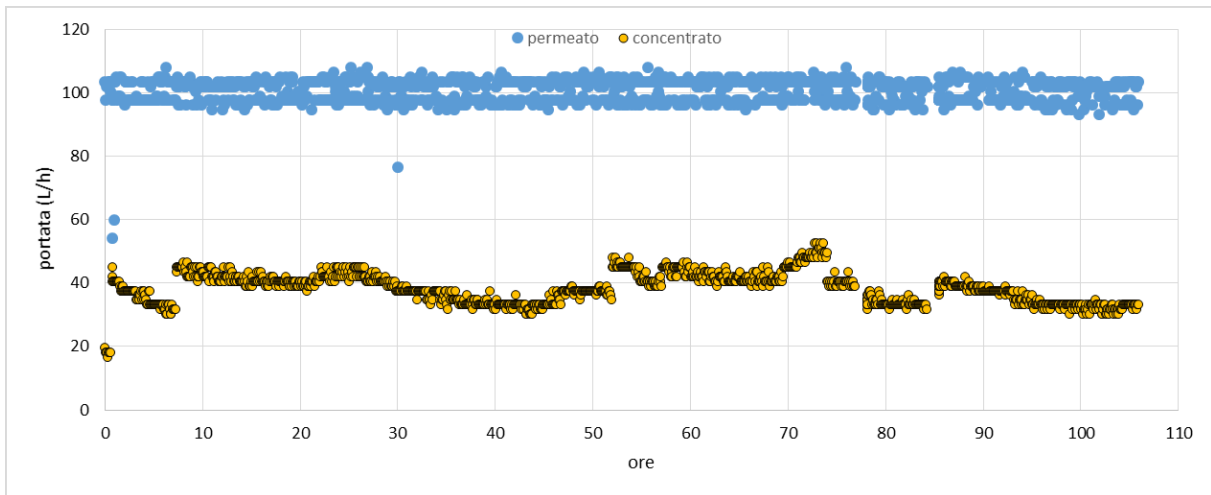


Figura 104 Portate di permeato e concentrato. Prova B2

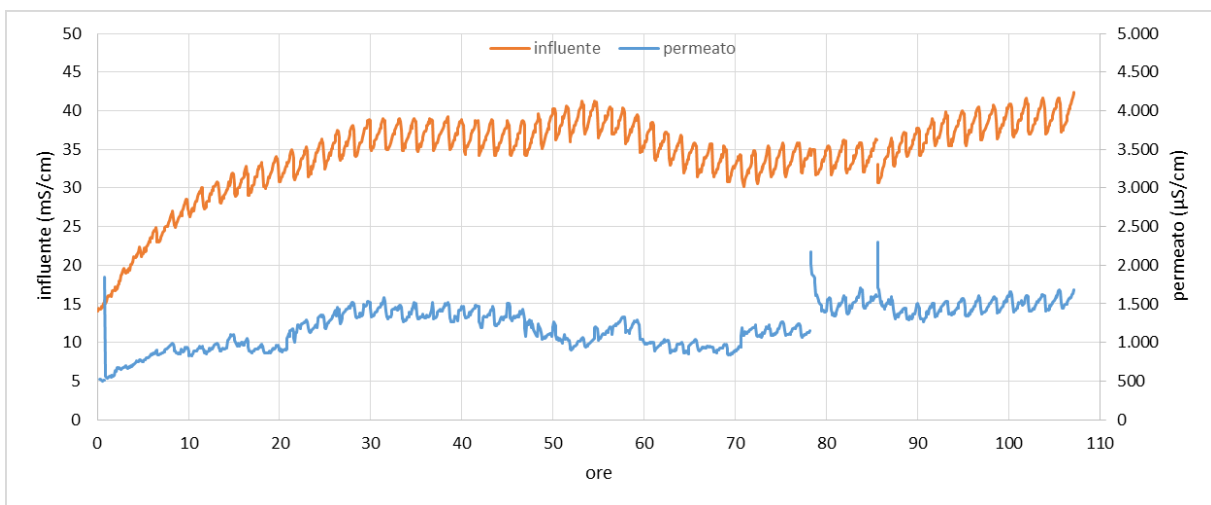


Figura 105 Conducibilità del permeato e del refluo in ingresso alle membrane (T-101). Prova B2

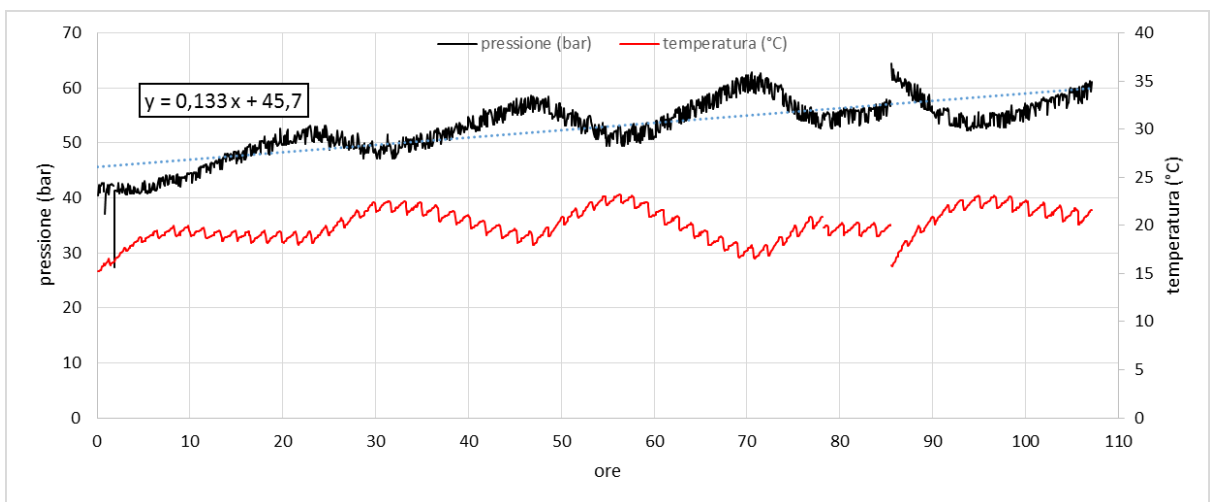


Figura 106 Temperatura di lavoro, pressione di esercizio e linea di tendenza. Prova B2

Durante le 107 ore di prova, la temperatura media di processo è di 20 ± 1.7 °C, i dati medi di prova sono riportati in Tabella 99.

Tabella 99 Dati medi di prova. B2

Portata di permeato media	Q perm	L/h	100.5
Flusso specifico medio	Jw	L/m ² /h	6.5
Portata di concentrato media	Q conc	L/h	38.0
Pressione media di esercizio	P media	bar	52.8
Flusso specifico	Js	L/m ² /h/bar	0.12

Prova B3

Il refluo trattato è caratterizzato dalla conducibilità elettrica di 15 mS/cm. Impostando il flusso di permeato a 10 L/m²/h, la condizione di stazionarietà del refluo nel buffer si raggiunge alla 15^o ora, da questo istante in poi si mantiene tra 30-40 mS/cm.

La pressione di esercizio iniziale (Figura 109) è di 45 bar, quella alla fine del test è di 85 bar. La pendenza della linea di interpolazione è pari a 0.268 bar/h.

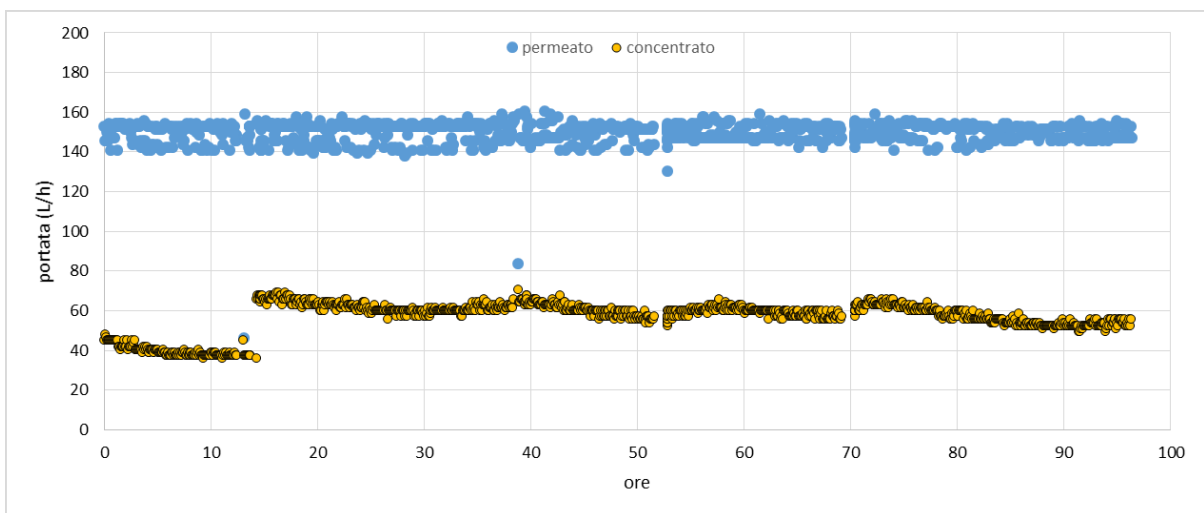


Figura 107 Portate di permeato e concentrato. Prova B3

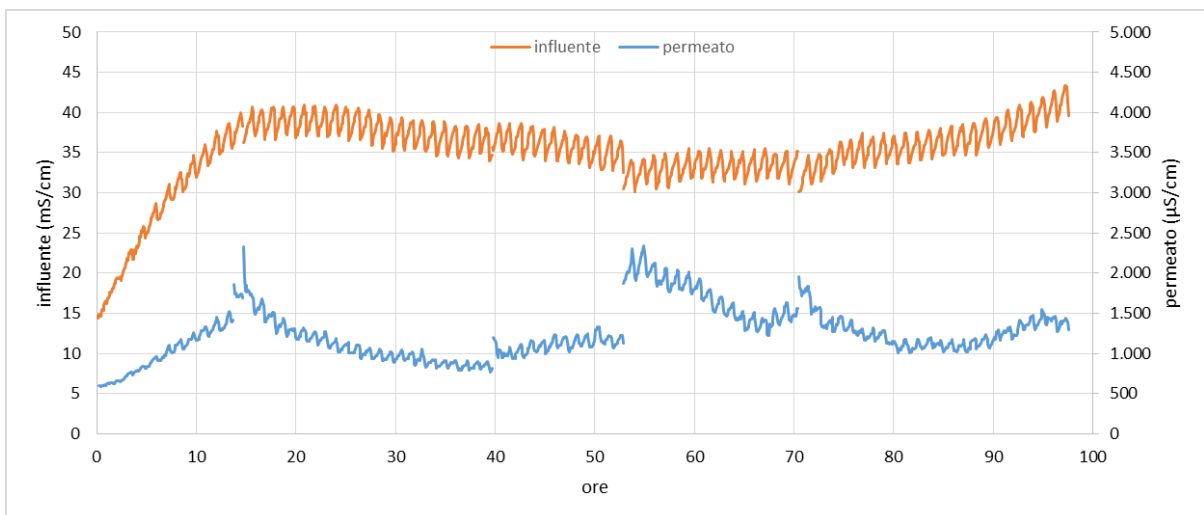


Figura 108 Conducibilità del permeato e del refluo in ingresso alle membrane (T-101). Prova B3

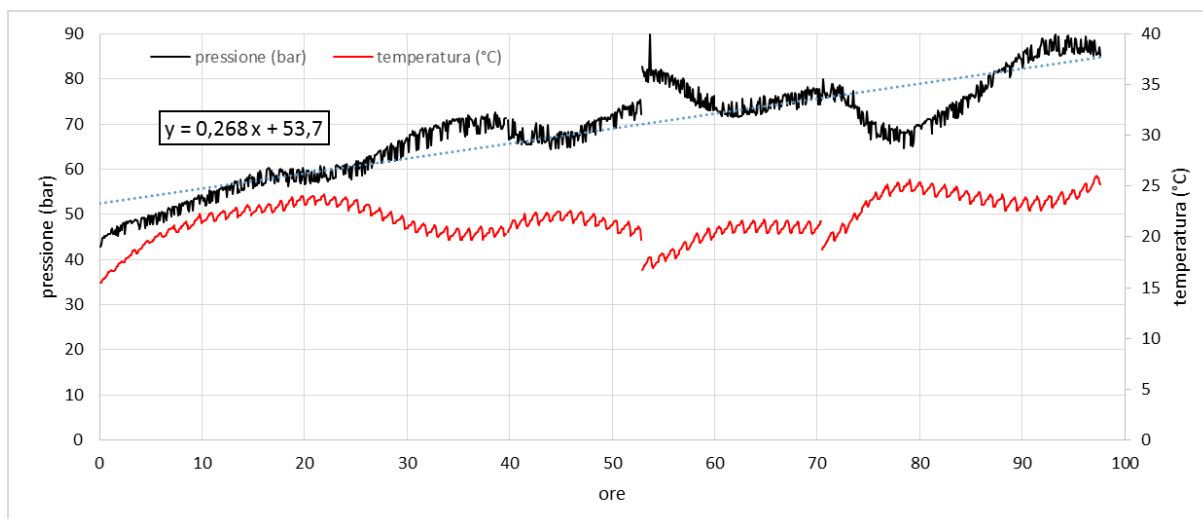


Figura 109 Temperatura di lavoro, pressione di esercizio e linea di tendenza. Prova B3

La temperatura media di processo è pari a 21.8 ± 2.0 °C, i dati relativi alle portate medie, a flusso specifico e pressioni sono riportati nella tabella di seguito.

