

POLITECNICO DI TORINO

Facoltà di Ingegneria

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria per l'Ambiente ed il Territorio**

Tesi di Laurea Magistrale

**“Prestazione di un impianto pilota di nanofiltrazione per la
rimozione di cromo (VI) da acque destinate ad uso potabile”**



Relatore

Prof. Alberto Tiraferri

Correlatore

Mattia Giagnorio

Candidato

Edoardo Carlo Massasso

Marzo 2018

Abstract

Nuovi studi effettuati dall'Organizzazione Mondiale della Sanità hanno posto maggiore attenzione sulla tossicità di alcuni metalli, tra cui il cromo, che nella sua forma esavalente risulta fortemente cancerogeno. Per questo motivo in Italia è stato emanato un nuovo decreto (in vigore dal 1 Gennaio 2018) che regola la concentrazione di cromo esavalente nelle acque potabili, ponendo un limite a 0.01 mg/L. Questa soglia tuttavia risulta difficilmente raggiungibile attraverso i convenzionali metodi di potabilizzazione, rendendo quindi necessaria l'applicazione di nuove tecnologie.

Alcuni studi hanno dimostrato che i processi di filtrazione a membrana ed in particolare la nanofiltrazione potrebbe rivelarsi una soluzione tecnologica adeguata. Viene quindi presentato, nel seguente elaborato di tesi, uno studio completo sull'abbattimento di cromo esavalente dalle acque potabili attraverso nanofiltrazione (NF). Lo studio è stato effettuato attraverso prove di laboratorio e test in situ effettuati con un apposito impianto pilota.

Le prove di laboratorio hanno confermato la possibilità di abbattere il cromo esavalente dalle acque potabili al di sotto del nuovo limite normativo (0.01 mg/L). Attraverso l'impiego di campioni di acqua sintetica appositamente preparata, è stata studiata l'influenza dei principali ioni presenti nelle acque potabili sulle performances delle due membrane da nanofiltrazione scelte: la *NF270* e la *NF90*, composte da un layer selettivo di poliammide. È stato dimostrato che l'effetto di polarizzazione di

concentrazione gioca un ruolo fondamentale sulla rimozione degli ioni di cromo, soprattutto nel caso di membrane da NF (come la *NF270*) che attuano principalmente la rimozione attraverso repulsione elettrostatica (i.e. attraverso le cariche superficiali presenti sulla membrana). È stata studiata anche l'influenza di agenti ossidanti in soluzione. Questo perché in un'ipotetica applicazione futura, il processo di nanofiltrazione potrebbe essere integrato a valle dei sistemi di potabilizzazione, dovendo quindi far fronte alla presenza di composti quali il cloro, l'ipoclorito di sodio e lo stesso cromo esavalente in soluzione che potrebbero con il tempo degradare lo strato selettivo di poliammide. È stato dimostrato che un layer superficiale più denso (come nel caso della *NF90*) risulta difficilmente degradabile e che la membrana in questo caso mantiene un'alta selettività nei confronti degli ioni di cromo.

È stato infine condotto uno studio in situ attraverso un impianto pilota nel quale sono state testate le performances di moduli di entrambe le membrane prese in esame (*NF270* ed *NF90*). I risultati ottenuti hanno mostrato un effettivo abbattimento del cromo totale nell'acqua prodotta, raggiungendo concentrazioni al di sotto del nuovo limite previsto dalla normativa con entrambe le tipologie di membrane per tutto il periodo di attività. Per il sito preso in esame, tuttavia, la membrana *NF90* ha dimostrato performances migliori della *NF270*. Quest'ultima infatti ha risentito dell'elevata durezza e dell'elevata concentrazione di bicarbonati, che hanno influito nel tempo sulla selettività della membrana, lasciando diffondere cromo nel permeato (la

concentrazione di cromo è infatti passata da 0.002 a 0.008 mg/L in circa 40 giorni di operatività). È stato dimostrato che il *fouling* può influire fortemente sulla produttività di entrambe le membrane e che in un'ipotetica applicazione futura risulta necessario provvedere alla pulizia fisico-chimica periodica dei moduli di membrana.

L'ultimo aspetto affrontato nel seguente elaborato di Tesi è il dimensionamento di un impianto a membrane *NF270* per la rimozione del cromo esavalente (nel rispetto del limite di 0.01 mg/L) che, in un futuro, potrebbe andare a sostituire uno a resine a scambio ionico attualmente operativo. È stato dimensionato in modo da produrre, con 9 moduli totali, 0,8 L/s di acqua potabile a bassi contenuti di Cr(VI). È stato definito anche il suo prezzo grazie ad un'analisi dei costi. Questa ha permesso di arrivare a definire un costo di quasi 80.000,000 Euro per la costruzione dell'impianto e, ad un costo annuo di mantenimento/gestione di 4.000,000 Euro.

Abstract

New studies carried out by the *World Health Organization* paid more attention to the toxicity of some metals, including chromium, which in its hexavalent form is strongly carcinogenic. For this reason in Italy a new decree was issued (in force since 1 January 2018) which regulates the concentration of hexavalent chromium in drinking water, setting a limit of 0.01 mg/L. This threshold, however, is difficult to achieve through conventional methods of potabilization, thus making the application of new technologies necessary.

Some studies have shown that membrane filtration processes and in particular nanofiltration could prove to be an appropriate technological solution. A complete study on the removal of hexavalent chromium from drinking water through nanofiltration (NF) is then presented in the following dissertation. The study was carried out through laboratory tests and on site tests carried out with a specific pilot installation.

Laboratory tests confirmed the ability to reduce hexavalent chromium from drinking water below the new regulatory limit (0.01 mg/L). Through the use of specially prepared synthetic water samples, the influence of the main ions present in drinking water was studied on the performances of the two chosen nanofiltration membranes: the *NF270* and the *NF90*, composed of a selective layer of polyamide. It was shown that the polarization effect of concentration plays a fundamental role in the removal of chromium ions, especially in case of NF membranes (such as *NF270*) which mainly perform

the removal through electrostatic repulsion (i.e. through the surface charges present on the membrane). The influence of oxidizing agents in solution was also studied. This is because in a hypothetical future application, the nanofiltration process could be integrated before the potabilization systems, thus having to cope with the presence of compounds such as chlorine, sodium hypochlorite and the same hexavalent chromium in solution that could with time degrade the selective layer of polyamide. It was shown that a more dense surface layer (as in the case of *NF90*) is difficult to degrade and that the membrane in this case maintains a high selectivity towards the chromium ions.

Finally, an on site study was led through a pilot installation where the performances of the modules of both the examined membranes (*NF270* and *NF90*) were tested. The results obtained showed an effective reduction of total chromium in the water produced, reaching concentrations below the new limit set by the legislation with both types of membranes throughout the period of activity. As far as the examined site concerns, however, the *NF90* membrane demonstrated better performances than the *NF270*. The latter in fact has suffered from high hardness and high concentration of bicarbonates, which influenced the membrane selectivity over time, allowing chromium to spread in the permeate (the chromium concentration has in fact passed from 0.002 to 0.008 mg/L in about 40 days of operation). It was shown that fouling can strongly affect the productivity of both membranes and that in a hypothetical

future application is necessary to provide for the periodic physical-chemical cleaning of the membrane modules.

The last but not least aspect addressed in the following dissertation is the sizing of an *NF270* membrane system for the removal of hexavalent chromium (in compliance with the limit of 0.01 mg/L) which, in the future, could replace one with ion exchange currently operational. It was sized to produce, with 9 total modules, 0.8 L/s of drinking water with low content of Cr(VI). Its price was also defined thanks to a cost analysis. This allowed us to define a cost of almost 80,000,000 euros for the construction of the plant and, at an annual maintenance / management cost of 4,000,000 euros.

Indice

Capitolo 1	
1.1 Rimozione dei metalli nelle acque reflue e nelle acque potabili.....	15
1.2 Ipotesi di progetto	18
1.3 Speciazione del Cromo	20
Capitolo 2	
Funzionamento dello scambio ionico	25
Funzionamento delle membrane	31
2.1 Teoria del trasporto di massa attraverso membrane.....	36
2.2 La nanofiltrazione (NF)	40
2.3 Il <i>fouling</i> e la polarizzazione di concentrazione.....	44
Capitolo 3	
Materiali e metodi	50
3.1 Impianto pilota situato nella località 1	51
3.2 Impianto di laboratorio per la filtrazione	61
3.3 Membrane usate per le prove in laboratorio	64
3.4 Composti chimici usati in laboratorio	66

3.5 Procedure	67
3.6 Caratterizzazione delle membrane	68
3.7 Prove di filtrazione.....	69
3.7.1 Test 1 (sali in soluzione)	70
3.7.2 Test 2 (variazione pH).....	71
3.7.3 Test 3 (degradazione delle membrane)	71
3.7.4 Test con l'acqua delle due località	73
Capitolo 4	
Risultati e discussioni	75
4.1 Prove di filtrazione e rimozione del Cr(VI) in presenza di Sali in soluzione (Test 1)	77
4.2 Risultati prove di filtrazione e rimozione del Cr(VI) al variare del pH (Test2)	83
4.3 Risultati prove di filtrazione e rimozione del Cr(VI) dopo bagno delle membrane con ossidanti (Test3).....	86
4.4 Risultati della prova di filtrazione con l'acqua delle località prese in esameprove di filtrazione e rimozione del Cr(VI)	91
4.5 Risultati ottenuti dall'impianto pilota situato nella località 1	94

Capitolo 5	
Dimensionamento dell'impianto a membrane a NF	104
5.1 Caratterizzazione dell'acqua potabile locale.....	105
5.2 Impianto con resine a scambio ionico.....	107
5.3 Dimensionamento impianto a membrane NF	109
5.3.1 Calcolo del numero di moduli di membrana <i>NF270</i>	110
5.3.2 Calcolo del flusso in ingresso ai moduli di membrana <i>NF270-4040</i>	114
5.4 Risultati del dimensionamento dell'impianto a membrane <i>NF270-4040</i> ..	118
5.5 Analisi dei costi dell'impianto a membrane	124
Conclusioni	128
Bibliografia	130

Capitolo 1

Introduzione

I metalli, alcune volte, possono essere presenti con concentrazioni dannose nei corpi idrici superficiali e nelle falde acquifere a causa di attività industriali, agricole e trasporti [3] [4] [5]. Questo rende quindi possibile la presenza di molti di questi metalli nelle acque potabili, visto che i normali trattamenti di potabilizzazione delle acque di pozzo o superficiali non permettono una loro efficace rimozione [2].

A causa di possibili rischi e problemi per la salute umana legati alla presenza di metalli pesanti nelle acque potabili, i limiti di legge per le loro concentrazioni sono stati abbassati significativamente.

I limiti di concentrazione dei metalli pesanti nelle acque adibite al consumo umano, che erano in vigore per il D.lgs 31/2001, erano pari a 50 $\mu\text{g/l}$ per il Cromo totale, 1 $\mu\text{g/l}$ per il Mercurio e 10 $\mu\text{g/l}$ per il piombo (per citarne alcuni).

Con l'entrata in vigore, in data 1 Gennaio 2018, del *Decreto Ministeriale 14 novembre 2016* emanato dal ministero della Salute e dell'Ambiente, il valore limite del Cromo esavalente nelle acque potabili è stato abbassato a 10 $\mu\text{g/l}$.

Il *Decreto Ministeriale* specifica che: “*tale valore potrebbe essere considerato opportuno in circostanze territoriali e fattispecie piu' a rischio, come possibile misura di prevenzione rispetto all'esposizione sito-specifica e per fasce sensibili di popolazione*” e che “*la ricerca di tale parametro deve essere effettuata quando il valore del parametro Cromo (misurato sul totale come fatto in passato) supera il valore di 10 µg/l*” [6].

In seguito a questo abbassamento del limite di concentrazione per il Cr(VI) nelle acque potabili, è nata la problematica inerente alla sua rimozione all'interno dei trattamenti di potabilizzazione delle acque.

Il cromo, può presentarsi nelle acque sia a causa di un'origine naturale (in rocce e ceneri di tipo vulcanico) sia antropica (industrie ed attività metallurgiche, conciarie, tessili e galvaniche) [7]. Si tratta di un elemento tossico unico, la cui forma dipende dallo stato di ossidazione: esavalente o trivalente. Il cromo (VI) esavalente è riconosciuto essere molto più tossico del cromo (III) trivalente.

Il Cr è utilizzato come elemento di lega e placcatura su substrati di metallo e plastica per aumentarne la resistenza alla corrosione. È utilizzato anche in rivestimenti protettivi per accessori automobilistici, nella ricerca nucleare e come costituente per pigmenti inorganici [8]. Nel campo dell'industria l'uso di sali di Cr(VI), ottenuti dalla lavorazione della cromite, è finalizzato alla realizzazione di refrattari, pigmenti, coloranti, inibitori di corrosione, conciatura delle pelli e a processi per il trattamento del legno [9].

I composti del cromo Cr(VI) sono cancerogeni, corrosivi e sono risultati tossici per diversi organismi viventi come batteri, piante, animali e persone.

La tossicità umana include il cancro a polmoni, reni, fegato, ossa e può provocare danni gastrici [7]. È importante ricordare che il cromo esavalente è estremamente mobile nell'ambiente, non biodegradabile, e tende a bioaccumularsi. Per tutte queste ragioni viene considerato più dannoso rispetto alla forma trivalente, caratterizzata da valori di tossicità bassa ed appartenente ai nutrienti essenziali che mantengono il livello ematico di glucosio [10] [11].

1.1 Rimozione dei metalli nelle acque reflue e nelle acque potabili

La rimozione di metalli dall'acqua è un problema che non riguarda solamente i gestori di impianti di potabilizzazione ma anche quelle attività che svolgendo le loro lavorazioni emettono, per qualche motivo, fluidi contenenti metalli di vario tipo (ovvero sostanze pericolose) che, prima di poter essere scaricati nei recettori di pertinenza (fognatura, corpo idrico superficiale ecc...), devono essere trattati con l'obiettivo di rimuovere tutte le sostanze dannose, tra cui appunto i metalli, presenti in soluzione al loro interno. Ovviamente i limiti di concentrazione dei metalli nelle acque destinate al consumo umano sono molto più restrittivi di quelli richiesti per lo scarico nei diversi recettori di aziende ed industrie. Per esempio la concentrazione di cromo esavalente nelle acque potabili, come già detto, deve essere inferiore a 10 µg/L, mentre nelle acque reflue il limite sale a 200 µg/L [6] [58]. Quindi, nonostante i limiti differenti, la rimozione dei metalli da diverse tipologie di fluidi, resta un problema che molti gestori di impianti ed

industrie devono affrontare, con metodologie diverse a seconda dei casi e dei limiti imposti.

Negli impianti industriali la rimozione degli inquinanti metallici dagli effluenti è stata, per molto tempo, effettuata con metodologie differenti quali: la precipitazione, lo scambio ionico e l'adsorbimento. Tuttavia, soprattutto le tecniche di rimozione che avvengono grazie a reazioni chimiche, necessitano dell'uso di grandi quantità di solventi organici costosi ed altri prodotti chimici inquinanti. Quindi, a causa della necessità di trovare metodi di rimozione più economici ed efficienti, i processi a membrana come l'osmosi inversa (RO), la nanofiltrazione (NF), l'ultrafiltrazione (UF) e la microfiltrazione (MF) hanno acquisito crescente popolarità nel trattamento delle acque reflue industriali [12].

Non solo nel campo dell'industria le tecnologie di rimozione a membrane dei metalli stanno diventando sempre più interessanti ma, come anticipato precedentemente, anche per gli impianti di potabilizzazione delle acque.

Oggi, nella maggior parte dei casi, quando si parla di trattamento acque, i metalli pesanti (quindi anche il cromo) sono rimossi insieme ad altri contaminanti nella fase di coagulazione seguita poi da una fase di sedimentazione-filtrazione, o tramite la riduzione elettrochimica, l'aggiunta di polimeri conduttori, l'adsorbimento, lo scambio ionico o la separazione a membrana [2] [13] [14] [15] [16]. Per chiarezza di trattazione, in Figura 1.1 è riportato uno schema esemplificativo di un classico processo di potabilizzazione delle acque:

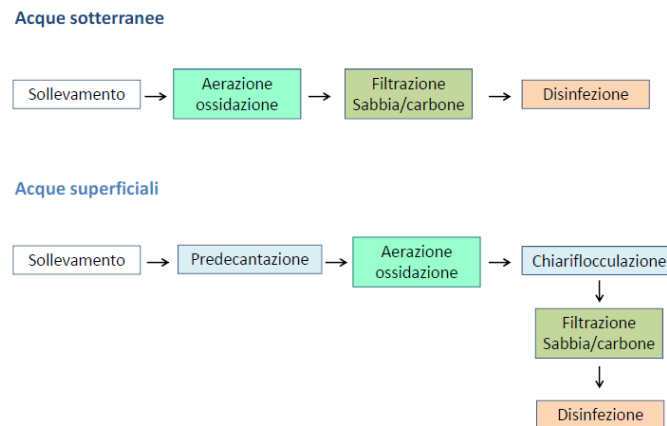


Figura 1.1: Treno di potabilizzazione dell'acqua [49]

A valle o a monte del processo di potabilizzazione, si possono utilizzare per la rimozione dei metalli materiali adsorbenti come carboni attivi, bioassorbenti, materiali polimerici e resine [15]. L'utilizzo delle tecnologie comuni come la precipitazione chimica, la coagulazione e lo scambio ionico è limitato per l'insorgere di vincoli economici/tecnologici perché, in alcune di queste metodologie è necessaria l'aggiunta di sostanze chimiche. Queste dovranno essere poi smaltite, provocando così un aumento dei costi di trattamento dell'acqua reflua [2] [17] [26].

La filtrazione con membrana invece, per il suo normale funzionamento, necessita di sostanze chimiche aggiuntive solo nelle fasi di lavaggio. Inoltre il processo di rimozione degli inquinanti dall'acqua è puramente fisico e dipende esclusivamente dalla selettività della membrana. Vengono quindi elencate brevemente le principali caratteristiche vantaggiose delle membrane:

- non è richiesta l'aggiunta di sostanze chimiche o di calore;
- funzionamento semplice (si richiede un sistema per il pompaggio);
- processo economicamente adatto per piccole e grandi installazioni vista la composizione di tipo modulare;

- si possono scegliere all'interno dello stesso impianto varie membrane, più o meno selettive a seconda degli inquinanti presenti e della qualità dell'acqua da ottenere (e.g. da membrane di microfiltrazione da utilizzare per rimuovere batteri a membrane da nanofiltrazione/osmosi inversa che eliminano anche gli ioni presenti in soluzione) [20];
- consumi energetici minori rispetto ad altre tecnologie [2]. Per esempio l'osmosi inversa, per i processi di distillazione, richiede 5 KWh/m³ di acqua, mentre i processi di dissalazione termica ne richiedono 10/15 KWh/m³ [22].

Per questi motivi le tecnologie di filtrazione con membrane suscitano un interesse sempre crescente per quanto riguarda la rimozione dei metalli a valle o a monte di un processo di trattamento per destinare le acque di pozzo, di falda e superficiali al consumo umano.

1.2 Ipotesi di progetto

L'imposizione del nuovo valore limite di concentrazione del cromo esavalente nelle acque destinate al consumo umano (10 µg/L), pone una questione molto importante e di fondamentale valenza per i gestori di impianti per la potabilizzazione delle acque. Questo perché sebbene il cromo si possa presentare in acqua sia in forma trivalente che esavalente, l'ultima risulta quella predominante a valle dei processi di potabilizzazione, a causa dei trattamenti di disinfezione operati con agenti ossidanti (il cromo trivalente in acqua infatti si ossida a cromo esavalente). A causa del basso limite previsto dalla normativa per la concentrazione di cromo esavalente nell'acqua

potabile, sorge quindi la necessità di trattare l'acqua con ulteriori metodologie (più spinte ed affidabili) oltre a quelle che normalmente vengono applicate per rimuovere i metalli presenti in soluzione (come la chiariflocculazione) [49]. La versatilità impiantistica ed il basso costo energetico propongono la tecnologia a membrana come una tra le più promettenti. Nello specifico, la nanofiltrazione risulta essere quella più indicata grazie alla capacità di rimozione di ioni multivalenti dall'acqua (i.e. il Cr(VI) si presenta in soluzione per la maggior parte sotto forma di ione bivalente). [7].

Il seguente lavoro si è basato quindi sullo studio e l'applicazione di membrane da nanofiltrazione per la rimozione di cromo esavalente dalle acque potabili. Sono stati quindi condotti sia esperimenti di laboratorio che in situ. A tal fine, sono state scelte le membrane da nanofiltrazione *NF270* e *NF90* della *Dow Chemical*. I test di laboratorio sono stati svolti al fine di studiare ed analizzare i diversi parametri chimico-fisici dell'acqua che possono influenzare la rimozione di cromo esavalente da parte delle membrane. Sono stati quindi effettuati test al variare del pH e della concentrazione di alcuni sali in soluzione. Inoltre, è stata studiata l'influenza dei principali agenti ossidanti sulle membrane scelte. Si deve infatti tenere in considerazione che sia la *NF270* che la *NF90* risultano costituite da uno strato selettivo di poliammide semi-aromatica (PA), materiale scarsamente tollerante ad un'esposizione continua con agenti ossidanti quali il cloro, l'ipoclorito di sodio, comunemente utilizzati nei processi di disinfezione nel treno di potabilizzazione dell'acqua, o lo stesso cromo esavalente [50]; il veloce degrado della poliammide delle membrane PA riduce quindi inevitabilmente il tempo di vita delle membrane stesse.

Da letteratura è stato dimostrato che il Cl^- intacca la struttura aromatica della superficie delle membrane comunemente utilizzate per osmosi inversa. Queste perdono velocemente le loro proprietà di rimozione in funzione del pH e delle condizioni operative [2] [20] [37] [38]. Per questo è importante considerare l'effetto degli agenti ossidanti presenti in soluzione [2].

Inoltre è stata svolta un'importante analisi (con relativo studio delle membrane in campo), in una località del Torinese (località 1 vedi Tabella 1.1), dove l'acqua della rete idrica potabile veniva trattata tramite un impianto pilota. I dati raccolti sono stati analizzati al fine di capire come utilizzare i moduli di membrana e stimare la loro vita utile. In base a queste osservazioni, è stato realizzato il dimensionamento di un impianto a membrane che dovrebbe sostituirne uno attualmente esistente, in un'altra località del Torinese (località 2 vedi Tabella 1.1), dove attualmente il cromo viene rimosso attraverso resine a scambio ionico.

Località 1 (TO)	Luogo delle prove in situ sulle membrane NF270 e NF90
Località 2 (TO)	Soluzione impiantistica per la sostituzione dell'impianto di rimozione (mediante resine) del Cr(VI) dall'acqua potabile con le membrane NF270

Tabella 1.1: Località interessate nello svolgimento della Tesi

1.3 Speciazione del Cromo

Le specie ioniche di cromo esavalente Cr^{+6} esistenti in soluzione acquosa si possono trovare sotto forma di ioni di acido cromato (HCrO_4^-), cromati

(CrO_4^{2-}) e dicromati ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) [2] [18]. Nelle figure che seguono sono riportati i profili di speciazione del cromo (III) e (VI), per capire la reattività in soluzione delle specie ioniche [2]. Essi permettono di identificare le forme in cui gli ioni sono presenti in soluzione in base al pH [2] [19].

Il Cr(III) in soluzione è presente in sette specie solubili differenti (Figura 1.2) e le proporzioni di queste ultime variano con il pH.

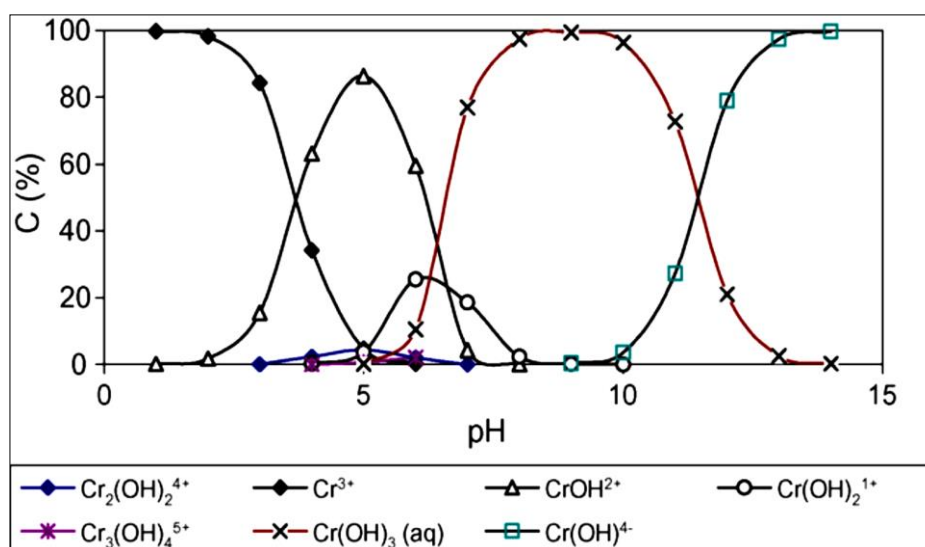


Figura 1.2: Cr(III): per pH bassi (<2) le specie presenti sono Cr^{3+} e CrOH^{2+} . A pH 7 si ha $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{aq})$ e $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$. Per pH tra 8 e 10 si ha la presenza del solo idrossido di cromo che sparisce a pH 10 per lasciare il posto allo ione $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ [2] [19].

Fino a $\text{pH} = 2$, la specie principale è Cr^{3+} (il 100% del cromo totale); questa scompare a $\text{pH} = 5$, dove il CrOH^{2+} è il composto principale che poi scompare a $\text{pH} 7$ e si ha $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{aq})$ e $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ [2]. Ad un pH tra 8 e 10 il cromo trivalente è presente in forma di $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{aq})$; per valori di pH superiori a 10, la specie $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ compare e diventa l'unica a pH superiori a 13 [2]. Bisogna ricordare che a pH tra 4.5 e 12 il cromo trivalente in soluzione tende a precipitare come triossido di dicromo (Cr_2O_3) [2].

Il Cr(VI) è un forte ossidante ed è presente in soluzione in quattro diverse specie (Figura 1.3).

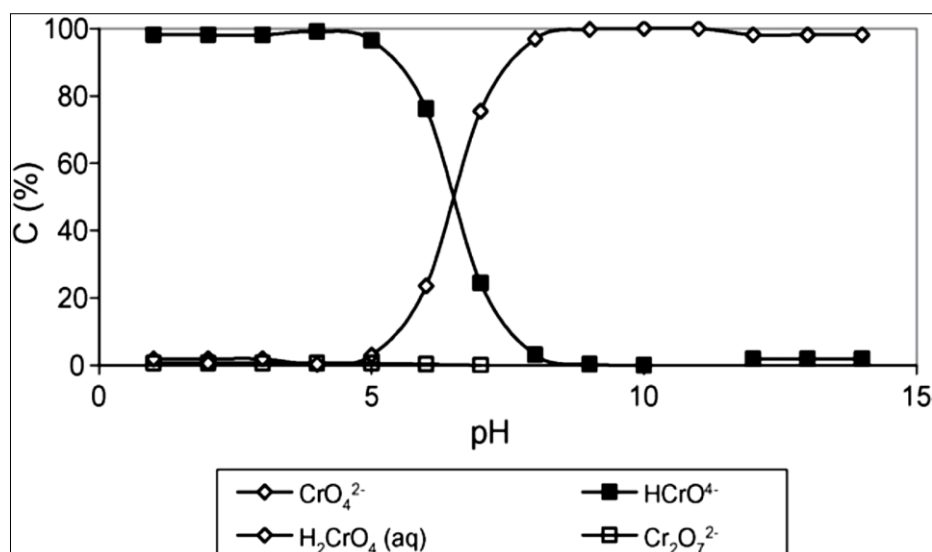


Figura 1.3: Cr(VI): si presenta sotto forma di anioni bivalenti. Fino a pH 6 si ha $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ in quantità superiori. A pH 2 - 3, compare $\text{H}_2\text{CrO}_4 (\text{aq})$, mentre a pH 1 - 8 esiste HCrO_4^- . A pH superiore a 8, compare CrO_4^{2-} [2] [19].

Con $\text{pH} > 6$ le specie maggiormente presenti sono gli anioni bivalenti, quando a pH acido invece si crea lo ione monovalente HCrO_4^- [2] [19]. Se il Cr(III) si presenta anche come insolubile sottoforma di Cr_2O_3 e $\text{Cr}(\text{OH})_3$, oltre che come solubile in cationi e idrossido, il Cr(VI) si presenta come anioni [2].

Nel seguente grafico (Figura 1.4) si può apprezzare che la distribuzione di composti che contengono Cr è funzione, oltre che del pH, anche del potenziale redox, che misura la capacità di una specie chimica ad acquistare elettroni [2] [13].

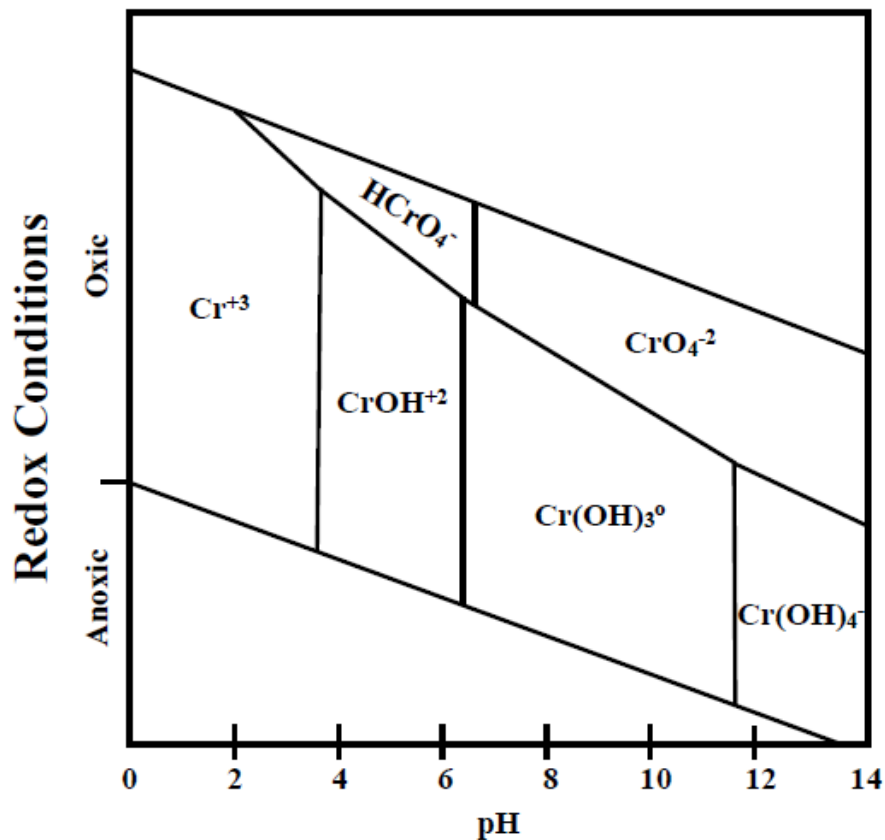


Figura 1.4: Il Cr(VI) domina con acqua fortemente ossigenata o quando sono presenti ossidanti come il cloro o la cloramina. [2] [13].

Il cromo esavalente domina per valori di potenziale redox elevati, cioè per una presenza elevata di ossidanti, siccome il Cr(III) si ossida per dare Cr(VI) [2]. Ecco perché, in un'ipotetica applicazione di membrane filtranti in un impianto di potabilizzazione delle acque, a valle di un sistema per la disinfezione, a causa della presenza di cloro e cloroamine, il cromo esavalente non si ridurrebbe certamente a cromo trivalente [2].