Tabella 100 Dati medi di prova. B3

Portata di permeato media	Q perm	L/h	150.0
Flusso specifico medio	J	L/m ² /h	9.7
Portata di concentrato media	Q conc	L/h	56.7
Pressione media di esercizio	P media	bar	68.6
Flusso specifico/bar	Js	L/m ² /h/bar	0.14

Prove con acqua

Alle prove tipo B sono stati intervallati i test di filtrazione con acqua, a seguito di lavaggio chimico. Le prove sono effettuate nella stessa modalità della prova A1 (Figura 31), utilizzando come influente l'acqua di rete Tecnoparco. Si registrano i valori di pressione necessari a garantire la portata di 50, 100 e 150 L/h, corrispondenti ai valori di flusso di permeato di 3.2, 6.5 e 9.7 L/m²/h. di I risultati di J_w riportati nel grafico seguente sono stati normalizzati alla temperatura di 15°C, mentre le reali condizioni per ogni test sono riportate in Tabella 101.

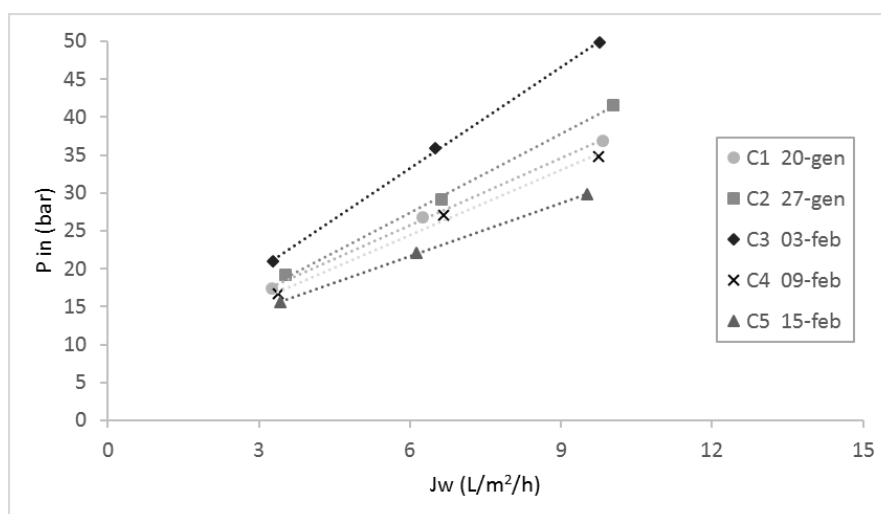


Figura 110 Pressione di esercizio in relazione al flusso di permeato (15°C). Prove con acqua

Tabella 101 Temperatura media di processo. Prove con acqua.

Test		Temperatura media
Nome	Data	°C
C1	20-gen	9.3
C2	27-gen	13.4
C3	03-feb	14.8
C4	09-feb	14.8
C5	15-feb	16.7

La prova di riferimento è quella iniziale del 20 gennaio, la temperatura media dell'acqua di 9.3°C è la più bassa nel range di misure, alla pressione di 37 bar corrispondono 150 L/h di portata di permeato (9.7 L/m²/h).

Nelle due prove successive, C2 e C3, la pressione necessaria ad ottenere la stessa portata di 150 L/h cresce rispettivamente a 41.5 e 50 bar, nonostante aumenti la temperatura di prova.

La procedura di lavaggio alterna il lavaggio basico a quello acido, tra le due fasi viene fatto un risciacquo con acqua per eliminare i residui di refluo/chemicals.

A partire dalla prova C4 (9 febbraio), viene introdotta una nuova fase alla procedura di lavaggio: interrotta la prova con il refluo, si effettua un risciacquo con acqua pulita (flussaggio) ma oltre a ciò, l'acqua viene fatta anche permeare aumentando la pressione. Questa procedura dura all'incirca 5 minuti. Prima dell'ultima prova C5 (15 febbraio), infine, viene invertito l'ordine di lavaggio, ossia prima viene usato il reagente di tipo acido e poi quello basico. Ne risulta un miglioramento oggettivo della permeabilità della membrana, rispetto ai risultati delle prove precedenti. In parte questo effetto può essere attribuito alla temperatura media di 16.7°C, la più alta nella serie.

Conclusioni

Dai risultati ottenuti dalle prove con acqua emerge che la procedura di lavaggio va affiancata a dei flussaggi con acqua, facendola però permeare attraverso la membrana RO, in modo da pulire efficacemente entrambi i lati della stessa (sia quello dell'alimentazione sia quello del permeato). Tali accortezze permettono di recuperare la permeabilità dei livelli iniziali, una procedura analoga va ripetuta in ogni momento di fermo impianto, in maniera da non lasciare le membrane a contatto con il refluo.

Nella prova con acqua (C5 - 15 febbraio) si registrano i valori di permeabilità più alti, può essere attribuibile all'inversione nella procedura di lavaggio, usando prima il reagente acido e poi il basico.

Indipendentemente dalle condizioni di lavoro, il valore di pressione di esercizio iniziale dipende dalla permeabilità della membrana.

Le prove di tipo B sono state fatte fissando il recupero al 70% e condizionando il pH influente fino a 6.5, le considerazioni sulle prove tengono conto di questi aspetti. Le attività sono paragonabili in quanto la temperatura di processo è nell'intorno dei 20°C.

Per le prove a 3.2 e 6.5 L/m²/h si registra una crescita di pressione rispettivamente di 0.17 e 0.13 bar/h, mentre per il flusso di 9.7 L/m²/h l'incremento della pressione nel tempo è maggiore, con una pendenza di 0.268 bar/h.

L'aumento di pressione repentino incide sulla frequenza di rigenerazione delle membrane, e quindi su un aumento dei costi di lavaggio chimico.

Il flusso operativo specifico per bar (Js), varia da 0.10 a 0.14 L/m²/h/bar, rispettivamente dalla prova B1 alla B3. Il risultato migliore è indubbiamente quello dell'ultima prova, a parità di pressione applicata si ottiene un flusso di permeato maggiore.

La scelta dei 9.7 L/m²/h risulta conveniente anche in termini di investimento iniziale, richiedendo una minore superficie filtrante, quindi un minore costo relativo alle membrane.

Concludendo, l'individuazione dei parametri a base progetto va estesa a considerazioni relative a costi di investimento del parco membrane, del costo dell'energia, e dei costi di rigenerazione e sostituzione delle membrane RO.

4.6 AnMBR Risultati

4.6.1 Reattore UASB: prestazioni

L'impianto pilota è monitorato per un totale di 140 giorni, parallelamente all'attività dei test di filtrazione. La temperatura media nel reattore UASB è di $18.6 \pm 3.8^\circ\text{C}$. Il refluo influente a valle della sedimentazione primaria è caratterizzato da una concentrazione in solidi di 135 mg/L e un COD pari a 81.9 mg/L (Tabella 102). La portata influente è mantenuta pari a 12.6 L/h, in modo da garantire il flusso di permeato stabilito con i test di flusso critico (discussi di seguito), l'HRT nel reattore UASB corrisponde a 3.4 ore. La portata di ricircolo viene mantenuta pari a quella influente per garantire la velocità di flusso ascensionale di 0.8 m/h.

Tabella 102 Caratterizzazione dell'influente, dell'effluente UASB, del permeato UF ed efficienze di rimozione

		Influente		Effluente UASB		Permeato		Rimozione (%)	
		ave.	st.dev.	ave.	st.dev.	ave.	st.dev.	ave.	st.dev.
pH	-	7.8	0.2	7.8	0.3	8.1	0.2		
TSS	mg/L	135.0	43.3	205.3	115.2				
COD	mg/L	225.9	81.6	337.4	197.3			81%	14%
CODs	mg/L	81.9	31.8	104.1	40.4	37.7	14.6	57%	18%
BOD	mg/L	101.4	30.2	153.5	97.3	12.0	5.9	90%	7%
Proteine	mg/L	38.1	9.4	46.1	15.0				
Carboidrati	mg/L	5.8	2.8	9.8	5.1				

La caratterizzazione dell'effluente dal reattore anaerobico (Tabella 102) mostra concentrazioni superiori rispetto l'influente. Tale aspetto è associato al contributo del carico di massa del ricircolo (dalla vasca della membrana UF), infatti la matrice che viene filtrata è caratterizzata mediamente da un TSS di 407 ± 227 mg/L, COD = 681 ± 416 mg/L e CODs = 145 ± 76 mg/L. Inoltre durante il periodo di monitoraggio sono stati individuati dei periodi di instabilità della coperta di fango, che hanno causato la fuga di solidi e l'aggravio delle condizioni operative nel comparto di ultrafiltrazione.

Per quanto riguarda le percentuali di rimozione del sistema accoppiato UASB+UF, si registrano in media una rimozione del COD pari al 81%, del COD solubile del 57% e del BOD del 90% (Tabella 102).

4.6.2 Modellizzazione energetica

Dal calcolo dei consumi energetici è possibile individuare il consumo specifico (kWh/m^3 , riferito ai m^3 di permeato) in funzione del valore di gas sparging (SGDm). Dal grafico in Figura 111 è possibile osservare l'impatto sui consumi: a parità di SGDm, il consumo specifico si riduce all'aumentare del flusso di permeato, inoltre a parità di flusso l'impatto sui consumi è proporzionale al valore di SGDm. Il valore dell'SGDm è da considerarsi netto, perciò può essere replicato adottando un protocollo con fasi di accensione e spegnimento intermittenti, usando un valore SGDm effettivo superiore.

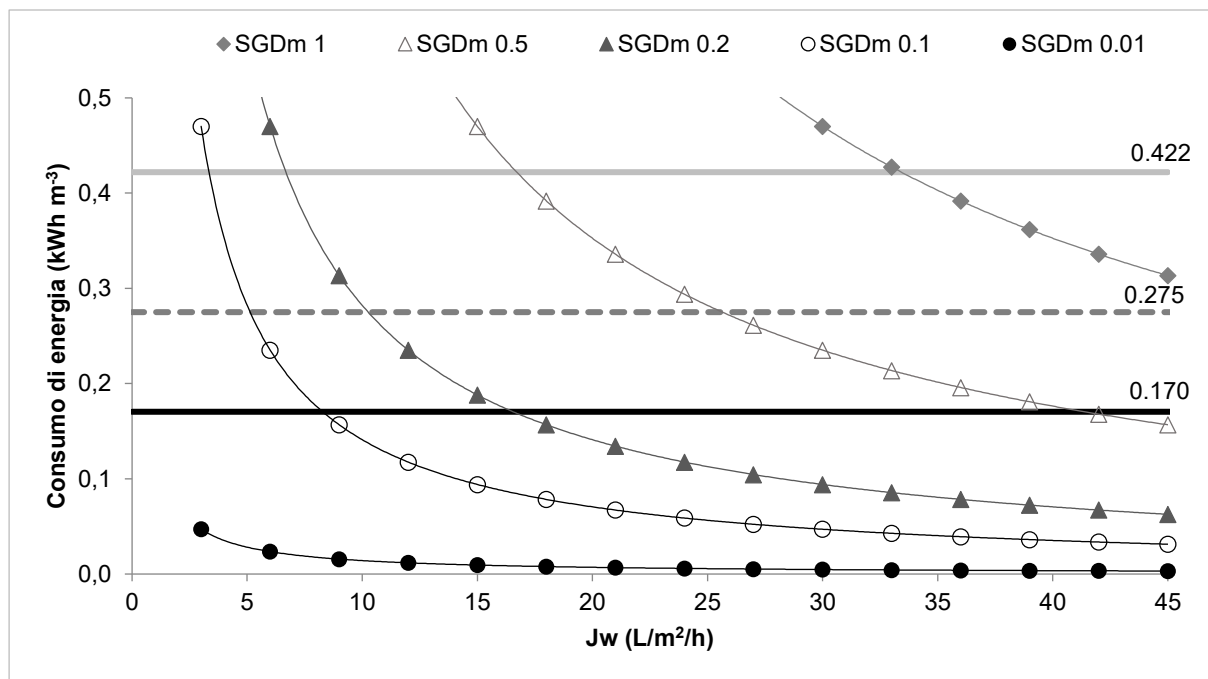


Figura 111 Consumi energetici specifici dell'AnMBR a diversi condizioni di flusso di permeato

Sono stati individuati tre livelli di recupero di energia, il primo corrisponde all'energia ottenuta dal solo comparto UASB (0.17 kWh/m³), il secondo è dato dalla somma del primo più l'energia ottenuta dal recupero del metano disciolto nel permeato UF (0.275 kWh/m³), il terzo invece è dato dalla somma dei precedenti più l'energia prodotta dalla digestione di fanghi primari (0.422 kWh/m³).