Capitolo 2

Introduzione

Nel capitolo seguente verranno spiegate nel dettaglio le tecnologie di rimozione del cromo esavalente dall'acqua potabile che si sono studiate ed applicate nelle località 1 e 2 (vedi Tabella 2.1).

Località 1 (TO)	Luogo delle prove in situ sulle membrane <i>NF270</i> e <i>NF90</i>
Località 2 (TO)	Sostituzione dell'impianto di rimozione (mediante resine) del Cr(VI) dall'acqua potabile con le membrane <i>NF270</i>

Tabella 2.1: Località che hanno interessato lo svolgimento della Tesi

La tecnologia che più di tutte è stata presa in esame è il trattamento dell'acqua con membrane a nanofiltrazione. Questa metodologia appare tra le *Best Available Technologies* (BAT) insieme all'osmosi inversa e all'ultrafiltrazione, ma è stata oggetto di un minor numero di studi per quanto riguarda la sua applicazione per il trattamento, su scala reale, di acqua potabile destinata al consumo umano. Come appena detto, anche la filtrazione ad osmosi inversa sarebbe applicabile tuttavia con elevati costi, a causa delle alte pressioni d'esercizio e bassi rendimenti per quanto riguarda l'acqua prodotta. Inoltre, l'acqua che viene prodotta da questa tipologia di trattamento è demineralizzata, ovvero distillata, quindi priva dei minerali e dei sali che comunemente sono presenti nelle acque potabili. Un'acqua di questo tipo non

può essere destinata al consumo umano, eccetto il caso in cui non subisca un processo di remineralizzazione successivo al trattamento ad osmosi.

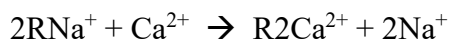
Oltre alle tecnologie a membrane, tra le BAT, è citata la rimozione del cromo tramite l'utilizzo di apposite resine a scambio ionico. Questa tecnologia è stata appunto utilizzata nella località 2 con buoni risultati per quanto riguarda la rimozione del cromo; per questo motivo verrà dato spazio alla descrizione di questa tecnologia di trattamento.

Funzionamento dello scambio ionico

Con il termine scambio ionico si intende un interscambio reversibile di ioni tra una sostanza solida non solubile (superficie della resina) e un liquido che non altera la struttura del solido [53].

L'applicazione più comune di tale processo è l'addolcimento delle acque domestiche, cioè la riduzione della durezza, che consiste nella sostituzione degli ioni Ca (calcio) e Mg (magnesio) presenti in soluzione acquosa con ioni di Na (sodio) rilasciati da una resina (in questo caso a scambio cationico) [54]. Ma gli usi delle resine per depurare l'acqua non si limitano a questa sola applicazione. Gli utilizzi dello scambio ionico possono riguardare, infatti, anche il trattamento dei reflui di scarto, con l'obiettivo di rimuovere i metalli pesanti, l'azoto e i solidi disciolti.

L'utilità di tale processo quindi è ormai provata da tempo; è importante però sottolineare come il processo avviene e come si realizza. Un esempio di scambio ionico è il seguente (rimozione della durezza): [53]



Il termine R (che indica lo scambiatore caricato in forma sodica Na^+) può scambiare il calcio che si trova nell' acqua dura con una quantità equivalente di sodio. Dunque, col tempo la resina si saturerà di calcio e, tramite una rigenerazione con NaCl , la resina usata tornerà nuovamente pronta per trattare acque caratterizzate da un'elevata durezza (reversibilità del processo) [53]. Tuttavia la resina non è inesauribile e con passare del tempo e di più cicli di rigenerazione andrà sostituita (questo corrisponde a uno dei costi principali di un processo che utilizza le resine).

Le modalità operative di un processo a resine a scambio ionico possono essere batch o in continuo. Nella tipologia operativa *batch*, l'acqua da trattare viene messa a contatto con la resina in un reattore, fino ad arrivare ad un completamento della reazione di scambio. La resina “esausta” viene quindi rimossa e rigenerata per un riutilizzo successivo. Col processo in *continuo*, le resine vengono poste su letti di scambio o, più comunemente, in colonne attraverso le quali viene fatto passare il liquido che si desidera trattare [54]. Solitamente il refluo immesso in pressione, fluisce nella colonna dall'alto verso il basso. Quando la capacità di scambio della resina si esaurisce è necessario provvedere, come già anticipato, ad un controlavaggio per rimuovere eventuali sedimenti che causano un intasamento della colonna [54].

Le resine convenzionali sono delle macromolecole organiche costituite da una matrice polimerica opportunamente reticolata, con un elevato numero di

gruppi funzionali attivi, che riescono a fissare ioni positivi nelle resine cationiche e negativi in quelle anioniche (Figura 2,1) [53].

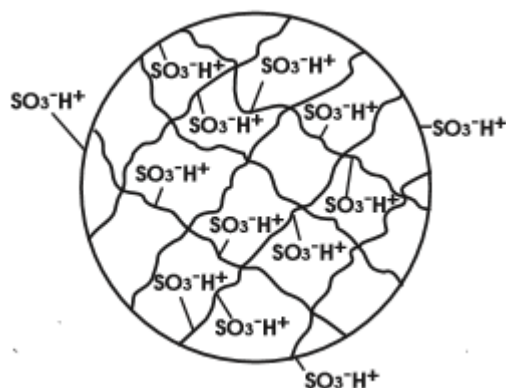


Figura 2.1: Schema Resina Cationica, matrice caricata negativamente per scambiare ioni positivi [53]

Le resine, come materiale filtrante, vengono vendute sotto forma di sferette con diametro e uniformità che dipendono dall'applicazione che se ne vuole fare. In generale le resine più comuni hanno un diametro che si aggira tra i 0.3 mm e i 1.2 mm (esistono resine con uniformità di diametro elevata) [53]. Immersa nell'acqua la resina ha solitamente un peso specifico che va da 1.1 N/m³ a 1.5 N/m³. Una resina convenzionale nella sua forma umida ha una densità di massa che può variare dai 560 ai 960 g/l [53].

È Importante definire la capacità di scambio di una resina, che può essere indicata in modi diversi. La “capacità totale” (numero totale di siti per lo scambio disponibili), è la quantità di gruppi attivi per l'unità di peso o di volume e, teoricamente, ad ogni sito attivo ne corrisponde uno di scambio [53]. Le unità più usate per la capacità totale sono gli eq/l (equivalenti/litro), eq/kg (equivalenti/kg secco) o meq/g (milliequivalenti/grammo secco). La “capacità operativa” è invece dipendente da diversi fattori (e sempre inferiore

a quella totale) ed è pari alla percentuale dei gruppi attivi utilizzati realmente [53].

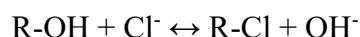
Lo scambio apportato dalle resine è tanto superiore quanto la soluzione in cui vengono immerse è satura e tanto la selettività della resina a quello specifico ione è elevata.

Esistono diverse tipologie di resine, che vengono spiegate brevemente per completezza di trattazione, anche se quelle utilizzate per la rimozione del cromo esavalente nella località 2 appartengono alla famiglie delle anioniche (*Alberlite PWA7*).

- *Resine Cationiche (forti o deboli)*: quelle deboli hanno un'affinità elevata con ioni idrogeno (vengono quindi rigenerate con acidi forti) [53]. Inoltre hanno un'alta capacità sui metalli alcalino-terrosi associati all'alcalinità e una capacità minore sui metalli alcalini (legati all'alcalinità) [53]. Una resina forte, invece, è affine a scambiare sia i cationi sia i sali neutri e la si utilizza in applicazioni caratterizzate da range di pH ampi [53];
- *resine Anioniche (forti o deboli)*: le deboli non contengono siti di scambio ionico acidi ed adsorbenti e sono rigenerate con NaOH [53]. Queste hanno molta affinità con anioni di acidi forti (Cl, NO₃, SO₄, ecc...) ma non riescono a trattenere la CO₂ e la silice [53];
- *resine selettive chelanti per metalli pesanti*: comportamento simile a quello delle resine cationiche forti, ma con un'alta capacità di chelare i cationi dei metalli pesanti [54].

Le resine cationiche scambiano uno ione H^+ con i cationi che si trovano in soluzione (Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Cu^{++} , etc...). Terminata la reazione di scambio, l'acqua sarà impoverita dei cationi che conteneva e ricca di H^+ (sarà quindi acida) [54].

Le resine anioniche, invece, scambiano generalmente ossidrioni (ioni OH^-) con gli ioni in soluzione (Cl^- , SO_4^{2-} , etc...) [54].



Dopo un certo tempo di utilizzo le resine devono essere trattate con l'obiettivo di rigenerarle e portarle nuovamente ad una capacità di rimozione ottimale nei confronti delle sostanze indesiderate che si vogliono eliminare dal flusso di fluido. Questo è possibile perché le reazioni di scambio ionico sono reazioni chimiche di equilibrio e quindi reversibili [54].

Il ciclo lavorativo delle resine si compone delle due fasi seguenti [54]:

- quella di esercizio detta di “esaurimento”: le reazioni vanno da sinistra a destra (si ha la sostituzione degli ioni presenti sui gruppi funzionali con quelli presenti in soluzione). La resina si esaurisce e si arriva alla saturazione dei gruppi funzionali [54];
- quella di ricarica detta di “rigenerazione”: le reazioni vengono fatte procedere da destra a sinistra, ricaricando i siti attivi della resina con gli ioni di partenza, facendo passare (nei letti di resina) soluzioni acide o basiche a seconda del tipo di resina usata [54].

La rigenerazione può essere di due tipi: in equi-corrente o contro-corrente. Nella metodologia in equi-corrente, la più semplice da applicare, una resina

viene rigenerata nella stessa direzione del flusso di servizio [53]. In quella contro-corrente il flusso di rigenerazione è opposto a quello di servizio [53]. Quest'ultimo è il sistema più vantaggioso, perché permette di ottenere una qualità di acqua superiore, un'elevata efficienza rigenerativa e bassi sprechi di acqua per il lavaggio [53].

Nell'impianto, inoltre, le resine verranno utilizzate in modo differente, senza dei lavaggi periodici ma con la sostituzione totale delle resine quando si osserva (tramite appositi campionamenti) che l'impianto non è più in grado di rimuovere in modo efficace il cromo esavalente dall'acqua trattata.

Funzionamento delle membrane

La filtrazione a membrana ha assunto col tempo un'importanza sempre crescente, sia nel campo dell'ingegneria sia in molti di quei processi dove si vuole rimuovere qualche tipo di sostanza dall'acqua. Con la metodologia delle membrane, per esempio, può essere trattata sia l'acqua industriale, prima che possa essere mandata a scarico, sia quella adibita al consumo umano (esempio la desalinizzazione).

La proprietà sfruttata nei processi a membrane è la capacità di effettuare un meccanismo fisico di separazione dei componenti di un fluido. Tutto questo senza la necessità di ricorrere all'uso di agenti chimici chelanti o coagulanti. Inoltre, la possibilità di ottenere alti rendimenti con bassi dispendi di energia insieme alle caratteristiche di compattezza e area superficiale, hanno fatto sì che questa metodologia assumesse una certa rilevanza tra le tecniche di trattamento [2] [20]. Già negli anni Settanta si era vista la diffusione dell'ultrafiltrazione (UF) e dell'osmosi inversa (RO) ma solo negli anni Ottanta queste tecnologie si sono espanse, sviluppando i concetti che ora sono alla base dei moderni sistemi di separazione a membrana [20].

La membrana può essere definita in questo modo: un'interfaccia sottile, che limita la permeazione di alcune delle specie chimiche che con essa entrano in contatto [2]. L'interfaccia può essere omogenea molecolarmente, ovvero con struttura e composizione uniformi, oppure essere fisicamente o chimicamente eterogenea, contenendo per esempio fori o pori caratterizzati da dimensioni finite [2] [20].

Le membrane si distinguono in: ceramiche, polimeriche, metalliche e liquide.

La tipologia di membrana utilizzata nelle prove sperimentali e di campo, trattate in questo elaborato di Tesi (*NF270* ed *NF90* della *Dow*), fa parte della famiglia di membrane polimeriche. Quelle polimeriche sono le più utilizzate e si possono suddividere in due categorie: le membrane isotrope e le membrane anisotrope [20].

Tra le polimeriche isotrope possiamo citare:

- *le Membrane Microporose*: con struttura rigida, molto porosa (0.01 μm -10 μm di diametro) e composizione uniforme. In questo caso la rimozione delle particelle è in funzione della distribuzione dei pori e della dimensione (micro e ultrafiltrazione) [2];
- *le Membrane Dense*: composte da un film non poroso, denso attraverso il quale la soluzione permeante è trasportata per diffusione in base al gradiente di pressione, di concentrazione o di potenziale elettrico (osmosi inversa e nanofiltrazione) [2];
- *le Membrane Caricate elettricamente*: microporose o dense. Le pareti dei loro pori sono caricate positivamente o negativamente e la separazione avviene principalmente per esclusione di ioni che hanno la stessa carica di quella della membrana. Senza dimenticare l'effetto dei pori e della loro dimensione [2].

Quelle anisotrope hanno invece uno strato superficiale molto sottile e denso, responsabile del processo di separazione dei componenti. Questo

strato sottile è supportato da una struttura porosa più spessa, che agisce da supporto meccanico [2] [20].

La filtrazione si può effettuare con due processi diversi:

- *Cross flow (Figura 2.2)*: ciò che viene filtrato scorre parallelo alla membrana. Le componenti permeano attraverso la stessa con velocità differenti [23].

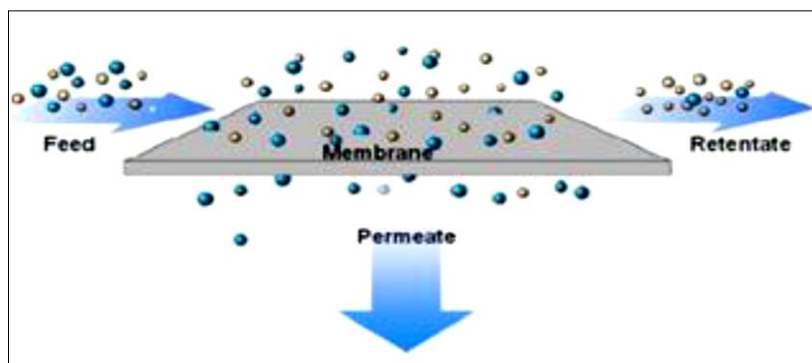


Figura 2.2: Processo Cross-flow [23]

Mentre avviene la filtrazione, il flusso di alimentato “*feed*”, viene diviso in due: il “*permeate*” che attraversa la membrana e il “*retentate*” che costituisce la parte residua concentrata. Il “*retentate*” è composto dai componenti che non riescono a permeare la membrana [23] [26].

- *Dead end (Figura 2.3)*: il flusso attraversa la membrana e sulla superficie della stessa si accumula il materiale che viene filtrato. Molto spesso si esegue un controlavaggio con l'intento di rimuovere i *foulants* che si sono accumulati [24].

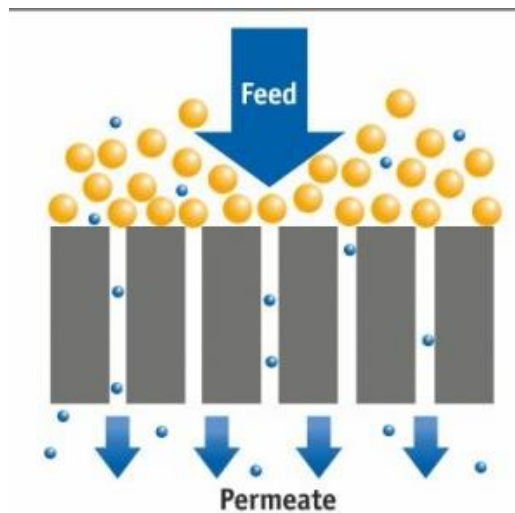


Figura 2.3: Processo Dead end [24]

I moduli industriali di membrane usati negli impianti di trattamento sono quasi sempre realizzati con il sistema "*cross flow*", perché il passaggio trasversale del flusso alimentante rispetto a quello di permeato, consente uno "sporcamento" (detto anche *fouling*) minore della membrana rispetto alla metodologia "*dead end*", dove i componenti che possono essere rimossi vanno a depositarsi sulla superficie della membrana, necessitando così di costanti controlavaggi [2].

Le membrane polimeriche si dividono in quattro gruppi, che si distinguono in base alla larghezza dei pori e in base ai gruppi di sostanze che vengono da loro trattenute (quindi in base alle loro dimensioni). Vedere Figura 2.4.

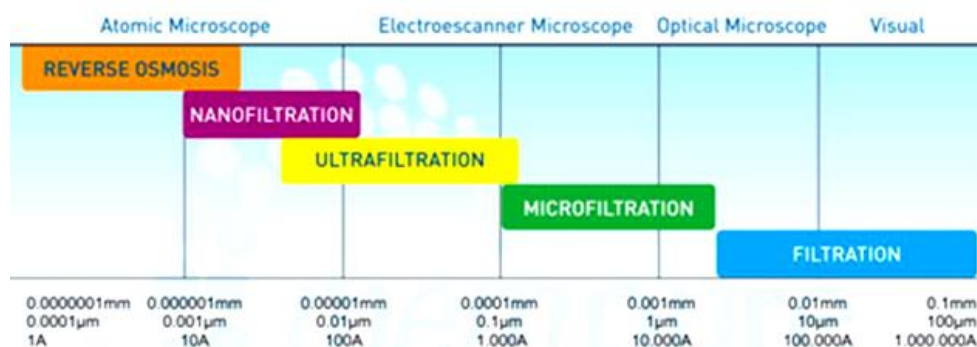


Figura 2.4: Tipologie di membrane e range di filtrazione

La microfiltrazione (MC), l’ultrafiltrazione (UF) e l’osmosi inversa (RO) costituiscono i processi di filtrazione a membrana più consolidati industrialmente [2] [20]. I primi due fanno parte della famiglia di membrane porose e la separazione avviene per esclusione dimensionale e sono abbastanza simili. Le membrane a nanofiltrazione (NF), che si trovano in un range di “transizione” tra quelle di osmosi inversa (RO) e quelle di ultrafiltrazione (UF), sono anche dette “membrane ad osmosi inversa a bassa pressione” [2]. È stato attribuito loro questo nome perché le membrane NF sono caratterizzate da valori di rimozioni di cloruro di sodio, pressioni applicate minori e da permeabilità all’acqua più elevata rispetto alle membrane RO [2] [5] [20] [25].

Per l’osmosi inversa (RO) il trasporto avviene invece esclusivamente seguendo il modello di “*solution-diffusion*”, dove la separazione avviene grazie alla differenza di mobilità e di solubilità dei soluti dentro la matrice polimerica, che costituisce la parte selettiva della membrana [2] [20]. Queste ultime, insieme alle membrane a nanofiltrazione fanno, parte della famiglia delle membrane dense, ovvero senza pori responsabili della selezione delle sostanze trattenute o passanti.

2.1 Teoria del trasporto di massa attraverso membrane

Quando si cerca di spiegare il metodo di funzionamento di un processo a membrana, si deve considerare che esso viene regolato dai seguenti fattori:

- *la forza spingente*: che si forma tra il lato dove avviene l'alimentazione e quello dove si forma il permeato (il gradiente di pressione o il gradiente di concentrazione);
- *selettività e permeabilità* della membrana.

È importante ricordare che, per descrivere il trasporto di massa attraverso una membrana, si considera il fluido, in entrambi i lati della membrana, in equilibrio con il materiale della membrana all'interfaccia [2].

Per descrivere il flusso attraverso una membrana, l'equazione generale utilizzata è la seguente [2] [20]:

$$J_i = -L_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (2.1)$$

dove:

- J_i (flusso attraverso la membrana);
- μ_i (potenziale chimico), ovvero la somma delle forze di pressione e concentrazione che coinvolgono il processo (anche la temperatura e il potenziale elettrico);
- L_i (coefficiente di proporzionalità).

Per completezza, si cita come viene calcolato il potenziale chimico [20]:

$$d\mu_i = RT \ln(\gamma_i n_i) + v_i dp \quad (2.2)$$

dove:

- n_i (frazione molare componente i);
- γ_i (che è un termine legato alla frazione molare, detto coefficiente di attività);
- p (pressione);
- v_i (volume molare componente i).

Come detto precedentemente, i fenomeni che regolano il meccanismo di permeazione attraverso i diversi tipi di membrane sono due e vengono illustrati in Figura 2.5 [2] [20].

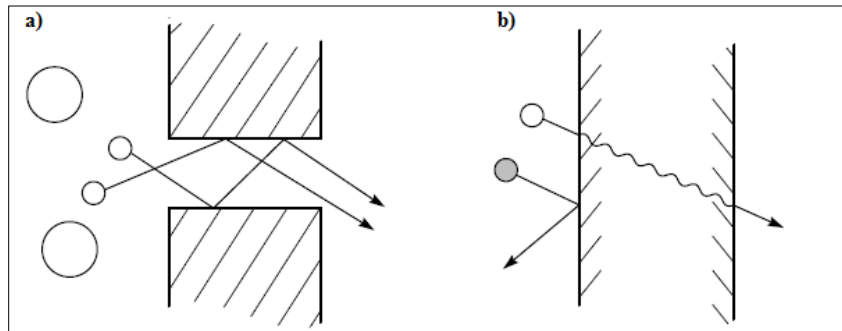


Figura 2.5: a) Modello a “pore-flow” b) Modello a “solution-diffusion” [20]

Alla base del “pore-flow” c’è il trasporto convettivo attraverso i pori, definito dalla legge di Darcy, derivato dall’equazione 2.1, funzione della differenza di pressione Δp , integrando sullo spessore della membrana Δx [2].

Si ottiene così una nuova espressione matematica [20]:

$$J_i = K' c_i \frac{\Delta p}{L} \quad (2.3)$$

dove:

- J_i (flusso attraverso la membrana ($\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$));

- Δp (differenza di pressione nel mezzo poroso della membrana);
- c_i (concentrazione componente i);
- L (spessore della membrana);
- K' (coefficiente che è funzione del mezzo poroso e della sua natura).

L'assunzione principale che viene fatta alla base del *pore flow model* è che il gradiente di potenziale chimico sia espresso solamente come gradiente di pressione all'interno della membrana. La pressione nella membrana si abbassa quando la concentrazione della soluzione nei pori rimane invece costante (Figura 2.6) [2].

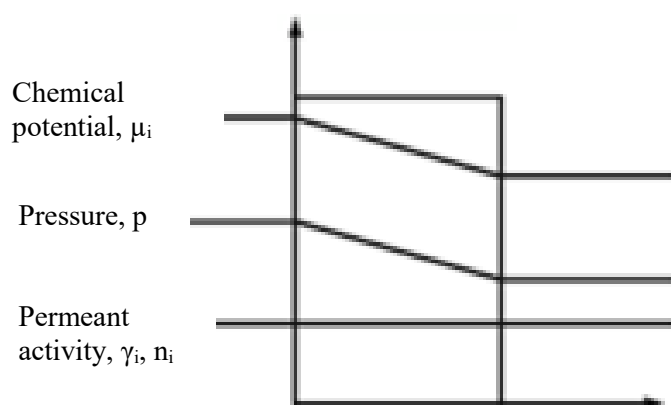


Figura 2.6: Situazione in una soluzione monocomponente con il modello “pore-flow” [20]

Il processo di trasporto che si realizza nelle membrane ad ultrafiltrazione e microfiltrazione è descritto dal modello “pore-flow” [2] [20].

Nel modello “*solution-diffusion*”, la diffusione che segue la legge di Fick, è il processo fondamentale mediante il quale una sostanza è trasportata da una parte all'altra della membrana in base al gradiente di concentrazione [2] [20]. Assumendo il gradiente di pressione nullo, prendendo in considerazione la concentrazione anziché la frazione molare e γ_i costante, dalle equazioni 2.2 e

2.1, integrando lungo lo spessore della membrana, si può ottenere la seguente espressione del modello soluzione-diffusione [20]:

$$J_i = D_i \frac{\Delta c_i}{L} \quad (2.4)$$

dove:

- J_i (flusso attraverso la membrana ($\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$));
- Δc_i (differenza di concentrazione per la componente i);
- L (spessore della membrana);
- $D_i = \frac{RTL_i}{c_i}$ (coefficiente di diffusione espresso in cm^2/s).

Alla base dell'osmosi inversa c'è proprio questo modello, che presuppone una pressione costante esercitata al sistema lungo la sezione della membrana ed una forza motrice data dal gradiente di concentrazione dei singoli componenti che vengono rimossi (Figura 2.7) [2] [20].

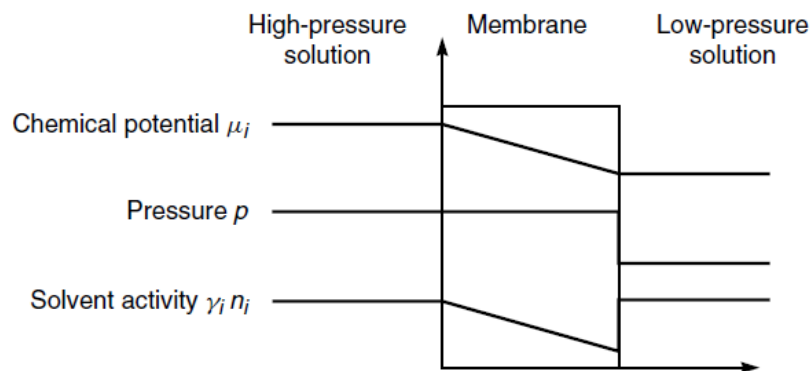


Figura 2.7: Pressione all'interno di una soluzione mono-componente con il modello "solution-diffusion" [20]

La sostanziale diversità tra i modelli appena descritti è la dimensione dei pori. Nelle membrane "dense", in cui il trasporto è descritto dal modello di "solution-diffusion", i pori sono spazi piccolissimi tra le catene polimeriche

provocati dal movimento di tipo termico delle molecole [2]. Invece in una membrana “porosa”, dove il trasporto è descritto dal modello di “*pore-flow*”, i pori sono di dimensioni maggiori, fissi e collegati tra loro [2].

La transizione tra i due modelli è identificata in un range dimensionale specifico del diametro dei pori (tra 5-10 Å) [2] [20]. Le membrane NF (nanofiltrazione) si trovano in questa zona “di transizione” ed è per questo che il trasporto di massa viene descritto tenendo in considerazione tutti e due i meccanismi (Fick e Darcy) appena descritti [2] [20].

2.2 La nanofiltrazione (NF)

La tecnica di filtrazione (NF) presenta dei vantaggi rispetto alla metodologia dell’osmosi inversa: permette di rimuovere in modo ottimale gli ioni multivalenti, arrivando ad alti valori di produttività di permeato con basse pressioni di esercizio e quindi con consumi energetici minori [18] [26] [27] [28]. Queste caratteristiche propongono la suddetta tecnologia come promettente ed innovativa, con ampie possibilità d’impiego.

Ad oggi, si ricorre principalmente all’utilizzo della tecnologia a nanofiltrazione (NF), per la rimozione di contaminazioni basse da acque abbastanza pulite, o come pretrattamento negli impianti per l’acqua ultrapura [20].

Le membrane NF sono più permeabili di quelle ad osmosi inversa (fino a 5 volte) e permettono di conseguire flussi sfruttabili a pressioni che vanno dai 50 ai 150 psi (3.5-10 bar) [20].

Finora, la maggior parte delle membrane a nanofiltrazione sono del tipo "*thin film composite*" (TFC), costituite quindi da un sottile "film" composto da uno strato polimerico attivo (poliammide nel caso delle membrane *NF90* e *NF270* analizzate in questa Tesi), con spessore che si aggira attorno ai 200 nm [7] [28] [34] [35] [36]. Questo film è formato attraverso copolimerizzazione e reazione di due monomeri aromatici e reattivi, ed è costruito su uno strato di spessore dai 50 ai 100 μm (solitamente di polisulfone) che presenta una porosità maggiore [7] [28] [34] [35] [36].

Nel caso delle membrane a nanofiltrazione la rimozione di sostanze dall'acqua avviene grazie all'effetto di Donnan e all'effetto sterico [2] [28]. I soluti neutri vengono separati per via dimensionale (attraverso l'effetto sterico), quando invece l'effetto di Donnan rappresenta le interazioni che avvengono tra le specie cariche in soluzione e l'interfaccia stessa della membrana [2] [25] [30].

Questa tipologia di membrana, infatti, risulta essere caricata in superficie a causa della dissociazione dei gruppi funzionali che costituiscono il layer selettivo polimerico di cui sono costituite, per esempio il polisulfone solfonato o la poliammide (le membrane polimeriche contengono gruppi ionizzabili, come gruppi carbossilici e solfonici a seconda del polimero usato, che creano la carica superficiale della membrana) [2] [31] [32]. Tale caratteristica contribuisce alla rimozione di componenti in soluzione con cariche uguali a quelle presenti sulla superficie della membrana.

Quindi, la rimozione dei sali disciolti in soluzione dipende dalla dimensione dei pori e dall'attrazione/repulsione elettrostatica tra membrana e

ioni [7]. Se la membrana ha una carica negativa, gli ioni con carica identica sono respinti, mentre quelli positivi permeano grazie alle forze di attrazione elettrostatica [5]. Nel caso di carica negativa, l'esclusione dei sali che vengono solitamente utilizzati per la caratterizzazione di una membrana, segue la serie [3]:



mentre con carica positiva la rimozione è maggiore per i cationi bivalenti (Ca^{2+}):



Le membrane NF sono caratterizzate da un comportamento complesso che, come già detto, vede l'insieme degli effetti di "size exclusion" e di "Donnan" [20].

Dunque una membrana con pori piccoli è in grado di trattenere meglio le specie ioniche. Ugualmente, una membrana altamente caricata in superficie è in grado di escludere meglio co-ioni (ioni con la stessa carica della membrana) [31]. È importante, quindi, sottolineare il ruolo fondamentale dell'effetto Donnan nella rimozione di ioni disciolti in soluzione. Esistono studi (effettuati su membrane in polisulfone solfonato e con carica superficiale negativa) che hanno dimostrato come si possa raggiungere un'alta rimozione di specie ioniche cariche in soluzione, come As (V), nonostante i pori delle membrane analizzate fossero relativamente grandi [31].

La metodologia a nanofiltrazione (NF) possiede una ritenzione per gli ioni bivalenti maggiore di quella degli ioni mono valenti.

Col passare degli anni si sono raggiunti molti progressi per la tecnologia di nanofiltrazione, soprattutto sono state realizzate tecnologie nuove che hanno permesso di ottenere selettività e rimozioni migliori e, non di inferiore importanza, un buon superamento del problema definito “*fouling*” (fenomeno di sporcamento delle membrane), spiegato nel paragrafo seguente [28].

Già altri studi, effettuati da autori differenti, hanno cercato di valutare l’uso della nanofiltrazione per l’ottenimento e il trattamento dell’acqua potabile. Per esempio le analisi svolte, per la valutazione della nanofiltrazione (NF), nel trattamento delle acque superficiali per la produzione di acqua potabile [66]. O lo studio realizzato sull'effetto di alcune condizioni operative, tra cui il valore del pH, il flusso di alimentazione e la pressione applicata, sulla rimozione dei metalli pesanti da parte di una membrana a nanofiltrazione per la produzione di acqua potabile [26].

Risulta evidente dunque che, la tecnologia della nanofiltrazione, attira sempre più l’attenzione dei ricercatori viste le sue potenzialità e le sue svariate possibilità applicative.