Il grafico consente di individuare il campo di applicazione, in termini di flusso di permeato e in termini di SGDm, tale da ottenere il bilancio energetico neutrale. Fissato il livello energetico desiderato (da equilibrare), da ogni curva SGDm è possibile ricavare il relativo flusso di permeato minimo da utilizzare in campo.

Considerando un valore di flusso di permeato compatibile con la pratica di utilizzo (Tabella 103), la zona di possibile applicazione per ottenere un bilancio nullo, si restringe alla zona in cui il flusso di permeato è minore di 15 L/m²/h, il che si traduce nell'utilizzo di un valore di gas sparging netto inferiore a 0.5 m³/m²/h.

Tabella 103 Riferimenti di letteratura riguardo il flusso critico

Flusso critico L/m ² /h	Membrana tipo	Pori µm	SGDm m ³ /m ² /h	MLSS/TSS g/L	Processo	Referenza
4.3 - 13.4	HF	0.08	0.42 - 2.46	0.6	G-AnMBR	Martin-Garcia 2013
14	HF	0.04	2.46	0.1 - 0.6	G-ANMBR	Martin-Garcia 2011
12 - 19	HF	0.05	0.17 - 0.5	23	AnMBR	Robles 2012
28	HF	0.04	0.35	10	AeMBR	Guglielmi 2007
20	HF	0.04	-	10 - 18	AeMBR	Guglielmi 2002

4.6.3 Individuazione del flusso sostenibile

I dati di pressione media (Pm) ottenuti nei test per la determinazione del flusso critico vengono confrontati con i dati dei test con acqua. Il criterio di individuazione del flusso critico (Jc) si basa sul superamento della soglia di pressione del 10% rispetto a quella rispettiva ottenuta nel test con acqua. Vengono fatti 5 test di flusso critico in ognuno dei quali si incrementa il valore SGDm, rispettivamente di 0.1, 0.2, 0.5, 1 e 2 m³/m²/h. La concentrazione dei TSS all'interno della vasca è di 86 ± 20 mg/L. L'azione di taglio esercitata dal gas sulla superficie della membrana incide sul grado di sporcamento

della membrana (dP/dt , Figura 113) ed anche sulla pressione media di ogni singolo step (P_m , Figura 112). Di conseguenza ad ogni curva corrisponde il proprio valore di J_c .

Dalla curva SGDM 0.1 a quella SGDM 2, i valori di J_c corrispondono rispettivamente a 16, 14, 18, 21 e 19 $L/m^2/h$.

In termini di concentrazione di TSS in vasca relativamente basse, osservando le curve ottenute non appaiono differenze tra il caso di SGDM 1 ed SGDM 2, invece appare evidente il trend peggiorativo della velocità di sporco diminuendo l'entità del gas sparging. La differenza tra il flusso critico nei casi SGDM 0.1 e 0.2 ($J_c = 16 \div 14 L/m^2/h$) è attribuita all'errore sperimentale.

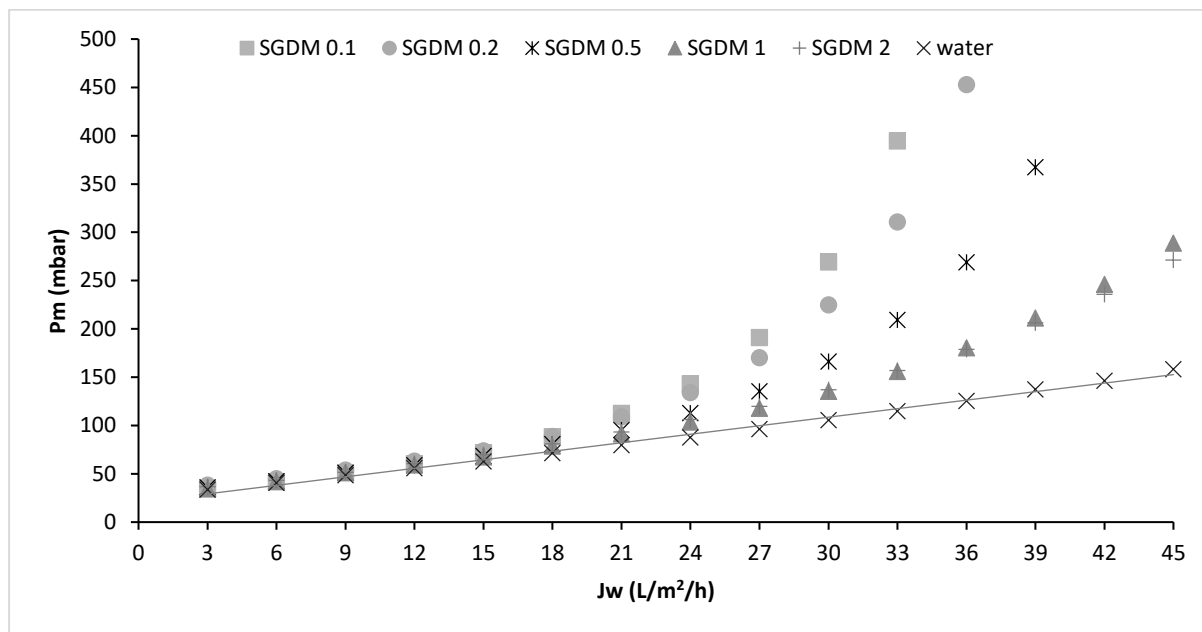


Figura 112 Risultati dei test per la determinazione del flusso critico. Pressione media P_m

Il processo di filtrazione risulta sostenibile quando avviene in condizioni meno gravose di quelle critiche, perciò viene fissato un flusso sostenibile pari a $13.5 L/m^2/h$ (ridotto del 10% rispetto al valore critico), da adottare nei test successivi per lo studio delle singole variabili nel processo di filtrazione.

Per configurazioni simili in applicazioni granular-UASB (Tabella 103), il flusso critico risulta comparabile con i dati di letteratura.

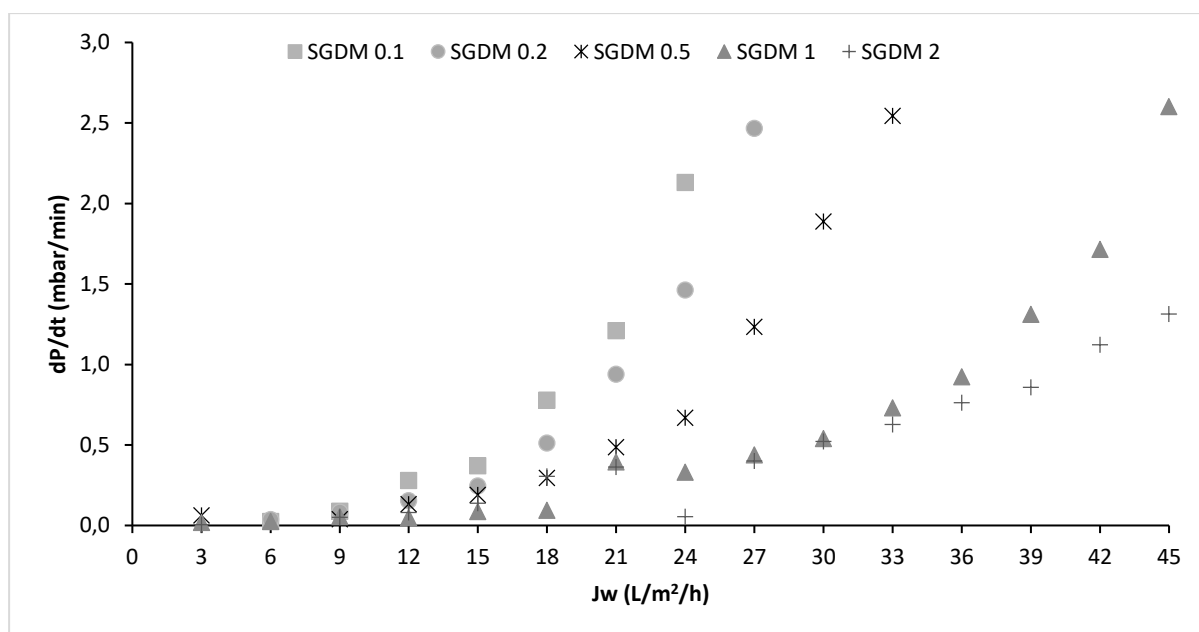


Figura 113 Risultati dei test per la determinazione del flusso critico. Fouling rate dP/dt

4.6.4 Continuous filtration

Continuous gas sparging

La prima serie di test consiste nel valutare l'impatto dell'azione del gas sparging, nel caso di filtrazione in continuo, con un valore di flusso di permeato pari 13.5 L/m²/h. Questa condizione di lavoro è sfavorevole rispetto alle consuete condizioni di lavoro commerciali, nelle quali la filtrazione è alternata alle fasi di relaxation.

Vengono testati gli effetti della distribuzione di gas sul grado di sporcamento (fouling rate, mbar/min) per i valori SGDm rispettivamente di 0.1, 0.2, 0.5, 1 e 2 m³/m²/h. Si individuano inoltre due tipi di comportamento (in termini di velocità di sporcamento) legati alle caratteristiche della matrice nella vasca della membrana. Le due condizioni (Tabella 104) sono indicate come *Low e High conditions*, si differenziano sulla base delle concentrazioni di TSS, COD, proteine e carboidrati.

Tabella 104 Condizioni della vasca a membrana. Continuous gas sparging

		pH	TSS	COD	CODs	Proteine	Carboidrati
		-	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
low	ave.	8.0	361.1	581.8	115.6	48.4	11.9
	st.dev.	0.4	172.3	286.0	38.6	14.8	5.3
high	ave.	7.7	687.5	1497.5	297.3	96.7	20.3
	st.dev.	0.1	259.8	338.6	51.2	16.9	11.1

Le prove effettuate in low conditions, sono rappresentate in Figura 114. La velocità di sporcamento diminuisce da 3.74 a 0.01 mbar/min, nei rispettivi casi SGDm 0.1 fino al SGDm 1. In condizioni basso carico (TSS = 361 mg/L, CODs = 115 mg/L) applicando un'azione di taglio corrispondente ad SGDm 2 m³/m²/h oppure SGDm 1 m³/m²/h, non appaiono differenze, il grado di sporcamento risulta lo stesso.