Considerando ora il caso che viene studiato ed analizzato in questo elaborato di Tesi, per la rimozione del cromo da acque destinate al consumo umano (sapendo che in soluzione è presente prevalentemente cromo sotto forma di ioni bivalenti), le membrane a nanofiltrazione riescono a garantire un'elevata rimozione senza ricorrere a trattamenti eccessivamente spinti e molto più costosi (come l’osmosi inversa). È importante ricordare come la

rimozione del cromo esavalente venga attribuita allo strato “denso” e idrofilo di poliammide di cui sono costituite le *NF90/270*, e alla densità di carica che si trova sulla superficie stessa della membrana.

2.3 Il *fouling* e la polarizzazione di concentrazione

- Il “*fouling*”, è lo sporcamento della membrana causato da sostanze organiche ed inorganiche disciolte in soluzione, batteri e colloidali o solidi sospesi [2] [39]. Questo processo, che rappresenta l’ostacolo maggiore quando si applicano i processi di filtrazione a membrana, può ridurre il flusso di permeato e influenzare la rimozione di contaminati [2] [40].
- La “polarizzazione di concentrazione”, altro meccanismo che riduce l’efficienza della filtrazione, consiste nella creazione di uno strato sulla membrana per il crearsi di un gradiente di concentrazione. Questo fenomeno non “sporca” la membrana come il *fouling* ma provoca comunque un abbassamento del flusso, attraverso la membrana e della sua selettività [41] [42] [20]. Si tratta dunque di un *layer* che si crea all’interfaccia con la membrana ed è un fenomeno istantaneo, che si manifesta e scompare a seconda della pressione applicata.

Fouling

Il *fouling* si divide in quattro diversi tipi [20]:

- “*Scale*”: precipitazione sulla superficie della membrana di sali metallici contenuti nell'acqua alimentante l'impianto. I moduli di membrane al fondo del sistema vengono maggiormente coinvolti siccome devono trattare una soluzione a concentrazione maggiore;
- “*Silt*”: particelle sospese che si depositano sulla membrana. Sostanze di questo tipo sono: colloidali organici, polveri sottili e precipitati di idrossido di ferro;
- “*Organic fouling*”: accumulo di materiale organico (grasso o olio);
- “*Biofouling*”: provocato dalla crescita di batteri sulla membrana stessa. Questa tipologia di sporcamento dipende dal materiale con cui è costituita la membrana. Le membrane fatte da acetato di cellulosa costituiscono un ottimo nutriente per i batteri.

Si può avere un *fouling* irreversibile o reversibile (vedi Figura 2.8). Quello reversibile si rimuove in modo abbastanza semplice usando acqua di risciacquo o tramite una modifica dei parametri di processo; quello irreversibile è difficilmente eliminabile se non tramite una pulizia con sostanze chimiche come la soda caustica.

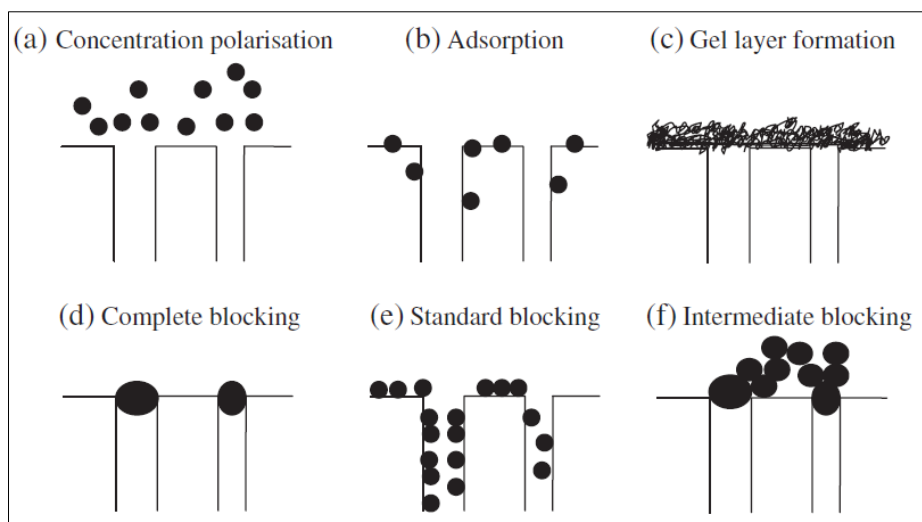


Figura 2.8: Possibili tipologie di sporcamento delle membrane [43]

Lo sporcamento reversibile (che può ridurre fino al 18% il flusso del permeato) è provocato dalla pressione osmotica e dallo strato di gel (Figura 2.8 c), gli altri invece si verificano per lo sporcamento irreversibile (che può portare ad una riduzione del flusso che va dal 26 al 46% del flusso di permeato) [43].

La dimensione dei pori, la loro distribuzione, la carica superficiale della membrana, la sua rugosità, l'interazione dei gruppi funzionali con agenti incrostanti in soluzione e le proprietà chimiche della membrana possono influenzare il fenomeno dello sporcamento [45] [46] [47].

Esso può peggiorare la qualità del permeato prodotto dalla membrana e può ridurre il tempo di vita utile della stessa [40].

Per risolvere tale fenomeno si citano i seguenti accorgimenti, molto impattanti sul costo e sul funzionamento del sistema: il pretrattamento del flusso alimentante e la pulizia della membrana durante il suo utilizzo [41] [45].

Una pulizia classica delle membrane è composta da un'immersione delle stesse in una soluzione detergente (fatta da acidi, chelanti, sterilizzatori o alcali) e ricircolo sulle membrane di soluzioni pulenti preparate appositamente per rimuovere il materiale costituente il *fouling* rimosso e il detergente stesso [20]. Bisogna ricordare che i processi di pulizia possono portare ad una lenta e graduale degradazione della membrana stessa.

Polarizzazione di concentrazione

Nella tecnologia della filtrazione a membrane, la polarizzazione della concentrazione si riferisce all'emergere di gradienti di concentrazione sull'interfaccia membrana/soluzione alimentante, derivante dal trasferimento selettivo di alcune specie attraverso la membrana sotto l'effetto delle forze motrici [48].

Generalmente la causa della polarizzazione della concentrazione è la capacità di una membrana di trasportare alcune specie più facilmente di altre: le specie trattenute sono concentrate sulla superficie della membrana a monte, mentre la concentrazione delle specie trasportate diminuisce.

Pertanto, il fenomeno della polarizzazione della concentrazione è inerente a tutti i tipi di processi di separazione delle membrane (ma in modo minore nella microfiltrazione ed ultrafiltrazione). Nei casi di osmosi inversa e nanofiltrazione, il profilo di concentrazione ha un livello più alto di soluto vicino alla superficie della membrana rispetto al fluido in alimentazione, più o meno ben miscelato, lontano dalla superficie della membrana stessa.

L'insorgere dei gradienti di concentrazione è illustrato in Figura 2.9:

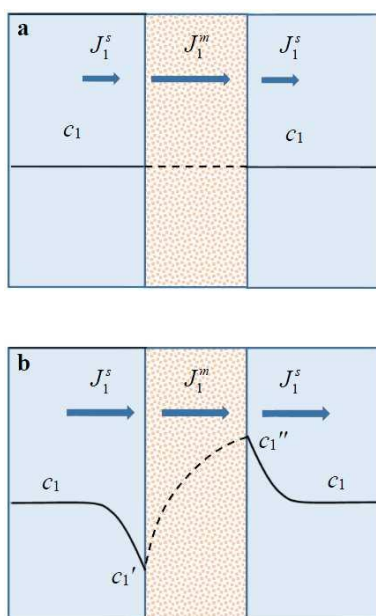


Figura 2.9: Flussi e profili di concentrazione in una membrana e le soluzioni circostanti. J_1^s è il flusso della specie 1 nella soluzione, J_1^m è il flusso della specie 1 nella membrana, c_1 è la concentrazione della specie 1 in soluzione, mentre c_1' e c_1'' sono rispettivamente le concentrazioni a monte e a valle della membrana. Nella figura a si ha un sistema in equilibrio, mentre nella b si ha lo stesso sistema soggetto ad una forza motrice esterna [48]

La Figura 2.9.a mostra il profilo di concentrazione vicino e all'interno di una membrana, quando una forza motrice esterna è appena applicata a un sistema di equilibrio iniziale e i gradienti di concentrazione non si sono ancora formati. Se la membrana è selettivamente permeabile ad una delle specie presenti nella soluzione alimentante (specie 1), il flusso J_1^m di questa all'interno della membrana è superiore a quello nella soluzione J_1^s . Il flusso più elevato nella membrana provoca una diminuzione della concentrazione sulla superficie a monte della membrana c_1' e un aumento sulla superficie a valle c_1'' . Tale fenomeno appena descritto si osserva nella Figura 2.9.b [48].

Pertanto, la soluzione a monte si impoverisce e la soluzione a valle si arricchisce rispetto alla specie 1.

I gradienti di concentrazione causano flussi di diffusione aggiuntivi, che contribuiscono ad un aumento del flusso totale nelle soluzioni a monte e a valle della membrana e ad una diminuzione del flusso all'interno della membrana. Di conseguenza, si raggiunge uno stato stabile in cui $J_1^m = J_1^s$.

Maggiore è la forza esterna applicata, inferiore sarà c_1' .

La polarizzazione della concentrazione influisce fortemente sulle prestazioni del processo di separazione. Innanzitutto i cambiamenti di concentrazione nella soluzione riducono la forza motrice all'interno della membrana, quindi il valore di separazione raggiunto. Nel caso di processi a pressione, questo fenomeno provoca un aumento del gradiente di pressione osmotica nella membrana [48].

Inoltre, la polarizzazione della concentrazione porta ad una maggiore perdita di sale attraverso la membrana ed un aumento della probabilità di sviluppo di incrostazioni sulla stessa. Pertanto, come già detto, la selettività della separazione e la durata della membrana si deteriorano [48].

Per ridurre la concentrazione di polarizzazione si deve aumentare la turbolenza sulla membrana, al fine di diminuire lo strato limite e quindi il suo spessore [2]. Questo si può effettuare con un aumento della velocità del fluido, mediante ultrasuoni o con un campo elettrico [2] [20] [41] [42].

Capitolo 3

Materiali e metodi

Introduzione

Il lavoro svolto in questo elaborato di Tesi si è basato principalmente sulla verifica dell'ottenimento di una rimozione del cromo esavalente Cr(VI) dall'acqua potabile, mediante l'uso di membrane a nanofiltrazione (NF), affinché i livelli residui non superino il valore di 0.01 mg/l, come imposto dalla normativa italiana.

In questo capitolo verranno descritti i materiali, strumentazioni utilizzate per lo svolgimento dell'elaborato di Tesi ed i metodi con i quali sono state adoperate. Come già anticipato nel Paragrafo 1.2 del Capitolo 1, la Tesi ha visto lo svolgimento di alcune prove di laboratorio con un impianto costruito appositamente per effettuare test su campioni di membrane filtranti e campionamenti periodici su un impianto pilota a membrane situato nella località 1 (vedi Tabella 3.1).

Località 1 (TO)	Luogo delle prove in situ sulle membrane NF270 e NF90
Località 2 (TO)	Sostituzione dell'impianto di rimozione (mediante resine) del Cr(VI) dall'acqua potabile con le membrane NF270

Tabella 3.1: Località che hanno interessato lo svolgimento della Tesi

3.1 Impianto pilota situato nella località 1

L'impianto, mostrato in Figura 3.1, è stato realizzato in un apposito edificio per garantirne protezione da agenti esterni e funzionalità ottimali in ogni momento. Il pilota, usato in passato per osmosi inversa, è stato dotato di soli due elementi di membrana disposti in serie ed alimentati con una portata di acqua di pozzo (potabile) pari a 0,6 l/s. L'impianto scarica il concentrato e il permeato prodotto direttamente in fognatura visto che tratta acqua destinata al consumo umano e che quindi, non può far insorgere problemi e rischi di natura ambientale. È presente una pompa che, quando azionata, mette in moto il sistema. La pressione d'esercizio viene regolata da una valvola e tre flussimetri che misurano i flussi (in L/h) di concentrato, permeato e ricircolo che si vengono a produrre. Ovviamente tali flussi variano in funzione del tipo di membrana usato e in base alla pressione d'esercizio. Un conduttivimetro misura in continuo la conducibilità del permeato. L'impianto può funzionare in modalità d'esercizio, prelevando l'acqua in alimentazione alle membrane dal pozzo o in modalità di lavaggio, prelevando l'acqua d'alimentazione da un serbatoio esterno, che viene riempito con sostanze apposite utilizzate per effettuare il lavaggio periodico delle membrane. Per effettuare i campionamenti di alimentato e permeato, l'impianto è stato dotato di due rubinetti appositi che regolano il flusso da due piccoli canali separati. Mentre, per campionare il concentrato, lo si deve prelevare direttamente dal tubo che, uscito dal flussimetro, lo manda direttamente allo scarico.



Figura 3.1: Immagine dell'impianto pilota in località 1

In Figura 3.1 si può osservare la struttura dell'impianto. In precedenza era stato dimensionato in modo tale da lavorare con 3 vessels (2 moduli per vessel). Nel caso dello studio in esame, invece, l'impianto è stato riconfigurato per lavorare con un vessel unico e quindi 2 moduli di membrane da nanofiltrazione in serie.

È rappresentato ora uno schema esaustivo dell'intero impianto pilota (Figura 3.2):

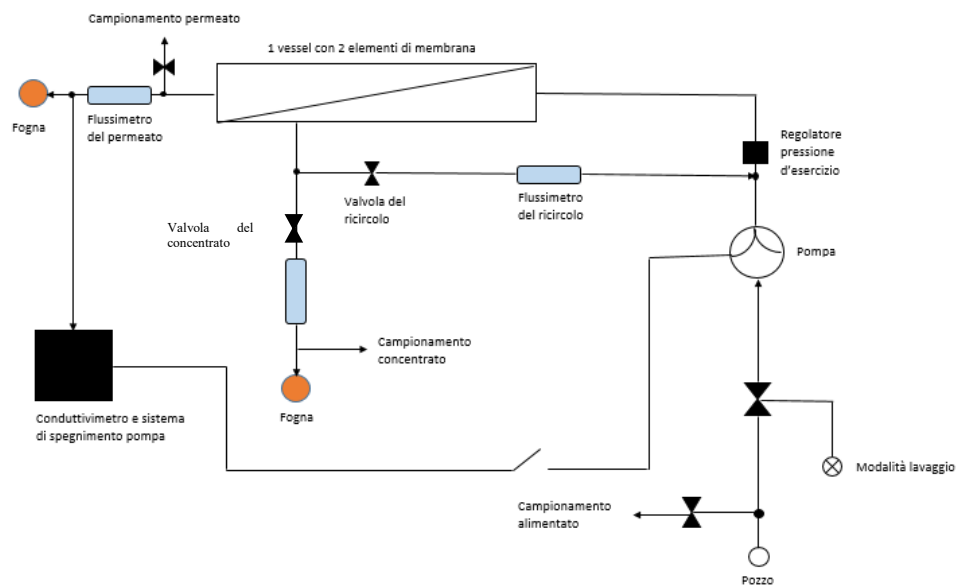


Figura 3.2: Schema dell'impianto pilota in località 1

Durante tutta la campagna di misurazioni, l'impianto è stato fatto funzionare con un ricircolo pari a zero.

L'avvio corretto dei sistemi di trattamento dell'acqua con la nanofiltrazione è essenziale per preparare le membrane ad operare correttamente e per prevenirne danni dovuti a shock idraulico o a pressioni/portate eccessive. Seguendo una corretta sequenza di avviamento, è possibile garantire inoltre che i parametri operativi dell'impianto siano conformi alle condizioni di progettazione, così da ottenere la qualità dell'acqua e gli obiettivi di produttività richiesti. Misurare le prestazioni iniziali del sistema è un processo importante durante l'avvio. I parametri documentati di questa valutazione servono come valori di riferimento rispetto ai quali è possibile misurare e valutare le prestazioni operative del sistema in via di funzionamento [51].

Per avviare il sistema è necessario seguire questi 6 punti [51]:

- Nel caso dell'impianto in esame la valvola per regolare la pressione deve essere tenuta chiusa, mentre quella del concentrato aperta. Deve quindi essere aperta poco alla volta nell'avviamento. Flussare acqua nel sistema per almeno 30 minuti a basse pressioni per condizionare i moduli di membrana. In questa fase, per avviare il sistema ed eliminare l'aria nei dei moduli, si deve utilizzare una bassa pressione d'esercizio (dai 2 ai 4 bar).
- Aumentare la pressione di alimentazione e quindi la portata di alimentato agli elementi di membrana, fino al raggiungimento del flusso di concentrato di progetto. L'aumento della pressione di

alimentazione agli elementi dovrebbe essere inferiore a 10 psi (0,5 bar) al secondo.

- Chiudere lentamente la valvola del concentrato fino a quando il rapporto tra flusso di permeato e concentrato si avvicina e non supera il rapporto di progetto (recupero). Controllare la pressione del sistema per assicurarsi che non superi il limite d'esercizio dei moduli, vedere Tabella 3.2.
- Lasciare funzionare per un'ora il sistema.
- Annotare la prima lettura dei parametri (flussi, pressione, conducibilità del permeato, le temperature dei flussi in uscita).
- Passate 24-48 ore di funzionamento, rivedere tutti i dati operativi dell'impianto. Prelevare i primi campioni di permeato, concentrato ed alimentato.

È importante utilizzare le informazioni sulle prestazioni iniziali del sistema come riferimento per la valutazione delle sue prestazioni future, quindi misurare anche regolarmente i parametri di funzionamento del sistema.

Il monitoraggio sull'impianto pilota in esame è durato per quasi un anno, dal 8 giugno 2017 al 28 febbraio 2018, ed è stato realizzato per i primi sei mesi di funzionamento dell'impianto sulle membrane a nanofiltrazione *NF270*, per poi passare alle *NF90*.

I campionamenti sui flussi in uscita sono stati effettuati due volte a settimana, lunedì e giovedì, dove venivano anche misurati i valori (L/h) di permeato, di concentrato, la conducibilità del permeato e la pressione d'esercizio (bar). I campioni raccolti venivano poi sottoposti settimanalmente

ad analisi per rilevarne le concentrazioni di cromo esavalente e la conducibilità.

Nella Tabella 3.2 sono riportati i valori limite di funzionamento per le membrane *NF270* e *NF90*. Nello specifico impianto pilota, si è sempre considerato un flusso di concentrato superiore a 1400 L/h (suggerito per i due specifici tipi di moduli di membrane utilizzate) per evitare una possibile usura dei moduli. Mentre dalla Tabella 3.3 si vede come, in base alla tipologia di membrana montata, siano stati utilizzati dei parametri d'esercizio differenti.

Massimo recupero % (element recovery) (acqua di pozzo)	19
Massimo flusso (flow rate) per il permeato (l/s)	0,09
Minimo flusso (flow rate) per il concentrato (l/s)	0,39
Massimo flusso (flow rate) per l'alimentato(l/s)	1,14

Tabella 3.2: Valori limite di funzionamento per i moduli *NF270* e *NF90*

	NF270	NF90
Flusso di concentrato (l/h)	1600	1600
Pressione d'esercizio (bar)	tra 5,25 e 5,5	5,75
Flusso di permeato ottenuto (l/h)	da 450 a 300	da 480 a 300
Periodo di funzionamento in impianto	6 mesi	4 mesi

Tabella 3.3: Valori di funzionamento dell'impianto a membrane della località 1

Si è deciso di realizzare un programma di pulizia “fisica”, in cui veniva aumentata la pressione d'esercizio (bar) e il flusso di concentrato (L/h), tenendo conto sempre dei limiti d'esercizio dei moduli utilizzati.

Una volta a settimana (il giovedì) veniva effettuato questo lavaggio “blando” dei moduli (*NF90* e *NF270*), realizzato con un aumento del flusso

di concentrato (tra i 1800 e i 1900 L/h). Il processo, della durata di un'ora, aveva l'obiettivo di rimuovere dalla superficie delle membrane il materiale che si depositava settimana dopo settimana su di esse.

Per la tipologia *NF270*, dopo ogni pulizia fisica (dove appunto si cambiavano i parametri d'esercizio), l'impianto veniva reimpostato manualmente per ottenere un flusso di concentrato pari a 1600 l/h e con una pressione d'esercizio variabile tra 5.5 e 5,25 bar (vedere Tabella 3.3). Il parametro che cambiava nel tempo e quindi, in base alle condizioni di sporco del modulo, era il flusso di permeato.

Per la tipologia di membrana *NF90*, alla fine delle pulizie fisiche, il valore di flusso di concentrato veniva settato sempre a 1600 l/h, mentre la pressione a 5,75 bar (vedere Tabella 3.3). Anche in questo caso il valore che si lasciava variare era il flusso di permeato.

Inoltre, indispensabile per un corretto funzionamento delle membrane, è il processo di pulizia chimica a cui devono essere sottoposte. Questo perché nel loro normale funzionamento, i moduli di membrane si possono sporcare a causa della presenza nell'acqua trattata di minerali, materia biologica, particelle colloidali e componenti organici insolubili. I depositi si accumulano sulle superfici delle membrane durante il funzionamento dell'impianto, fino a quando non causano abbassamenti del flusso di permeato e/o diminuzione della loro capacità di rimozione.

Nel caso in esame, per organizzare i lavaggi chimici manuali, si è deciso di dividere il periodo di funzionamento (di sei mesi per le *NF270* e di 4 mesi per le *NF90*) in due, per ottenere due intervalli distinti per ogni periodo di

funzionamento. Vedere Tabella 3.4 per maggiore chiarezza. Nel primo intervallo, che partiva dal momento dell'installazione dei moduli, l'impianto non veniva interessato da lavaggi chimici di nessun tipo. Solo i lavaggi fisici erano effettuati in questo lasso di tempo. Nel secondo intervallo invece, che partiva dalla fine del primo intervallo (senza lavaggi) e finiva con il fermo impianto (o sostituzione dei moduli *NF270* con quelli *NF90*), i moduli venivano sottoposti a lavaggi di tipo chimico oltre che di tipo fisico.

NF270 (6 mesi in impianto)			
Primo intervallo (senza lavaggio chimico)		Secondo intervallo (con lavaggio chimico)	
08/06/2017	20/07/2017	28/08/2017	15/11/2017
NF90 (4 mesi in impianto)			
Primo intervallo (senza lavaggio chimico)		Secondo intervallo (con lavaggio chimico)	
20/11/2017	04/01/2018	18/01/2018	22/02/2018

Tabella 3.4: Periodi di funzionamento con o senza lavaggio chimico dei moduli

Durante i lavaggi sono state utilizzate soluzioni detergenti con un pH compreso tra 1 e 13; questo suggerisce la necessità di non utilizzare materiali che possano essere soggetti a corrosione durante il lavaggio [52]. La vasca per miscelare le sostanze chimiche usate dovrebbe essere dunque costruita in polipropilene o plastica rinforzata con fibra di vetro (FRP), vedere Figura 3.3.



***Figura 3.3:** Recipiente utilizzato per la miscelazione del detergente con acqua deionizzata e NaOH per realizzare la soluzione lavante*

Una regola per dimensionare un serbatoio di pulizia è di adoperare approssimativamente il volume dei recipienti a pressione vuoti (vessels) e aggiungere il volume disponibile nei tubi del permeato e del concentrato.

La pulizia è più efficace se eseguita con una temperatura calda; infatti si è mantenuta la temperatura della soluzione di lavaggio (che circola nei moduli a membrana) ad una in linea con il pH della soluzione (vedi Tabella 3.5) [52]. È stato necessario munire l'impianto di un chiller, per regolare la temperatura all'interno del recipiente, e di un misuratore di pH e temperatura (vedi Figura 3.4 e Figura 3.5).



Figura 3.4: Chiller utilizzato



Figura 3.5: Misuratore di pH e temperatura

È importante ricordare che non si deve utilizzare una temperatura inferiore ai 20 ° C a causa della cinetica chimica lenta [52].

Per iniziare il lavaggio chimico si è ruotata la valvola dalla posizione “pozzo” alla posizione “lavaggio”.

Per la pulizia chimica sono stati seguiti questi 6 passaggi [52]:

- Trattandosi di acqua potabile, si è usata una soluzione lavante fatta con acqua ultrapura, tensioattivo e soda caustica NaOH per rimuovere la NOM (sostanza organica) depositata sulle membrane. La soluzione deve avere un pH elevato per una buona rimozione della NOM (Figura 3.6):

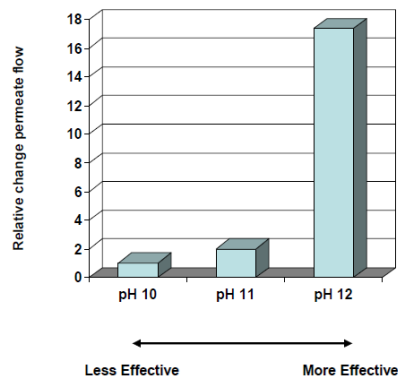


Figura 3.6: Effetto del pH sulla rimozione del biofouling [52]

- È stata pompata la soluzione detergente preriscaldata (Tabella 3.5), all'interno dei vessels in condizioni di bassa portata (circa la metà di quella indicata nella Tabella 3.6) e di bassa pressione. La temperatura e il pH venivano misurati perché le temperature tendono ad aumentare molto rapidamente (il chiller di raffreddamento deve essere in funzione). Man mano che la temperatura tende ad aumentare, è stato aggiunto NaOH per restare nei range suggeriti in Tabella 3.5.

Tipologia di membrana	Max T 45° pH range	Max T 35° pH range	Max T 25° pH range
NF270	3 - 10	1 - 11	1 - 12
NF90	1 - 10.5	1 - 12	1 - 13

Tabella 3.5: Range di pH in funzione della temperatura della soluzione lavante. Più la temperatura misurata è alta e più il pH deve essere basso [52]

Pressione (bar)	Diametro degli elementi di membrana (inches)	Flusso alimentato in ogni vessels (m3/h)
1.5 - 4.0	4	1,8 - 2,3

Tabella 3.6: Flussi di alimentato in funzione del diametro degli elementi NF270 e NF90 [52]

- Si è spenta la pompa per lasciare gli elementi a contatto con il detergente. Immersione da 1 a 15 ore (per le incrostazioni più difficili).

- Poi è stata alimentata la soluzione lavante per 30-60 minuti, così da eliminare le incrostazioni dalla superficie della membrana (controllare temperatura e pH).
- Si è sciaquata la soluzione detergente con acqua ultrapura ad alte pressioni per circa 30 minuti (scaricare e smaltire ciò che esce dai moduli in taniche).
- Riposizionamento della valvola su “pozzo”, e successivo resettaggio dell’impianto.

Se il *fouling* nella pulizia non viene rimosso con successo, le prestazioni del sistema intero diminuiscono più rapidamente siccome è più facile che nuovo fouling si depositi sulla superficie delle membrane. Il tempo tra una pulizia e l'altra sarà più breve e, di conseguenza, si avranno una riduzione della durata degli elementi della membrana, maggiori costi operativi e di manutenzione [52].

3.2 Impianto di laboratorio per la filtrazione

I test sui campioni di membrane sono stati condotti in un impianto di filtrazione in scala di laboratorio, schematizzato nella Figura 3.7, che comprende: una cella (Figura 3.8) contenente il campione di membrana dotata di tre collettori (alimentazione, uscita e permeato), fogli di membrana *NF90* (area pari a 22.12 cm²) che venivano inseriti all’interno della cella durante le prove (Figura 3.9), una pompa del tipo *hydra-cell pump G03* (Figura 3.10) che può applicare una pressione massima di 1000 psi (70 bar), un manometro che misura da 0 a 500 psi (0-34 bar), due valvole per modificare la pressione,

un rotametro per monitorare la portata ed un refrigeratore/chiller (da -10 °C a 40 °C), che mantiene costante la temperatura dell'acqua di alimentazione a 22°C (Figura 3.11) [2].

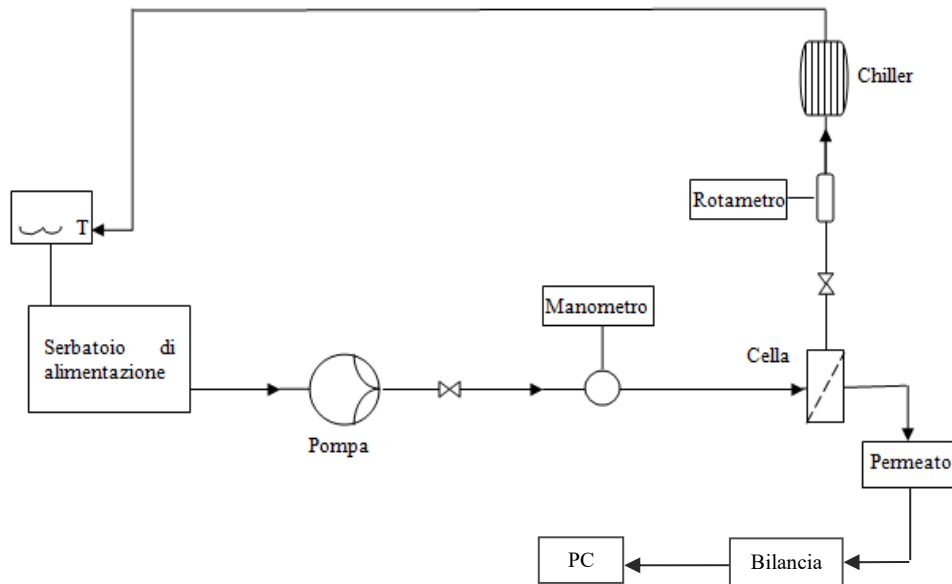


Figura 3.7: Impianto [2]

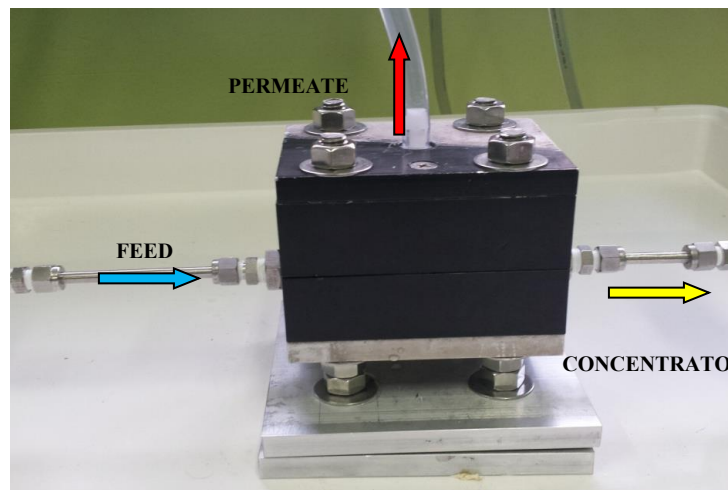


Figura 3.8: Cella di filtrazione

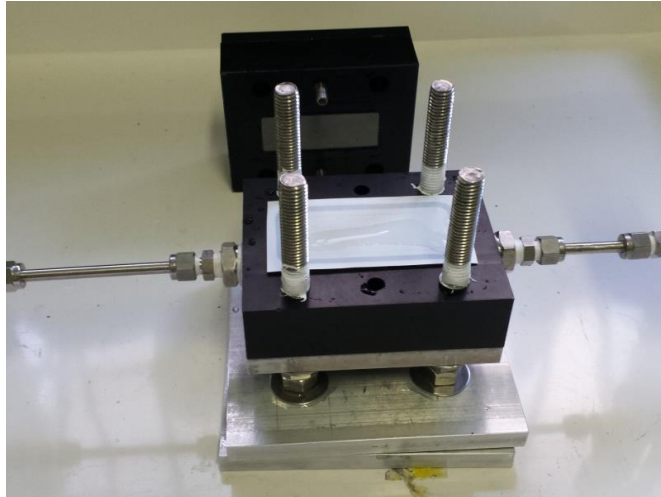


Figura 3.9: Campione di membrana nella cella di filtrazione



Figura 3.10: Hydra-cell pump G03



Figura 3.11: Chiller "LAUDA"

L'installazione dell'impianto in laboratorio è rappresentata in Figura 3.12.