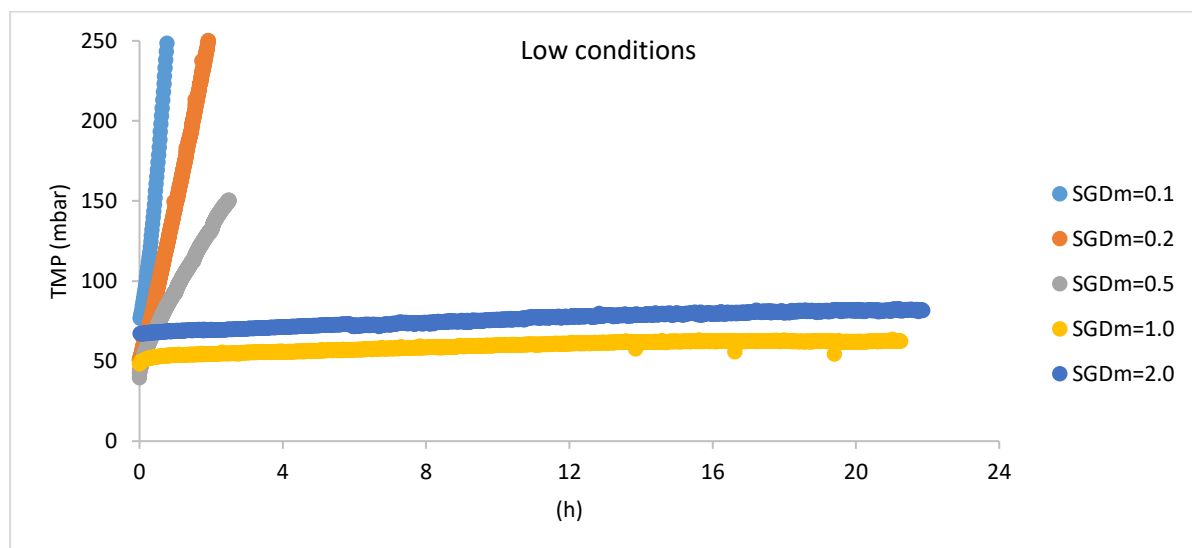


Figura 114 Continuous gas sparging. Low condotions

In condizioni di alto carico invece (TSS = 687 mg/L, CODs = 297 mg/L) (Figura 115), il grado di sporcamento (fouling rate) passa da 11.9 mbar/min a 0.05 mbar/min, dalla prova SGDm 0.2 a quella SGDm 2.0, mentre nella prova SGDm 1 si ottiene un fouling rate di 0.37 mbar/min. In questo caso appare tangibile l'impatto delle condizioni della matrice sull'effetto di pulizia del gas.

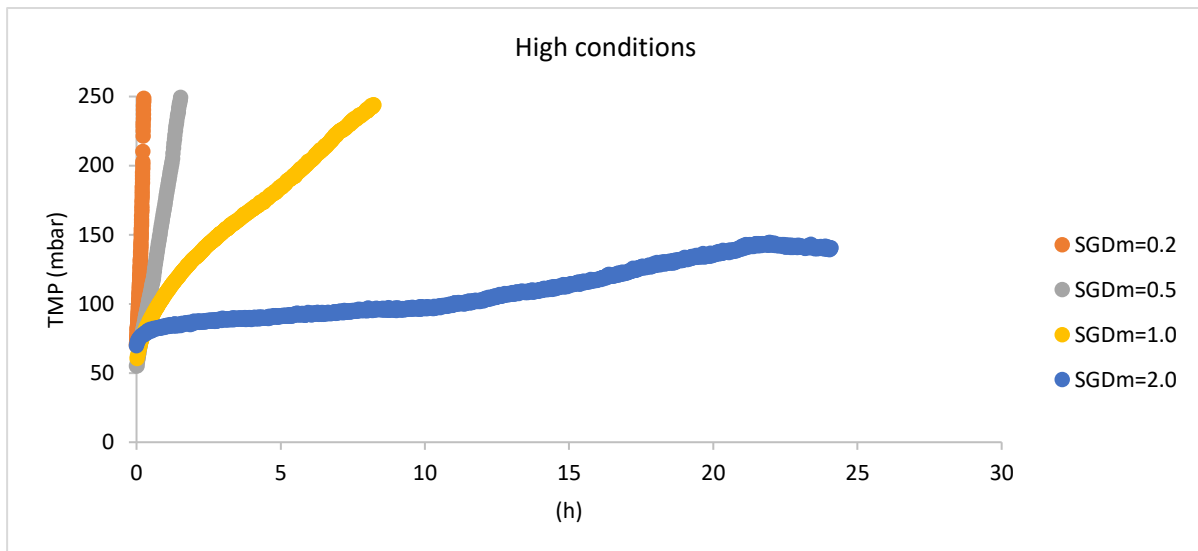


Figura 115 Continuous gas sparging. High condotions

Intermittent gas sparging

Nella fase successiva si indaga su come ridurre la velocità di sporcamento, applicando delle condizioni di gas sparging intermittente. Si introducono perciò i tempi di on e off, e si distinguono i valori di SGDm netto (SGDmE - Energy) e quello effettivo (SGDmA - Actual). Inoltre sulla base dei tempi on/off, è possibile definire la frequenza di lavoro relativa al gas sparging. Sono stati eseguiti 3 test utilizzando i rispettivi tempi di on/off di 10s/90s, 30s/270s e 1min/9min, adottando lo stesso SGDmE pari a $0.2 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ (Tabella 105) e lo stesso SGDmA di $2 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$. La rispettiva frequenza di gas sparging risulta variabile da 0.01 s^{-1} a 0.0017 s^{-1} (Tabella 105).

Le caratteristiche medie della matrice sottoposta a separazione sono riportate nella Tabella 106.

Tabella 105 Condizioni dei test intermittent gas sparging. SGDmE = $0.2 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$

Test	10s 90s	30s 270s	1min 9min
Pulse time τ (s)	10	30	60
Periodo T (s)	100	300	600
Duty cycle	10%	10%	10%
Frequenza	0.01	0.0033	0.0017
SGDmA ($\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	2	2	2
Fouling rate (mbar min^{-1})	0.14	0.48	3.60
SGDmE ($\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	0.2	0.2	0.2
Specific energy demand ($\text{kWh m}^{-3} \text{ WWT}$)	0.21	0.21	0.21

Tabella 106 Caratterizzazione media della matrice liquida nei test intermittent gas sparging. SGDmE = $0.2 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$

	pH	TSS	COD	CODs	Proteine	Carboidrati
	-	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
ave.	7.8	236.1	343.0	86.3	26.3	10.4
st.dev.	0.1	130.0	214.6	22.5	7.0	2.6

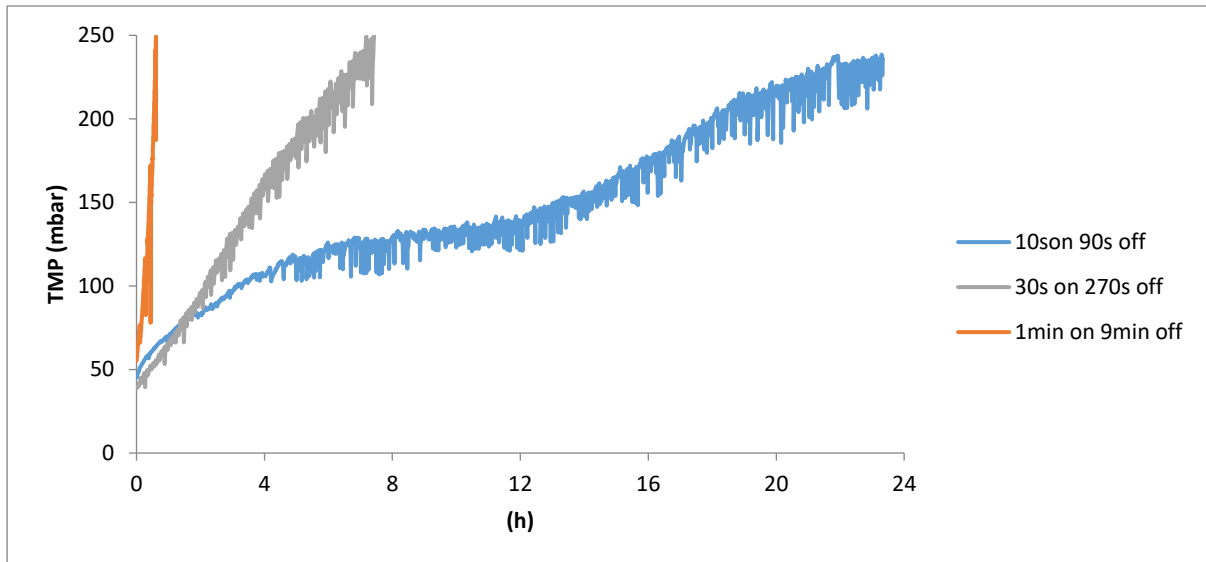


Figura 116 Intermittent gas sparging. $SGDmE = 0.2 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$

Nel caso della prova 10s/90s (frequenza gas sparging 0.01 s^{-1}), si riscontra il fouling rate minore ($0.14 \text{ mbar}/\text{min}$), ciò sta ad indicare che a parità di energia specifica impiegata ($0.21 \text{ kWh}/\text{m}^3$), risulta necessaria una maggiore frequenza di azione del gas.

Confrontando i risultati con quelli delle prove di gas sparging in continuo (low conditions) a pari condizioni di $SGDm$ ($0.2 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$), il gas sparging intermittente permette di abbassare il grado di sporcamiento e di guadagnare in termini di consumi energetici.

Tempi di accensione (10s) e spegnimento (90s) fissi

Lo studio prosegue continuando ad indagare gli effetti della frequenza del gas sparging. Nel dettaglio vengono effettuati due serie di test (*10s on e 90s off*), usando:

1. tempo di accensione del gas sparging fisso (*10s on*) e tempi di spegnimento variabili tra 10s e 190s;
2. tempo di spegnimento del gas sparging fisso (*90s off*) e tempi di accensione variabili tra 10s e 90s.

Per ogni test l' $SGDmA$ corrisponde a $2 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$, ciò determina una differenziazione in termini $SGDmE$ e di consumo energetico tra i vari test. Il valore di flusso di permeato è di $13.5 \text{ L}/\text{m}^2/\text{h}$. Viene adottata la filtrazione in continuo senza fasi di relaxation.

I test eseguiti nella serie *10s on* e nella serie *90s off* sono elencati in Tabella 107 e Tabella 108.

Tabella 107 Serie di test con tempo di accensione del gas sparging fisso (10s)

10s on	SGDmE 1.0	SGDmE 0.5	SGDmE 0.3	SGDmE 0.2	SGDmE 0.1
Test	10s 10s	10s 30s	10s 60s	10s 90s	10s 190s
on time	10	10	10	10	10
off time	10	30	60	90	190
Period (T)	20	40	70	100	200
duty cycle	50%	25%	14%	10%	5%
Frequency (s^{-1})	0.050	0.025	0.014	0.010	0.005
SGDm shear ($\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	2	2	2	2	2
Fouling rate (mbar min^{-1})	0.01	0.11	0.50	3.87	8.02
SGDm energy ($\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	1.0	0.5	0.3	0.2	0.1
Energy demand (kWh m^{-3})	1.04	0.52	0.30	0.21	0.10

Tabella 108 Serie di test con tempo di spegnimento del gas sparging fisso (90s)

90s off	SGDmE 1.0		SGDmE 0.8		SGDmE 0.5		SGDmE 0.2	
	90s	90s	60s	90s	30s	90s	10s	90s
Test								
on time (s)	90		60		30		10	
Period T (s)	180		150		120		100	
duty cycle	50%		40%		25%		10%	
Frequency (s ⁻¹)	0,006		0,007		0,008		0,010	
SGDmA (m ³ m ⁻² h ⁻¹)	2		2		2		2	
Fouling rate (mbar min ⁻¹)	0.19		0.24		1.98		3.87	
SGDmE (m ³ m ⁻² h ⁻¹)	1.0		0.8		0.5		0.2	
Energy demand (kWh m ⁻³)	1.04		0.84		0.52		0.21	

I risultati sperimentali dei test *10s on* vengono raffigurati in Figura 117, mentre i rispettivi valori di fouling rate (mbar/min) e consumo specifico (kWh/m³) sono riportati in Figura 118. Le prestazioni migliori in termini di velocità di sporco corrispondono alla frequenza massima di gas sparging (0.05 s⁻¹), ossia al test 10s/10s dove si registra un fouling rate di 0.01 mbar/min.

I dati dei consumi energetici confrontati con i tre livelli di produzione di energia individuati precedentemente, mostrano che il bilancio energetico nullo può essere raggiunto con la configurazione 10s/60s, a cui corrisponde un consumo specifico di 0.3 kWh/m³ (Figura 118b). Resta comunque la condizione estremamente sfavorevole, poiché tutti i test procedevano senza fasi di relaxation.

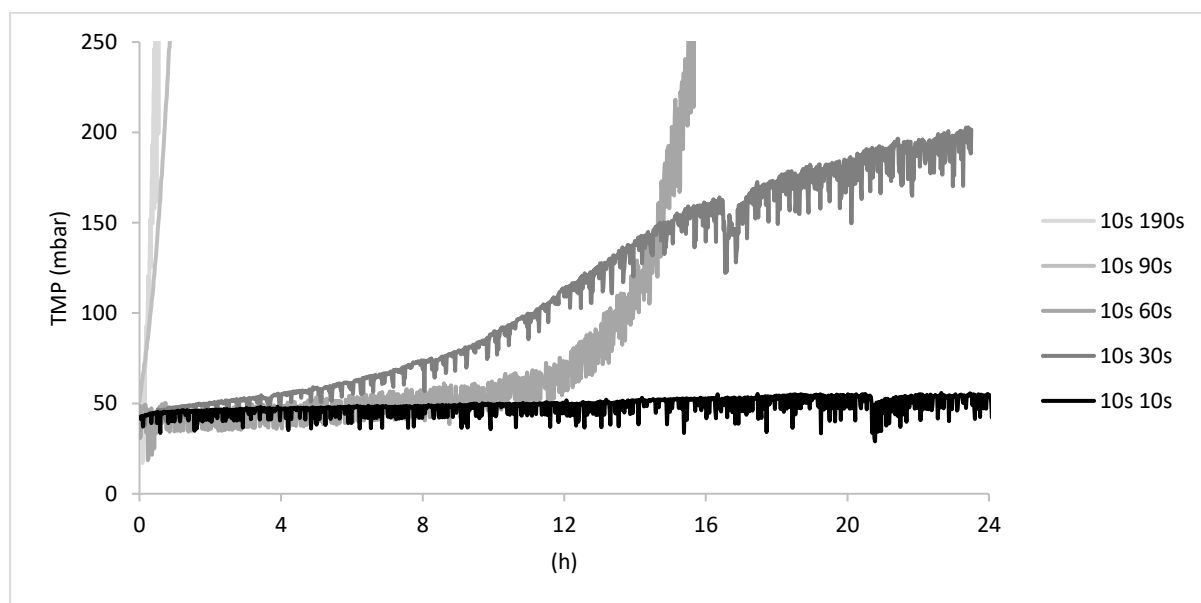


Figura 117 Risultati sperimentali dei test intermittent gas sparging 10s on

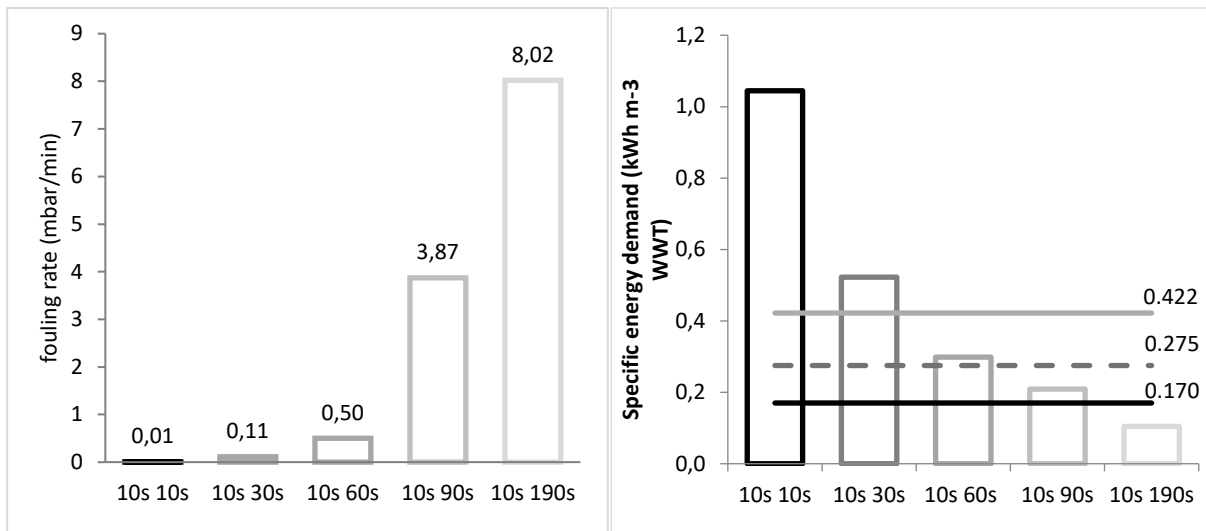


Figura 118 Fouling rate e consumo specifico di energia (test 10s on)

I risultati dei test *90s off* sono illustrati in Figura 119 e Figura 120. Rispetto la serie precedente, si riscontra un trend peggiorativo del fouling rate, infatti a parità di consumi specifici d'energia (SGDmE) si ottengono velocità di sporcamento superiori. Ad esempio, considerando il test 10s/10s con quello 90s/90s (SGDmE = 1.04 kWh/m³), il fouling rate è di 0.01 mbar/min e 0.19 mbar/min rispettivamente. Invece nei test 10s/30s e 30s/90s (SGDmE = 0.52 kWh/m³) il fouling rate risulta rispettivamente di 0.11 mbar/min e 1.98 mbar/min.

Anche in questo caso i possibili campi di applicazione per ottenere il bilancio energetico nullo vengono riportati in Figura 120b.

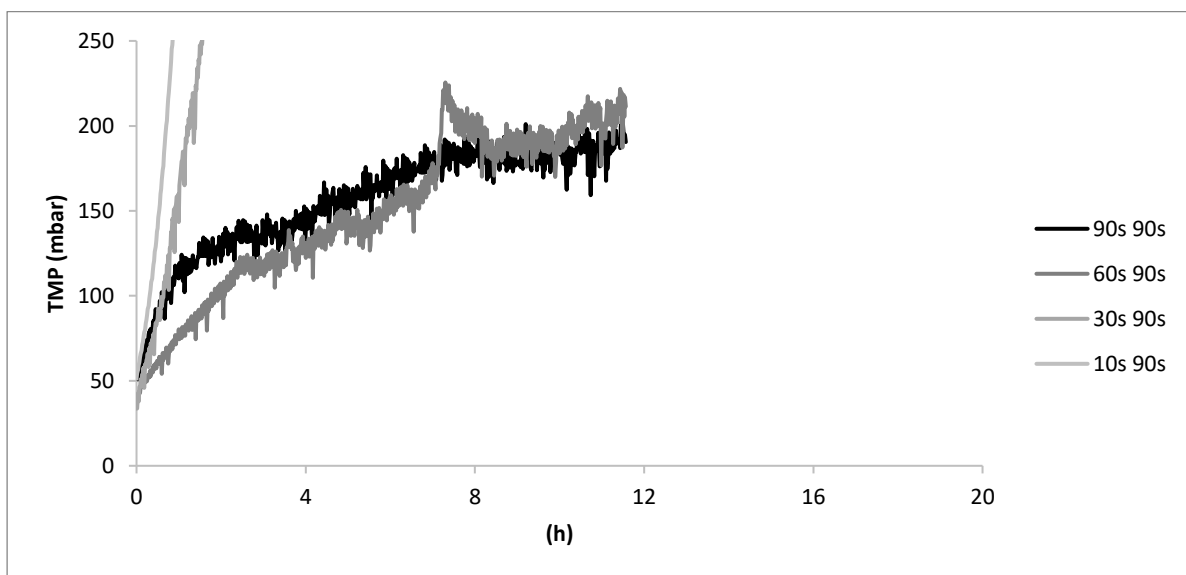


Figura 119 Risultati sperimentali dei test intermittent gas sparging 90s off

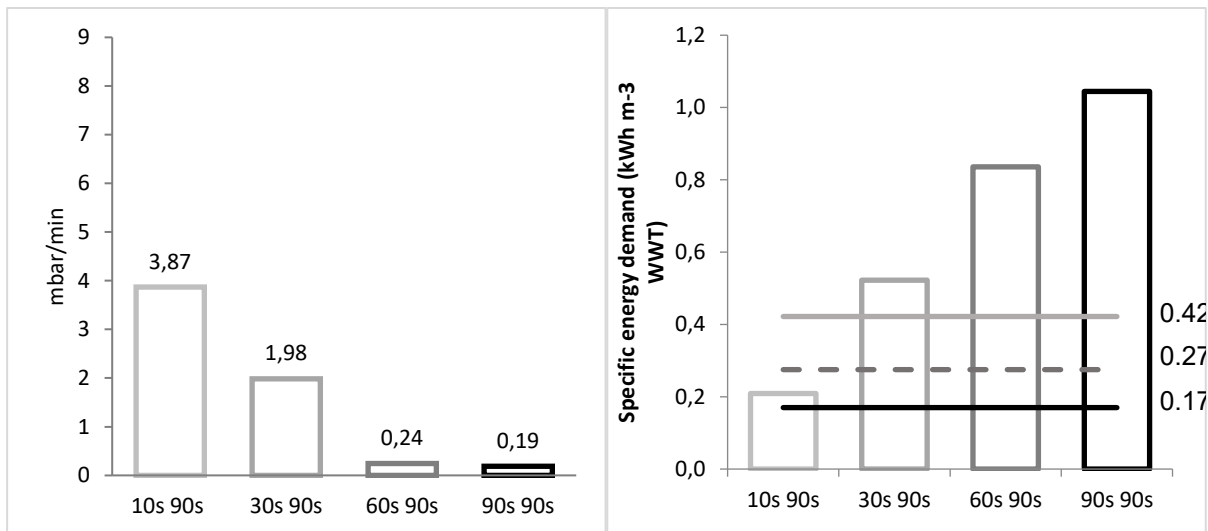


Figura 120 Fouling rate e consumo specifico di energia (test 90s on)

Tabella 109 Caratterizzazione della vasca della membrana (10s on e 90s off)

		pH	TSS	COD	CODs	Proteine	Carboidrati
		-	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
10s on	ave.	7.8	396.3	661.8	160.3	66.2	18.9
	st.dev.	0.2	140.0	264.1	78.3	26.2	6.7
90s off	ave.	7.7	507.8	801.0	136.5	58.0	19.0
	st.dev.	0.1	57.6	109.8	24.6	6.4	1.7

Ogni test è contraddistinto da un consumo specifico differente (SGDmE), nonostante ciò, la velocità di sporcamento (mbar/min) è relazionata alla frequenza di distribuzione del gas (Figura 121). Graficando le due serie (10s on, 90s off) separatamente, si ottengono due trend contrastanti. Nella serie 10s on, aumentando la frequenza del gas sparging (ma aumentando anche il consumo di energia - SGDmE) il fouling rate diminuisce. Nella serie 90s off invece, il fouling rate diminuisce riducendo la frequenza, ma in un range di valori molto limitato ($0.006 - 0.01 \text{ s}^{-1}$).

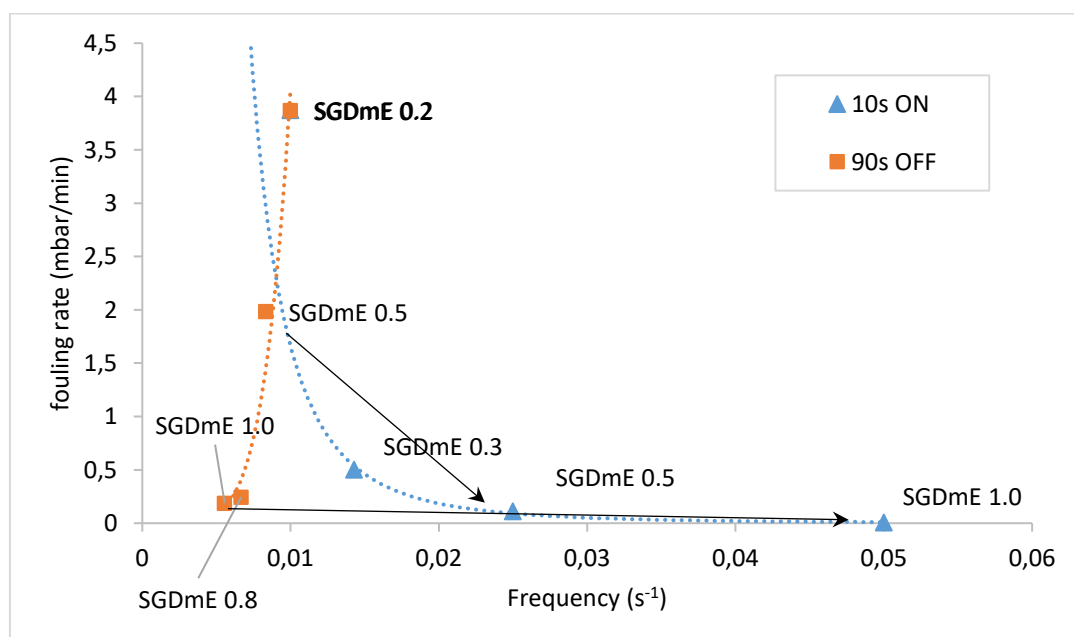


Figura 121 Fouling rate in funzione della frequenza di gas sparging

Confronto tra pari consumi energetici (SGDmE)

In questo paragrafo si indaga l'effetto dell'azione del gas sparging sullo sporcamento della membrana utilizzando uno stesso valore di SGDmE, pari a $0.2 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$, che corrisponde a $0.21 \text{ kWh}/\text{m}^3$ come consumo specifico. I tempi di accensione del gas sparging sono costanti (on time uguale a 10s), si cambiando i tempi di off, e di conseguenza si imposta il valore SGDmA effettivo. Lo schema riassuntivo dei test sviluppati è riportato in Tabella 110. Anche in questo caso la filtrazione è in continuo senza fase di relaxation.