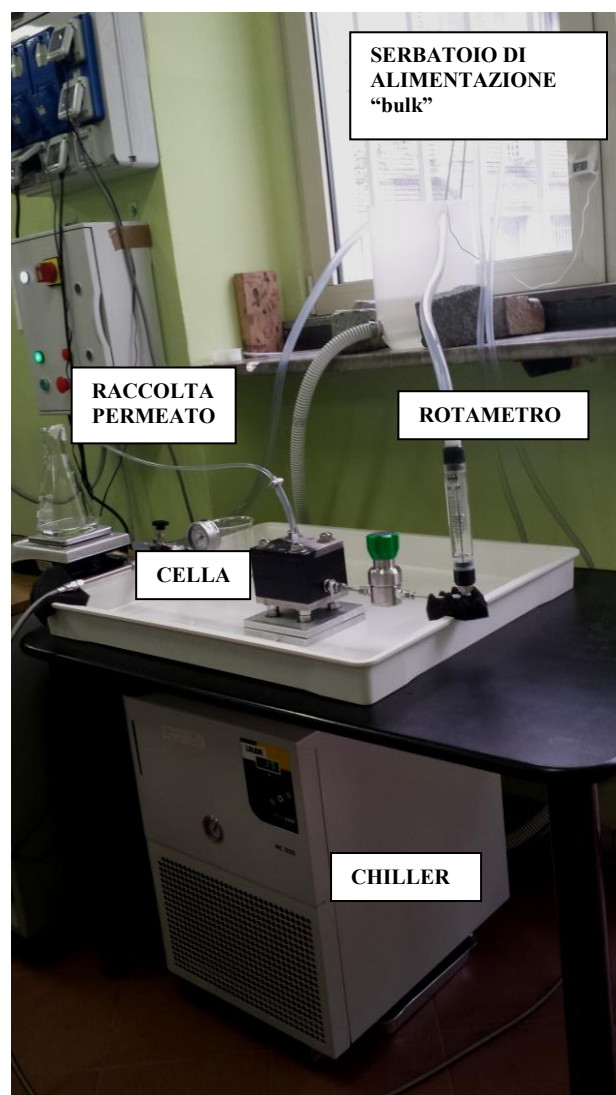


Figura 3.12: Impianto di laboratorio

3.3 Membrane usate per le prove in laboratorio

Per le analisi di laboratorio sono state utilizzate due tipologie di membrane commercializzate dall'azienda *Dow Chemical*, le *NF270* e le *NF90*.

Le *NF270* sono state studiate in prove di laboratorio svolte precedentemente a questo lavoro di Tesi, che ha visto invece lo svolgimento delle medesime analisi ma sulle *NF90*.

I risultati delle analisi sulle *NF270* sono comunque stati citati, nel Capitolo 5, per completezza di trattazione e per poter effettuare dei confronti tra le due tipologie di membrane.

Entrambe appartengono alla famiglia delle *thin film composite*. Sono infatti composte da uno strato microporoso in polisulfone rinforzato da un supporto in poliestere sul quale, tramite un processo di polimerizzazione, è stato creato uno strato in poliammide alifatico-aromatica [2] [50] [51] [52].

Il potenziale zeta delle membrane varia in funzione del pH, visto che lo strato di poliammide contiene gruppi funzionali carbossilici e ammine che possono ionizzare in soluzione acquosa.

La membrana *NF270* ha un punto isoelettrico a $\text{pH} = 3.5 \sim 4$ [2] [50] [53] [54] [55], mentre l'*NF90* a $\text{pH} = 4.5$ circa. Il punto isoelettrico di una molecola è il pH al quale la molecola non ha carica netta. Conoscere il PI può essere importante per predire, per esempio, la solubilità di una molecola ad un dato pH [59].

La pressione massima d'esercizio per queste membrane è pari a 41 bar, la temperatura massima d'esercizio è pari a 45°C e il range di pH (per un funzionamento in continuo) varia da 2 a 11 [2] [55] [56].

Le *NF270* rimuovono in larga parte i composti organici pur avendo un passaggio di sale medio/alto. Infatti la poliammide sulla membrana consente una rimozione di NaCl vicina al 40%. Sono dotate di una rimozione di MgSO_4 pari al 99,2% [60].

Le *NF90* offrono un'alta percentuale di rimozione di sali, di nitrati, di ferro e composti organici come pesticidi, erbicidi e precursori *THM* [60]. Questi ultimi sono composti organici naturali presenti in tutte le acque superficiali e sotterranee, che possono reagire con gli alogeni (come il cloro) per formare trialometani (*THM*) [61].

La dimensione dei pori di queste due membrane si aggira tra i 200 e 1 400 Da (Dalton) [60].

3.4 Composti chimici usati in laboratorio

Nelle prove di laboratorio sono stati utilizzati dei sali (cloruro di sodio 5 M e cloruro di calcio 1 M), con diverse concentrazioni per osservare l'efficienza di rimozione nei confronti del cromo esavalente e per analizzare come le membrane si comportavano in presenza di agenti ossidanti. Le prove per caratterizzare le membrane sono state effettuate utilizzando acqua ultrapura, il solfato di magnesio e il cloruro di sodio.

Inoltre sono stati preparati bagni di NaOCl per le prove dove si è analizzata la degradazione delle membrane a causa di agenti ossidanti.

Alle varie soluzioni sottoposte ad analisi di laboratorio attraverso l'impianto, il cromo esavalente è stato aggiunto attraverso una soluzione di bicromato di potassio in polvere ($K_2Cr_2O_7$) con una concentrazione di Cr(VI) pari a 5 mg/l.

Durante le prove il pH è stato fatto variare grazie all'aggiunta di bicarbonato di sodio NaHCO_3 (come stabilizzante), idrossido di sodio NaOH (per abbassare il pH) ed acido nitrico HNO_3 (per innalzare il pH).

3.5 Procedure

Il permeato in uscita dall'impianto di laboratorio e la soluzione alimentante, durante le diverse prove effettuate, sono stati analizzati utilizzando un ph-metro.

3.5.1 pHmetro

Si definisce pH, l'opposto (segno) del logaritmo in base 10 della concentrazione in acqua di ioni idrogeno $[\text{H}^+]$:

$$\text{pH} = - \log_{10} [\text{H}^+] \quad (3.1)$$

Il pH-metro è rappresentato in Figura 3.13.



Figura 3.13: pH-metro

3.6 Caratterizzazione delle membrane

Le membrane *NF270* e *NF90* della *Dow Chemical* hanno subito una caratterizzazione, in laboratorio al Politecnico di Torino, allo scopo di validare e verificare i dati dell'azienda *Dow*. La rimozione di sale (solfato di magnesio MgSO_4) apportata da tali membrane, secondo le prove effettuate dall'azienda produttrice *Dow*, è pari ai seguenti valori riportati in Tabella 3.7 [55] [56].

Tipologia di membrana	Sale usato per la prova	Pressione applicata (bar)	T (°C)	Concentrazione del sale (ppm)	Rimozione del sale (%)
NF270-4040	MgSO_4	4.8	25	2000	>97.0
NF90-4040	MgSO_4	4.8	25	2000	>97.0

Tabella 3.7: Valori di rimozione misurati dall'azienda *Dow*

In laboratorio sono state svolte alcune prove su diversi campioni di membrana *NF270* ed *NF90*. Per la tipologia *NF270*, tali prove di caratterizzazione, sono state svolte utilizzando il solfato di magnesio (MgSO_4) aggiunto ad acqua deionizzata. Per la tipologia di membrana *NF90* si è utilizzata sempre acqua deionizzata, ma è stato aggiunto il cloruro di sodio (NaCl) dato che tale membrana risulta molto più selettiva della *NF270*. I risultati ottenuti da tali prove sono riportati nella Tabella 3.8.

Tipologia di membrana	Sale usato per la prova	Permeabilità all'acqua (LMH/bar)	Rimozione del sale (%)
NF270-4040	MgSO_4	15.8	98.8
NF90-4040	NaCl	6.88	98.46

Tabella 3.8: Valori di rimozione e permeabilità misurati in laboratorio

3.7 Prove di filtrazione

Le prove di filtrazione sulle membrane *NF270* e *NF90* hanno visto il loro svolgimento secondo una metodica ben precisa. Questa prevedeva un compattamento di 14 ore dei campioni di membrana utilizzati per le prove ad una pressione pari a 10.3 bar (150 psi). La compattazione è fondamentale al fine di simulare in laboratorio, sia il flusso di permeato a regime, che l'efficienza effettiva di rimozione della membrana [2]. Al termine del compattamento è stata settata una pressione d'esercizio (variabile a seconda delle diverse prove), un flusso tangenziale (*cross-flow*) di 4.5 L/min ed una temperatura di 22°C. È stata quindi misurata la permeabilità della membrana misurando il flusso di permeato, per 20 minuti, con sola acqua ultrapura all'interno del sistema. Dopo di ciò è stato aggiunto bicromato di potassio nella soluzione di alimentazione, in modo da ottenere una concentrazione di cromo esavalente nominale pari a 5 mg/L.

Seguendo il protocollo descritto sono state svolte le seguenti prove:

- Test 1
Aggiunta di sali diversi (NaCl ed CaCl₂, rappresentanti alcuni dei principali ioni disciolti in acqua potabile) in acqua deionizzata, a differenti concentrazioni nell'arco di una prova intera.
- Test 2
Cambiando il pH in soluzione.

Valutazione del flusso e della rimozione di cromo da parte di ciascuna membrana dopo un immersione all'interno di soluzioni ossidanti.

Un ulteriore set di prove (Test 4) è stato effettuato con campioni di acqua reale, proveniente dalle due località del Torinese prese in esame (Tabella 3.9). Questi campioni sono stati filtrati tal quali, senza nessuna aggiunta di sali in soluzione o aggiustamento di pH, in modo tale da simulare la filtrazione in situ.

Località 1 (TO)	Luogo delle prove in situ sulle membrane NF270 e NF90
Località 2 (TO)	Sostituzione dell'impianto di rimozione (mediante resine) del Cr(VI) dall'acqua potabile con le membrane NF270

Tabella 3.9: Località che hanno interessato lo svolgimento della Tesi

Si è provveduto inoltre a misurare in continuo il flusso di permeato in uscita dall'impianto di laboratorio, durante le diverse tipologie di test.

3.7.1 Test 1 (sali in soluzione)

Le prove effettuate sono state svolte ad una pressione di 6.89 bar (100 psi), ed è stato fissato un $\text{pH} = 7.6$ per la soluzione di alimentazione contenente Cr(VI) a 5 mg/L.

Ogni 45 minuti è stata fatta variare la concentrazione dell'apposito sale (NaCl o CaCl_2) nella soluzione alimentante. Per il cloruro di sodio si sono raggiunti i valori di 10, 30 e 100 mM, mentre per il cloruro di calcio 3, 10 e

30 mM. In questo modo si sono ottenuti valori equivalenti di forza ionica all'interno della soluzione per entrambe le prove.

Durante i diversi passaggi, sono stati raccolti campioni di permeato e dei campioni di soluzione alimentante. I campioni sono stati quindi analizzati per quantificare la concentrazione di cromo esavalente in soluzione.

3.7.2 Test 2 (variazione pH)

Anche per questa tipologia di esperimenti è stata settata una pressione d'esercizio in impianto pari a 100 psi. È stato poi misurato il flusso di permeato della soluzione alimentante con cromo esavalente in soluzione a pH = 7.6. In una prima serie di prove (pH basso) è stato poi aggiunto HNO₃ per raggiungere pH pari a 4.5 e 3. In una seconda serie è stato invece aggiunto NaOH per portare la soluzione a pH = 10. Per ogni step di pH, è stato misurato costantemente il flusso di permeato per 45 minuti.

Come buffer è stato aggiunto alla soluzione del bicarbonato di sodio NaHCO₃.

I campioni di permeato e di alimentato sono stati raccolti ed analizzati per valutare la concentrazione di cromo esavalente in soluzione.

3.7.3 Test 3 (degradazione delle membrane)

Si è deciso di studiare il comportamento di alcune sostanze ossidanti sulle membrane *NF270* ed *NF90*.

Si può assumere che la degradazione dello strato attivo di poliammide, ad opera di agenti ossidanti, segua una cinetica del primo ordine del tipo [20]:

$$D=C*t$$

dove D è la degradazione della membrana, C è la concentrazione dell'agente ossidante e t è il tempo del contatto tra i due.

Quindi in laboratorio sono state condotte tre prove differenti, in base alla tipologia di reagente ossidante utilizzato per degradare le membrane. Tre differenti bagni ossidanti sono stati preparati: (i) un bagno ossidante di Cr(VI) (dicromato di potassio), (ii) uno di NaOCl ed infine (iii), ovvero un bagno con entrambi i composti (Cr(VI) ed NaOCl) in soluzione. Ciascun bagno è stato preparato con 100 mg/L complessivi di agenti ossidanti. Questi bagni sono stati svolti immergendovi tre campioni di ciascuna membrana (*NF270* ed *NF90*).

Sono state poi effettuate le prove con i singoli campioni di membrana “degradata”, misurando la loro permeanza e selettività al cromo esavalente. La permeanza è stata valutata misurando il flusso di acqua ultrapura al variare della pressione d'esercizio, ogni 45 minuti (150 psi 125 psi 100 psi).

La selettività della membrana è stata valutata facendo flussare, sulla membrana, la soluzione alimentante con Cr(VI) in soluzione (5 mg/L) e prelevando campioni di permeato ed alimentato per le analisi.

3.7.4 Test con l'acqua delle due località

Questa prova è stata realizzata alimentando l'impianto di laboratorio con le acque provenienti dai due siti oggetti di analisi (vedi Tabella 3.10), caratterizzate dalla presenza in soluzioni delle principali specie chimiche riportate in Tabella 3.11 e Tabella 3.12:

Località 1 (TO)	Luogo delle prove in situ sulle membrane NF270 e NF90
Località 2 (TO)	Sostituzione dell'impianto di rimozione (mediante resine) del Cr(VI) dall'acqua potabile con le membrane NF270

Tabella 3.10: Località che hanno interessato lo svolgimento della Tesi

Media cromo VI (µg/l) "limite di legge pari a 10 µg/l"	Residuo fisso a 180° (mg/l) "valore massimo consigliato pari a 1500 mg/l"	Durezza (°F) "valore massimo consigliato pari a 50 °F"	Calcio (mg/l)	Magnesio (mg/l)	Cloruri (mg/l) "limite di legge pari a 250 mg/l"
22,34	454	36	107	22	14
Nitrati (mg/l di NO ₃) "limite massimo pari a 50 mg/l"	pH	Solfati (mg/l) "limite massimo pari a 250 mg/l"	Bicarbonati (mg/l di HCO ₃)	Conducibilità elettrica specifica a 20°C (µS/cm) "limite pari a 2500 µS/cm"	
14	7,4	30	363	634	

Tabella 3.11: Valori dell'acqua località 1

Media cromo VI (µg/l) "limite di legge pari a 10 µg/l"	Residuo fisso a 180° (mg/l) "valore massimo consigliato pari a 1500 mg/l"	Durezza (°F) "valore massimo consigliato pari a 50 °F"	Calcio (mg/l)	Magnesio (mg/l)	Cloruri (mg/l) "limite di legge pari a 250 mg/l"
15,19	302	23	60	19	12
Nitrati (mg/l di NO ₃) "limite massimo pari a 50 mg/l"	pH	Solfati (mg/l) "limite massimo pari a 250 mg/l"	Bicarbonati (mg/l di HCO ₃)	Conducibilità elettrica specifica a 20°C (µS/cm) "limite pari a 2500 µS/cm"	
45	8,1	31	166	424,5	

Tabella 3.12: Valori dell'acqua località 2

Per prima cosa i campioni di membrane *NF270* e *NF90* sono stati compattati per 2 ore a 300 psi (diversamente dagli altri Test). I due processi di compattamento sono avvenuti direttamente con le acque provenienti dai due siti (e non con acqua ultrapura).