Vengono eseguiti 3 test in condizioni di basso carico (Low conditions Tabella 110, $192 \text{ mgTSS}/\text{L}$, $84 \text{ mgCODs}/\text{L}$), ed altri due test in condizioni di alto carico (High conditions, $526 \text{ mgTSS}/\text{L}$, $182 \text{ mgCODs}/\text{L}$). La caratterizzazione media della matrice filtrata è riportata in Tabella 111.

Tabella 110 Condizioni di test a pari energia ($0.21 \text{ kWh}/\text{m}^3$)

test	Low conditions			High conditions	
	10s 15s	10s 40s	10s 90s	10s 90s	10s 40s
Pulse time τ (s)	10	10	10	10	10
Period T (s)	25	50	100	100	50
duty cycle	40%	20%	10%	10%	20%
frequency	0.04	0.02	0.01	0.01	0.02
SGDmA ($\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	0.5	1.00	2.00	2	1
Fouling rate (mbar min^{-1})	0.28	0.55	0.60	3.87	8.41
SGDmE ($\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	0.2	0.20	0.20	0.2	0.2
Energy demand (kWh m^{-3})	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21

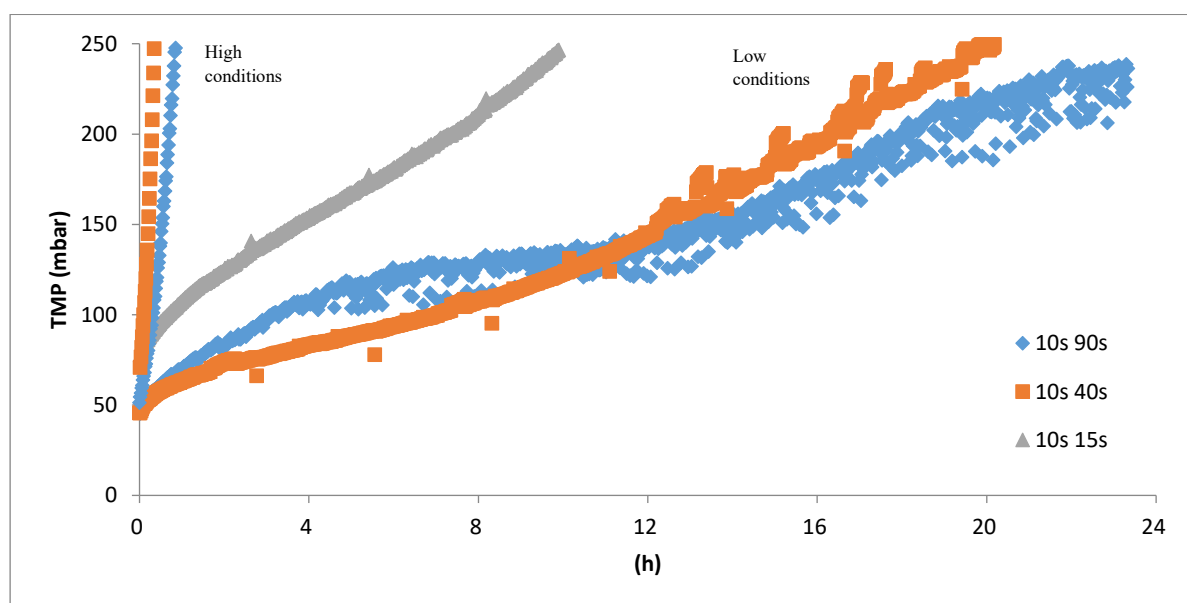


Figura 122 Risultati sperimentali dei test a pari energia ($0.21 \text{ kWh}/\text{m}^3$)

A parità di energia utilizzata per la distribuzione del gas, nei test a basso carico dove i valori SGDmA sono 0.5 , 1 e $2 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$, il fouling rate rientra nel range 0.12 - $0.25 \text{ mbar}/\text{min}$ (Figura 123).

In condizioni di alto carico vengono eseguiti i test 10s/40s e 10s/90s, con rispettivi valori di SGDmA di 1 e $2 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$. Il fouling rate è di 8.41 e $3.87 \text{ mbar}/\text{min}$ rispettivamente nei due casi (Figura 123).

Nelle condizioni di basso carico (con un TSS paragonabile nelle tre prove), la velocità di sporcamento rientra in un range limitato, anche cambiando il valore del gas sparging ma mantenendo lo stesso SGDmE. Diversamente, nelle prove ad alto carico la velocità di sporcamento risulta dipendente con i

valori di TSS in vasca. Come per i test iniziali di continuous filtration, lo sporcamento risente delle caratteristiche della matrice liquida.

Dai questi singoli test, si può ipotizzare che la membrana non risenta del valore di SGDmA (a parità di energia impiegata - SGDmE) per basse concentrazioni di TSS in vasca. Mentre, ad alte concentrazioni lo sporcamento incide in maniera severa, ed è in funzione delle caratteristiche della matrice da trattare, indipendentemente dall'energia usata.

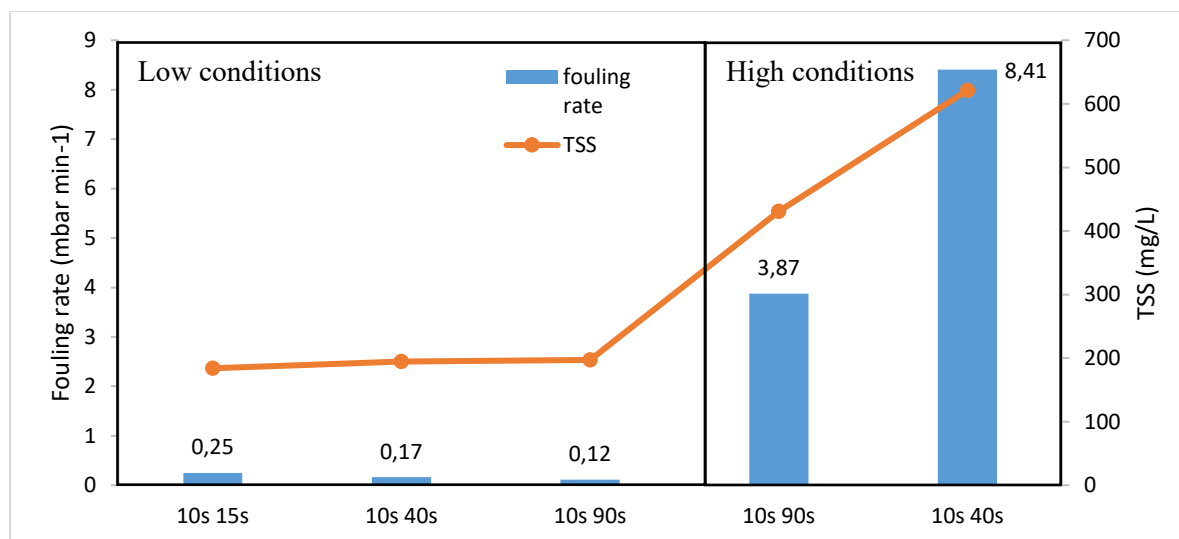


Figura 123 Fouling rates relativi ai test a pari energia (0.21 kWh/m³)

Tabella 111 Caratterizzazione della vasca della membrana. Test a pari energia (0.21 kWh/m³)

		pH	TSS	COD	CODs	Proteine	Carboidrati
			mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Low	ave.	7.8	191.9	310.7	83.7	32.3	5.8
	st.dev.	0.1	7.0	36.5	20.0	12.2	4.0
High	ave.	7.7	526.0	893.0	182.0	71.0	24.1
	st.dev.	0.3	134.8	318.2	106.1	26.5	4.0

4.6.5 Intermittent filtration

L'impatto della filtrazione intermittente è investigato con un primo test in cui si adottando tempi di filtrazione on/off di 9 minuti/1 minuto, mantenendo il flusso di permeato netto sempre pari a 13.5 L/m²/h. L'azione del gas sparging è esercitata solo nelle fasi di relaxation, con un SGDmA di 2 m³/m²/h (SGDmE uguale a 0.2 m³/m²/h) (Tabella 112, III). Il consumo di energia associato al test in esame è di 0.21 kWh/m³. La matrice nella vasca della membrana è caratterizzata da un TSS di 432 mg/L e un COD pari a 337 mg/L.

I risultati del test, ossia l'andamento della TMP nelle 24 ore, sono illustrati in Figura 124 (III). Nel grafico vengono riportati anche i risultati di altre due prove analoghe in termini di consumo energetico (discusse precedentemente), con pari SGDmE (Tabella 112). La prima curva (I) si riferisce al caso della filtrazione in continuo e gas sparging in continuo (con SGDmA = 0.2 m³/m²/h), la seconda (II) si riferisce al caso di filtrazione in continuo con gas sparging intermittente. Il valore del flusso di permeato netto è 13.5 L/m²/h in tutti e tre i casi.

Le velocità di sporcamento (fouling rate) sono di 6.7, 1.6 e 0.02 mbar/min, rispettivamente dalla curva I alla III. Risulta evidente quindi l'effetto della fase di relaxation combinata all'azione di pulizia del gas, che rappresenta l'unica via da seguire per il raggiungimento dell'obiettivo del bilancio energetico neutrale.

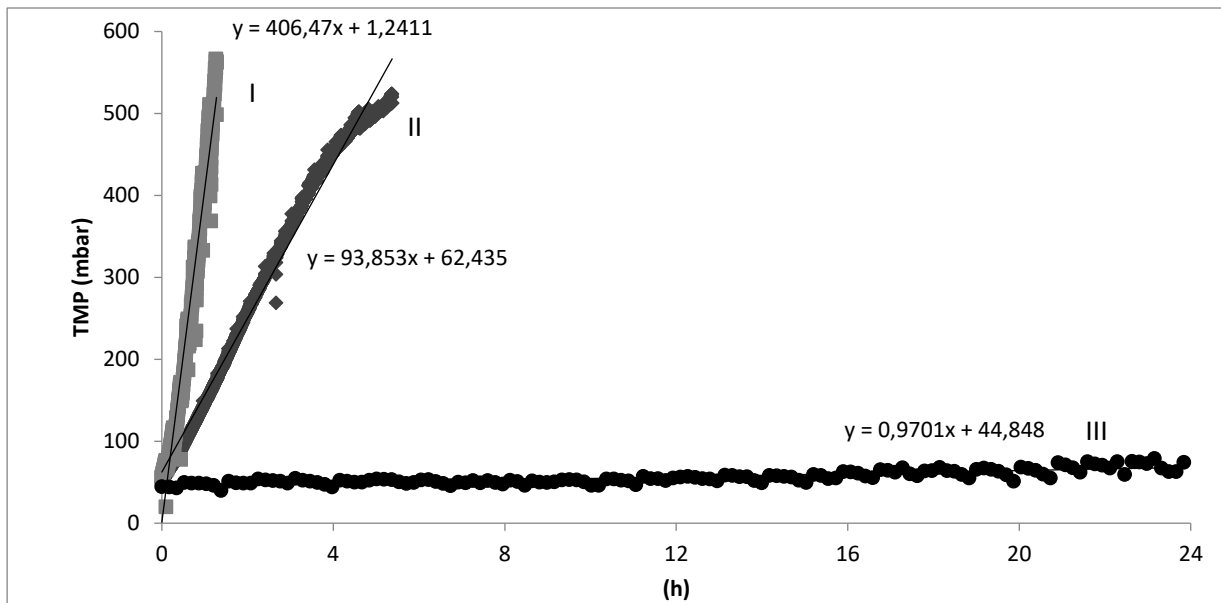


Figura 124 Confronto tra filtrazione intermittente e filtrazione in continuo

Tabella 112 Condizioni di prova, confronto tra filtrazione intermittente e filtrazione in continuo

Filtrazione	Filtrazione ON/OFF	Flusso permeato effettivo	Flusso permeato netto	Gas sparging	Gas sparging ON/OFF	SGDmA	SGDmE	
								min
I	Con.	-	13.5	13.5	Inter.	1min/9min	2	0.2
II	Con.	-	13.5	13.5	Con.	-	0.2	0.2
III	Inter.	9min/1min	15	13.5	Inter.	1min/9min	2	0.2

Impatto della durata della fase di relaxation

L'ultima parte di questa attività di ricerca è rivolta allo studio dell'impatto della durata della fase di relaxation. I test sono organizzati in base ai criteri seguenti:

- durata della fase di filtrazione fissa (90s);
- durata della fase di relaxation pari a 10s, 15s, 30s e 60s;
- gas sparging durante la fase di relaxation (SGDmA = 2 m³/m²/h);
- stesso flusso di permeato netto (13.5 L/m²/h).

I test a breve termine servono a valutare l'efficacia dell'azione del gas sparging sulla capacità di ripristinare la pressione di lavoro (TMP) all'istante iniziale, prima della fase relaxation. A tal proposito si calcola la singola pendenza dp/dt , relativa ad ogni fase di filtrazione e viene confrontata tra le diverse prove. Le condizioni di prova per ogni test sono riportate in Tabella 113, di seguito.

Tabella 113 Condizioni di prova per i test sulla durata della fase relaxation

Test	Filtrazione ON/OFF	Flusso Permeato effettivo	Flusso Permeato netto	Gas sparging ON/OFF	SGDmA	SGDmE
90s 10s	90s/10s	15	13.5	10s/90s	2	0.2
90s 15s	90s/15s	15.7	13.5	15s/90s	2	0.3
90s 30s	90s/30s	18	13.5	30s/90s	2	0.5
90s 60s	90s/60s	22.5	13.5	60s/90s	2	0.8

I test 90s/10s, 90s/15s e 90s/30s sono eseguiti in triplice copia, il test 90s/60s invece è eseguito una sola volta. La caratterizzazione media della matrice trattata è simile tra le diverse serie (Tabella 114), ma è

da sottolineare che le condizioni risultano particolarmente gravose. Infatti, considerato tutto il periodo di monitoraggio del reattore UASB accoppiato alla membrana di ultrafiltrazione, le concentrazioni in vasca di TSS (circa 800 mg/L) e CODs (circa 240 mg/L) sono le più alte in assoluto e rappresentano una condizione anomala.

Tabella 114 Caratterizzazione della matrice nella vasca della membrana. Prove a differenti periodi di relaxation

Serie		pH	TSS	COD	CODs	Proteine	Carboidrati
		-	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
90s 10s	ave	7.7	658	992	199	75	26
	st.dev.	0.3	490	738	110	33	21
90s 15s	ave	7.7	937	1431	244	81	37
	st.dev.	0.5	280	381	42	19	16
90s 30s	ave	7.8	839	1294	233	76	39
	st.dev.	0.4	261	359	35	16	12
90s 60s		7.8	721	1218	249	99	39

I risultati dei test 90s/10s e 90s/15s sono illustrati nei grafici in Figura 125, alle prove in questione è associato un consumo specifico di energia pari a 0.17 e 0.26 kWh/m³ rispettivamente. In termini di sporcamento si riscontra un fouling rate medio, rispettivamente di 12.2 ± 5.0 mbar/min e 11.0 ± 2.0 mbar/min nei due casi.

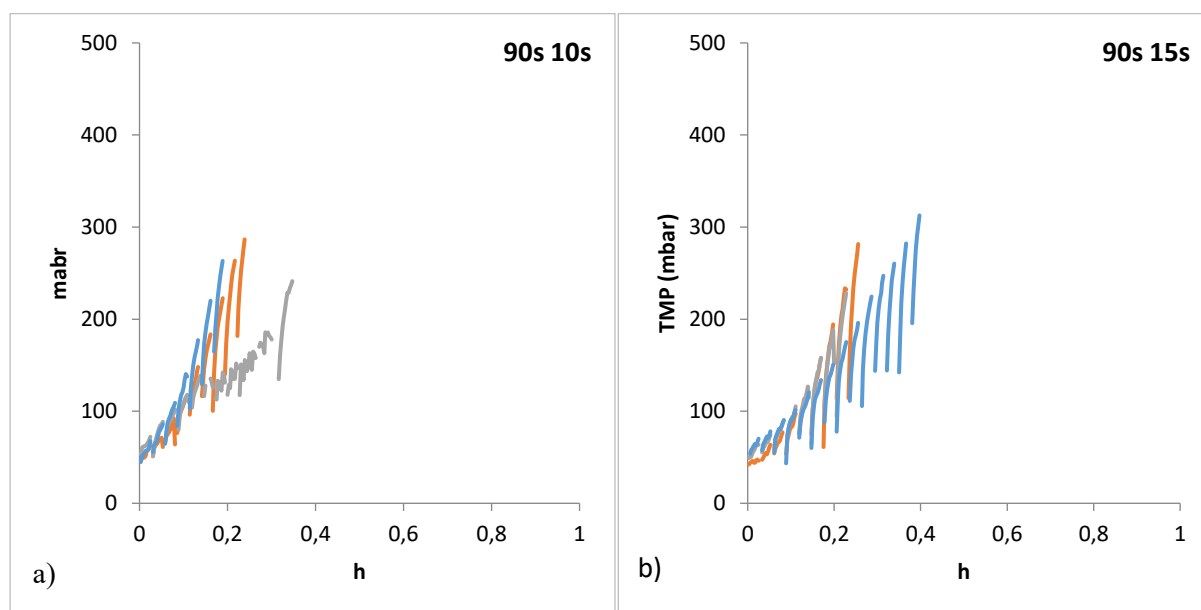


Figura 125 Risultati test sulla fase relaxation a) 90s/10s b) 90s/15s

I risultati della serie di prove 90s/30s sono illustrate in Figura 126. Oltre ai dati di TMP, si riporta il valore delle singole pendenze dP/dt relativo alle singole fasi di filtrazione (90s), senza considerare quelle di relaxation. La stessa cosa avviene per il test 90s/60s (Figura 127). Tali prove sono caratterizzate da un consumo di energia specifico maggiore, rispettivamente di 0.54 kWh/m³ e 0.84 kWh/m³, si nota come la capacità di riportare la TMP al valore iniziale sia maggiore nell'ultimo caso, infatti, la retta di interpolazione dei dati dP/dt detiene un coefficiente angolare inferiore (0.9219 mbar/min/h) rispetto al corrispettivo nei test 90s/30s (calcolati nel solo tratto rettilineo - Figura 126).

Nonostante nella prova 90s/60s sia stato utilizzato un flusso di permeato (effettivo) di 22.5 L/m²/h (il maggiore in assoluto - Tabella 113), l'azione combinata della fase di relaxation e del gas sparging per 60 secondi ($SGD_m = 2$ m³/m²/h) risulta la più vantaggiosa e consente di ripristinare la TMP all'istante precedente nella maniera più efficace.

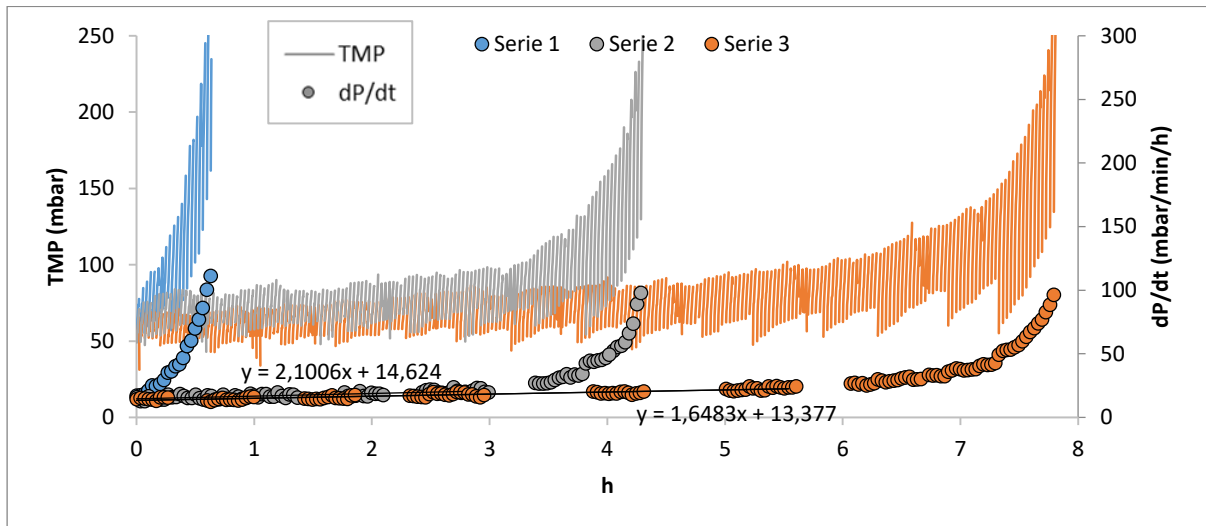


Figura 126 Risultati test sulla fase relaxation 90s 30s

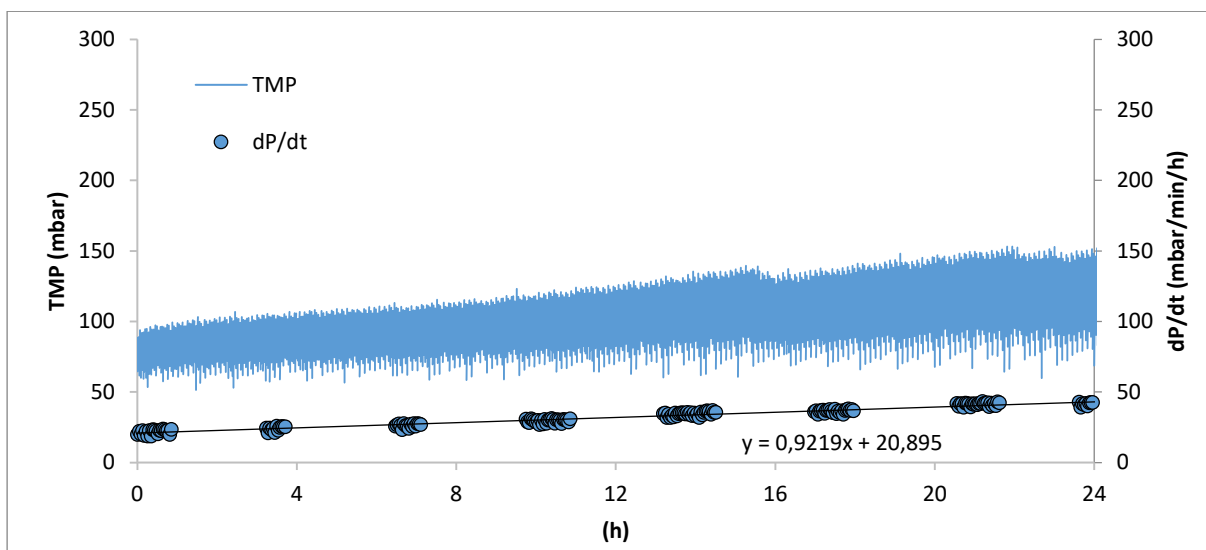


Figura 127 Risultati test sulla fase relaxation 90s 60s

4.6.6 Considerazioni conclusive

Lo studio dedicato all'ottimizzazione del comparto di ultrafiltrazione accoppiato al reattore biologico anarobico permette di individuare le condizioni di partenza, in termini di valore di flusso di permeato ed SGDm, per raggiungere l'obiettivo del bilancio energetico neutrale.

La scelta del parametro di flusso di permeato per la membrana UF scaturisce dai test di flusso critico, che permette di individuare il valore del flusso sostenibile da utilizzare nei test successivi, pari 13.5 L/m²/h. Purtroppo questo risultato è associato ad una particolare condizione della vasca della membrana iniziale, con un TSS medio di 86 mg/L. Nella pratica di lavoro, ad impianto avviato, tali condizioni non vengono più raggiunte, ma si registra un aggravio delle stesse condizioni che influiscono sulla capacità di pulizia da parte dell'azione del gas sparging.

Nonostante il valore di flusso di permeato utilizzato, i test di *continuous filtration* permettono di valutare l'impatto del gas sparging sul fouling rate a diverse condizioni della matrice da filtrare. Nelle condizioni di basso carico inoltre risulta meno evidente l'impatto del gas sparging effettivo SGDmA rispetto a quello netto (SGDmE).

Risulta evidente l'impatto della frequenza di azione del gas sparging, in particolare dai test *10s on e 90s off*. A parità di energia impiegata, una frequenza di squotimento maggiore (es. 10s/10s rispetto ai 90s/90S) corrisponde a prestazioni migliori in termini di velocità di sporramento (mbar/min).

Il test di *intermittent filtration* 9min/1min permette di ottenere un fouling rate di 0.02 mbar/min con un consumo specifico di 0.21 kWh/m³, questo risultato, sebbene sia stato ottenuto da un test a breve termine conferma che l'obiettivo prefissato può essere raggiunto.

Infine, dallo studio dell'impatto della durata della fase relaxation, risulta che la strategia migliore per mantenere bassi valori di TMP nel tempo sia quella di adottare una durata di 60s per quella fase, ma non inferiore.

Concludendo, l'ottimizzazione del processo di ultrafiltrazione non può prescindere da considerazioni legate al processo UASB. L'effluente dal reattore infatti, determina le condizioni di lavoro della membrana. Questo aspetto non è stato affrontato in questo studio e necessita di approfondimenti. Sviluppi futuri della ricerca invece, saranno incentrati sullo studio della variabile "flusso di permeato", i risultati ottenuti saranno validati attraverso prove a lungo termine.

4.7 Bibliografia

- Australian Government, 2002. Economic and Technical Assessment of Desalination Technologies in Australia: With Particular Reference to National Action Plan Priority Regions Economic and Technical Assessment of Desalination Technologies in Australia.
- Cath, T.Y., Hancock, N.T., Lundin, C.D., Hoppe-Jones, C., Drewes, J.E., 2010. A multi-barrier osmotic dilution process for simultaneous desalination and purification of impaired water. *J. Memb. Sci.* 362, 417–426. doi:10.1016/j.memsci.2010.06.056
- Dong, Y., Wang, Z., Zhu, C., Wang, Q., Tang, J., Wu, Z., 2014. A forward osmosis membrane system for the post-treatment of MBR-treated landfill leachate. *J. Memb. Sci.* 471, 192–200. doi:10.1016/j.memsci.2014.08.023
- Ettouney, H.M., El-Dessouky, H.T., Faibish, R.S., Gowin, P.J., 2002. Evaluating the Economics of Desalination. *Chem. Eng. Prog.* 98, 32–40.
- Fritzmann, C., Löwenberg, J., Wintgens, T., Melin, T., 2007. State-of-the-art of reverse osmosis desalination. *Desalination* 216, 1–76. doi:10.1016/j.desal.2006.12.009
- Hancock, N.T., Cath, T.Y., 2009. Solute coupled diffusion in osmotically driven membrane processes. *Environ. Sci. Technol.* 43, 6769–6775. doi:10.1021/es901132x
- Jonsson, G., Macedonio, F., 2010. Fundamentals in Reverse Osmosis, in: *Comprehensive Membrane Science and Engineering*. Elsevier, pp. 1–22. doi:10.1016/B978-0-08-093250-7.00026-8
- Kesieme, U.K., Milne, N., Aral, H., Cheng, C.Y., Duke, M., 2013. Economic analysis of desalination technologies in the context of carbon pricing, and opportunities for membrane distillation. *Desalination* 323, 66–74. doi:10.1016/j.desal.2013.03.033
- Pearce, G.K., 2008. UF/MF pre-treatment to RO in seawater and wastewater reuse applications: a comparison of energy costs. *Desalination* 222, 66–73. doi:10.1016/j.desal.2007.05.029
- Phillip, W.A., Yong, J.S., Elimelech, M., 2010. Reverse draw solute permeation in forward osmosis: Modeling and experiments. *Environ. Sci. Technol.* 44, 5170–5176. doi:10.1021/es100901n
- She, Q., Jin, X., Li, Q., Tang, C.Y., 2012. Relating reverse and forward solute diffusion to membrane fouling in osmotically driven membrane processes. *Water Res.* 46, 2478–2486. doi:10.1016/j.watres.2012.02.024
- Soetaredjo, F.E., Kurniawan, A., Ki, O.L., Ismadji, S., 2013. Incorporation of selectivity factor in modeling binary component adsorption isotherms for heavy metals-biomass system. *Chem. Eng. J.* 219, 137–148. doi:10.1016/j.cej.2012.12.077
- Tiraferri, A., Yip, N.Y., Straub, A.P., Romero-Vargas Castrillon, S., Elimelech, M., 2013. A method for the simultaneous determination of transport and structural parameters of forward osmosis membranes. *J. Memb. Sci.* 444, 523–538. doi:10.1016/j.memsci.2013.05.023
- Wang, W., Zhang, Y., Esparra-Alvarado, M., Wang, X., Yang, H., Xie, Y., 2014. Effects of pH and temperature on forward osmosis membrane flux using rainwater as the makeup for cooling water dilution. *Desalination* 351, 70–76. doi:10.1016/j.desal.2014.07.025
- Wijmans, J.G., Baker, R.W., 1995. The solution-diffusion model: a review. *J. Memb. Sci.* 107, 1–21. doi:10.1016/0376-7388(95)00102-I

5 Conclusioni

L'attività di ricerca affrontata nel triennio del Corso di Dottorato riguarda temi relativi ai processi di filtrazione su membrana, le diverse fasi di studio sono sviluppate utilizzando impianti pilota in scala semi-dimostrativa, equipaggiati con membrane di tipo commerciale.

La tecnologia dell'osmosi diretta (FO) e quella dell'osmosi inversa (RO) sono impiegate per il trattamento di matrici complesse come il percolato di discarica, acque reflue industriali e surnatanti da digestione anaerobica, mentre la tecnologia di ultrafiltrazione (UF) è applicata per il trattamento di un'acqua reflua urbana utilizzando la configurazione AnMBR, accoppiata al processo biologico anaerobico in linea acque.

Gli esperimenti eseguiti con l'impianto pilota FO sono eseguiti utilizzando una soluzione cloruro di sodio come draw solution e permettono di determinare le caratteristiche delle membrane nella specifica configurazione impiantistica adottata. Il coefficiente di permeabilità medio delle membrane FO (A) risulta variabile con il range di pressione osmotica, inoltre un trend analogo si registra anche per il coefficiente di permeabilità al soluto (B). Il rapporto tra flusso di permeato e il flusso di soluto inverso (J_w/J_s) è mediamente pari a 0.03 L/mmolNaCl.

Gli esperimenti effettuati con il surnatante da digestione anaerobica, a pH variabile tra 4 e 8, non segnalano variazioni delle prestazioni, sia in termini di reiezione di inquinante che di trasporto di massa. I test di filtrazione successivi con il percolato ultrafiltrato sono eseguiti a pH 6, per evitare la formazione di precipitati. In questi test a lungo termine, il flussaggio con acqua ha permesso di recuperare la quasi totalità della permeabilità iniziale, dopo 64 ore di trattamento.

I fattori di reiezione dei macroinquinanti delle membrane FO evidenziano una scarsa capacità selettiva rispetto al dato di letteratura, con entrambe le tipologie di matrici trattate. Inoltre l'entità del trasferimento diretto di macroinquinanti, specialmente per il COD e per l'ammoniaca, risulta dipendente dalla concentrazione iniziale nella matrice inquinante. Invece, per quanto riguarda la capacità di reiezione del sale, i dati ottenuti compresi tra il 90.8% e il 96.7% sono in linea con membrane analoghe realizzate in CTA.

La piattaforma trattamento rifiuti liquidi di Falconara viene monitorata per un anno con lo scopo di determinare il costo specifico di trattamento (3.27 €/m³) e la qualità influente ed effluente. Il costo di trattamento è suddiviso tra consumi energetici e consumi di reagenti chimici di ogni comparto. Infine sono riportati i dati relativi allo smaltimento dei fanghi e quelli relativi al costo del lavoro.

I dati di caratterizzazione dell'effluente ultrafiltrato così ottenuti costituiscono i dati a base progetto per la modellizzazione del processo ad osmosi inversa in triplo stadio, come possibile upgrading impiantistico della stessa. In seguito sono stimati i consumi energetici del nuovo comparto di osmosi inversa, da affiancare alla piattaforma come possibile upgrading impiantistico per una potenzialità di 300 m³/d.

La fattibilità economica per la realizzazione della nuova piattaforma, viene analizzata tramite il calcolo valore attuale netto (VAN). Considerando accettabile un periodo di rientro dell'investimento iniziale pari a 5 anni, lo scenario di fattibilità risulta conveniente con un recupero minimo del comparto RO maggiore del 90%.

La filiera di processo in triplo stadio RO viene studiata con una campagna sperimentale utilizzando l'impianto pilota RO_{DT}. Gli esperimenti evidenziano la capacità del sistema RO di raggiungere il recupero di acqua del 90%, validando gli scenari economici di fattibilità tecnica del processo. Tale recupero è raggiungibile combinando i primi due stadi di processo RO. In tal senso però la qualità del permeato non risulta conforme ai limiti allo scarico in acque superficiali, oltre che ai limiti per le acque da riutilizzo, per i quali risulta necessario il terzo stadio di affinamento.

Dai test RO emerge la dipendenza della capacità selettiva delle membrane con la pressione applicata e con il flusso di permeato.

Successivamente viene definito un criterio di valutazione del processo RO basato sulla correlazione tra la conducibilità elettrica e la pressione osmotica. Poi, dagli stessi segnali viene calcolata la permeabilità

della membrana. Nonostante le operazioni di lavaggio chimico si registra un peggioramento delle caratteristiche di permeabilità nel tempo.

La sperimentazione dell'RO in triplo stadio viene applicata ad una matrice industriale originata presso l'impianto di depurazione Tecnoparco Valbasento. I test sono preceduti dall'analisi preliminare dei flussi di COD non degradabile e di salinità espressa in cloruri, di conseguenza è individuato il flusso ottimale da sottoporre al trattamento. I risultati indicano una rimozione di cloruri superiore al 93% e del COD superiore al 94%. Combinando il primo stadio RO a quello dell'alta pressione, viene raggiunto un recupero di permeato superiore al 90%. Ulteriormente, una serie di test dedicata permette di determinare il parametro di flusso specifico operativo ottimale pari a 9.7 L/m²/h, da adottare nel primo stadio di filtrazione RO.

Nell'ultima parte dell'attività di ricerca, svolta presso il Cranfield Water Science Institute, viene modellizzato il recupero di energia ottenibile dalla trasformazione del biogas all'interno dell'impianto di depurazione. Sulla base di questo sono definiti tre livelli energetici tali da consentire il raggiungimento del bilancio energetico nullo, tra produzione e consumi energetici.

I risultati indicano che il bilancio neutrale può essere raggiunto utilizzando un valore massimo di gas sparging (SGDm) di 0.5 m³/m²/h.

L'ottimizzazione del comparto di ultrafiltrazione è affrontata studiando separatamente le variabili coinvolte nel processo. L'effetto dell'azione del gas sparging sulla filtrazione in continuo determina il cambiamento sostanziale della velocità di sporramento ed i test di gas sparging intermittente evidenziano la necessità di incrementare la frequenza di squotimento. Infine dallo studio sulla durata della fase di relaxation emerge che quella ottimale risulta essere non inferiore a 60 s.

Il lavoro permette di inquadrare le linee di indirizzo per il raggiungimento delle condizioni ottimali del processo di ultrafiltrazione, ma la validazione dei risultati tali da ottenere il bilancio energetico zero deve essere estesa a test a lungo termine, indagando l'effetto del flusso di permeato.