È stato poi misurato il flusso di permeato in continuo, applicando una pressione d'esercizio pari a 100 psi. Inoltre, si sono poi prelevati campioni di permeato ed alimentato alla fine della filtrazione.

Capitolo 4

Risultati e discussioni

Il capitolo contiene i risultati che si sono ottenuti per via sperimentale, di campo e analitica, sulla rimozione del cromo esavalente dalle acque potabili per via di membrane a nanofiltrazione (modelli *NF270* e *NF90*). L'obiettivo è stato quello di osservare se, con le membrane scelte, era possibile soddisfare il nuovo limite di legge di concentrazione del Cr(VI) ($10\text{ }\mu\text{g/l}$) nelle acque destinate al consumo umano [1].

Il lavoro di Tesi è stato portato avanti agendo su due fronti, quello di laboratorio (con prove di filtrazione) e quello di analisi sul campo (con un impianto pilota).

Gli esperimenti in laboratorio sono stati effettuati per simulare ed analizzare i vari parametri che influenzano il processo di filtrazione nella realtà applicativa. In laboratorio è possibile, per esempio, variare la cinetica del processo di filtrazione, aumentare le concentrazioni che le membrane devono trattare e variare le pressioni applicate, per poter simulare e adattare le prove alla situazione reale in situ. Prove di laboratorio, svolte correttamente, sono fondamentali per studiare il fenomeno di filtrazione e comprendere quello che realmente avviene nell'impianto pilota della località 1.

Dalle prove di laboratorio dunque, è stata testata la permeabilità delle membrane, il loro comportamento di rimozione in base al pH della soluzione e in base alla presenza di sali disciolti. Non si devono dimenticare i risultati ottenuti sulla degradazione, per via di agenti ossidanti, dello strato di poliammide delle membrane.

Gli esperimenti in situ invece, permettono di testare la tecnologia in esame, sottoponendola alle reali condizioni operative a cui andrebbe in contro se venisse applicata realmente. Si devono testare le modalità con le quali far funzionare la strumentazione, correggere e migliorare alcune procedure (come l'avviamento, la regolazione dell'impianto e il lavaggio delle membrane).

Dalle analisi di campo effettuate si sono quindi definite le proprietà di rimozione e di efficienza dell'impianto pilota situato nella località 1, che hanno permesso di comprendere i punti di forza e le criticità della metodologia impiantistica scelta per la rimozione del cromo (VI).

Sulla base dei dati raccolti grazie agli studi appena citati, nel Capitolo 5 viene svolto il dimensionamento di un impianto a membrane di nanofiltrazione su scala reale per la rimozione del cromo, sfruttando il modello di membrana *NF270* della *Dow*.

4.1 Prove di filtrazione e rimozione del Cr(VI) in presenza di sali in soluzione (Test 1)

Generalmente, la presenza di sostanze disciolte nella soluzione alimentante un impianto a membrane, va ad influire in modo non trascurabile sulle caratteristiche d'efficienza di rimozione della membrana medesima. Questo perché, una certa sostanza o componente in soluzione può passare attraverso lo strato selettivo della membrana, oppure può essere trattenuto e bloccato. Nel primo caso il componente verrà a trovarsi nel permeato ed influenzerà la sua composizione chimica. Nel secondo, andrà invece ad accumularsi nel concentrato oppure a depositarsi sulla superficie della membrana, andando a produrre il processo di sporcamento “*fouling*” e quello di polarizzazione della concentrazione (spiegati nel Capitolo 2).

Vengono riportati i risultati ottenuti dallo svolgimento del Test 1 sulle membrane *NF270* ed *NF90* (andamento del flusso e variazione della rimozione di Cr(VI), a seconda della presenza e della concentrazione dei sali (CaCl_2 e NaCl) disciolti in acqua ultrapura contenente cromo esavalente).

Le soluzioni di CaCl_2 e NaCl sono state aggiunte in modo da variare la molarità dei sali nella soluzione alimentante.

I diversi valori di molarità (vedere paragrafo 3.7.1) sono stati scelti perché l' NaCl ha una forma chimica diversa rispetto al CaCl_2 e dunque, un comportamento diverso nei confronti della membrana in termini di resistenza al passaggio del flusso all'aumentare della concentrazione. I valori di molarità scelti quindi, permettono di avere la stessa forza ionica in soluzione per poter

comparare i risultati del test. La forza ionica indica la concentrazione di ioni diversi in soluzione.

Dal grafico in Figura 4.1 è possibile osservare la variazione del flusso di permeato attraverso le due membrane, al variare della forza ionica dei diversi sali nella soluzione di acqua ultrapura e cromo esavalente. Come si può osservare dal grafico, il flusso attraverso la membrana diminuisce all'aumentare delle concentrazioni di ioni disciolti in soluzione (aumento della resistenza al passaggio dell'acqua attraverso la membrana). I valori di flusso misurati con forza ionica vicino a zero, sono caratteristici della situazione iniziale della prova con soluzione in alimentato composta unicamente da acqua ultrapura e cromo esavalente (aggiunto come bicromato di potassio).

Per i campioni di membrana *NF270* si registrano in generale dei flussi molto più elevati rispetto a quelli misurati per i campioni di *NF90*, questo perché, come mostrato nel paragrafo 3.6 del Capitolo 3, le permeabilità (LMH/bar) delle due membrane sono molto diverse (più alta per i campioni di *NF270*).

Osservando la Figura 4.1, è possibile apprezzare che l'andamento caratterizzante l'abbassamento del flusso al variare della forza ionica, è simile per entrambe le membrane a seconda dei sali in soluzione. Il fenomeno che governa questo abbassamento quindi, deve essere comune per entrambe le tipologie di membrane e non dipendere dal tipo di sale. Dipende infatti dell'esclusione dimensionale, mentre l'effetto di Donnan, tipico della

membrana *NF270*, non influisce sulla variazione del flusso di permeato attraverso le membrane.

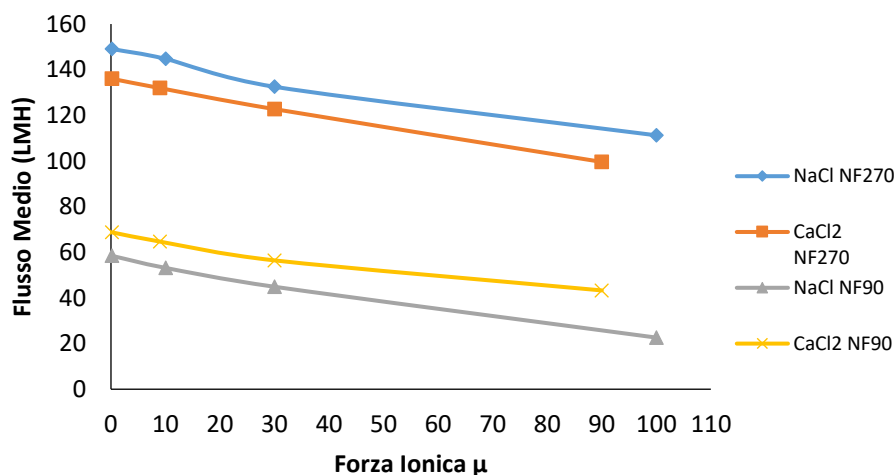


Figura 4.1: Andamento del flusso di permeato attraverso i campioni di membrana *NF270* e *NF90* al variare della forza ionica in soluzione alimentante. Ogni punto sul grafico è ottenuto dalla media dei valori di flusso misurati nel tempo. Il primo punto sul grafico (con forza ionica vicino a zero) equivale alla situazione iniziale con sola acqua ultrapura e cromo esavalente

Dal grafico in Figura 4.1 è possibile osservare inoltre che, con la tipologia di membrana *NF270*, abbassa di più il flusso di permeato il CaCl_2 rispetto al NaCl . Con l' NaCl infatti il flusso rimane sempre più alto rispetto alla situazione con CaCl_2 . L'azienda produttrice *Dow* afferma, tra le caratteristiche delle membrane *NF270*, che la sequenza di rimozione dei sali è la seguente: $\text{CaCl}_2 > \text{NaCl}$. Questo perché il cloruro di calcio risulta dimensionalmente più grande del cloruro di sodio, quindi è trattenuto maggiormente dalla membrana *NF270* [62]. Tutto questo porta ad una riduzione del flusso di permeato, con CaCl_2 , che va da un valore iniziale di quasi 136 LMH ad un valore di 100 LMH. Il flusso di permeato calcolato a

forze ioniche elevate, rimane comunque abbastanza alto e vicino al 75% del flusso calcolato inizialmente con solo cromo in soluzione.

Per quanto riguarda la membrana *NF90*, apporta una riduzione maggiore al flusso il sale NaCl (rispetto al CaCl_2), da un valore di quasi 60 LMH (con cromo solo) ad un valore finale di 23 LMH. Il flusso con NaCl a forza ionica = 100μ è solo il 39 % di quello calcolato con solo cromo. Mentre il flusso a forza ionica = 90 con CaCl_2 , è ancora il 63% di quello iniziale con solo cromo, valore abbastanza simile a quello trovato per la membrana *NF270* con il cloruro di calcio (75%). Questa grande riduzione, in presenza del cloruro di sodio (per le *NF90*), è dovuta all'elevata selettività della membrana e quindi alla sua capacità di trattenere l'NaCl. Il cloruro di sodio può dunque creare, un aumento della resistenza al passaggio del permeato attraverso la membrana.

In conclusione, con la membrana *NF270* si ottiene un abbassamento della produttività minore che con la *NF90*, anche se gli andamenti di riduzione del flusso di permeato sono simili.

In Figura 4.2 è riportata invece la percentuale di rimozione del Cr(VI) apportata dai campioni di membrana al variare della forza ionica in soluzione. Come è possibile osservare dal grafico, la variazione di rimozione di cromo esavalente (%) al variare della forza ionica in soluzione per la tipologia di membrana *NF270* è molto elevata, mentre per la *NF90* è un parametro quasi trascurabile. Questa differenza di comportamento tra le due membrane risiede nel fatto che, mentre la rimozione per le *NF90* avviene quasi esclusivamente per selettività dimensionale, per le *NF270* avviene anche per selettività di

carica. Il fatto di avere una selezione dimensionale, fa sì che la rimozione del cromo esavalente non sia legata all'effetto di Donnan sulla membrana.

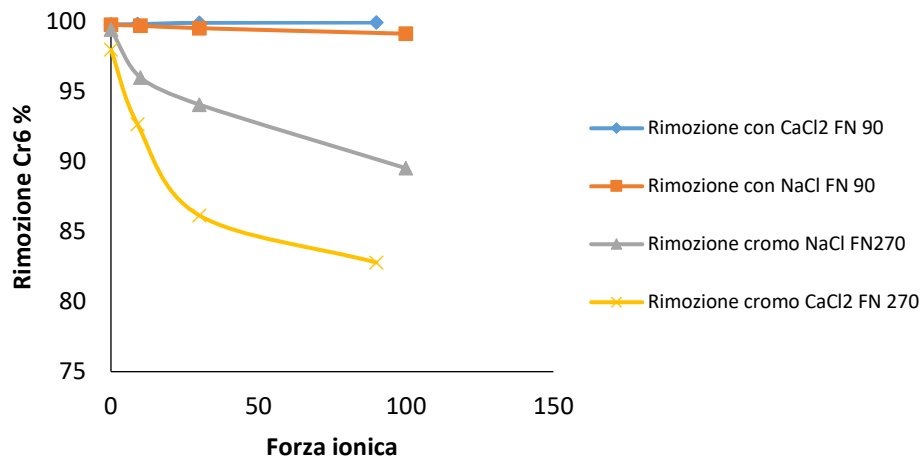


Figura 4.2: Percentuale di rimozione del cromo in funzione della forza ionica dovuta all'aggiunta dei sali in soluzione. I valori di rimozione sono stati misurati grazie ai campioni di permeato prelevati durante le prove di laboratorio.

La Figura 4.3, schematizza l'effetto di repulsione elettrostatica da parte di una membrana caricata negativamente in superficie (caso della NF270 e NF90).

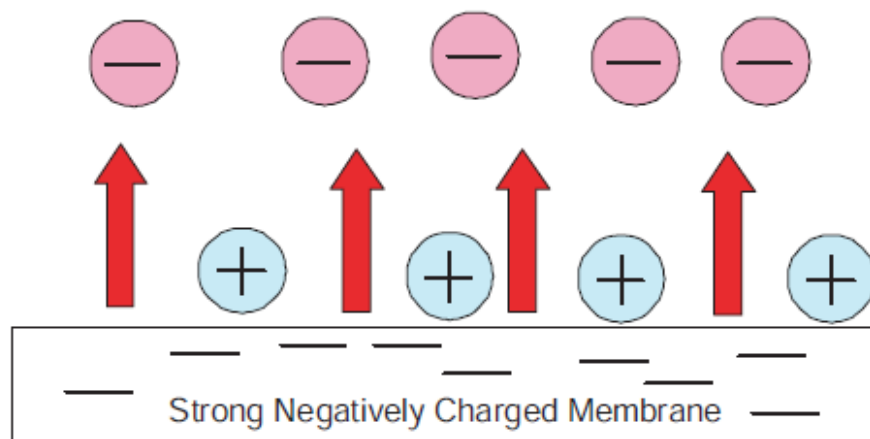


Figura 4.3: Rappresentazione dell'effetto Donnan, causato dalla repulsione degli ioni negativi e l'attrazione degli ioni positivi [62]

Quindi, come nel caso rappresentato in Figura 4.3, se una membrana è caricata negativamente, i cationi possono attraversare la stessa. Mentre gli anioni in soluzione vengono respinti. Maggiore è la carica degli anioni, maggiore sarà la loro rimozione.

Se si osserva la Figura 4.4, si nota che se si aumenta la concentrazione di altri sali disciolti nella soluzione alimentante (come NaCl e CaCl₂), aumentano gli ioni positivi vicino alla membrana (si crea una barriera “positiva” che scherma la carica superficiale della membrana, dovuta all’effetto della polarizzazione della concentrazione). Questo provoca quindi una diminuzione dell’effetto Donnan.

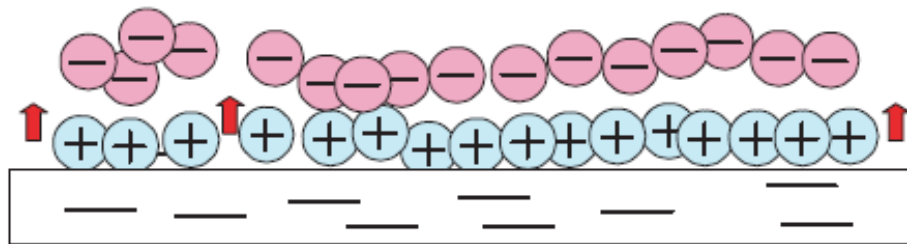


Figura 4.4: Effetto barriera delle cariche positive sulla superficie della membrana [62]

Nel caso del Ca²⁺, che ha una carica positiva superiore a quella dell’Na⁺, la carica superficiale negativa della membrana viene inibita molto, provocando una riduzione dell’effetto Donnan.

Il cromo esavalente disciolto in soluzione alimentante, al pH della prova di filtrazione (7,6) è presente come anione bivalente CrO₄²⁻. Dunque, come anione, riesce a passare più liberamente attraverso la membrana quando il potenziale di Donnan viene ridotto dalla presenza di ioni positivi (Ca²⁺ o Na⁺ in soluzione).

Tutto questo vale, come già detto, per la tipologia di membrana *NF270* perché la rimozione è affidata prevalentemente alla sua carica superficiale (escusione per densità di carica).

Mentre per la tipologia *NF90*, il fenomeno che domina nella rimozione è quello per esclusione dimensionale apportato dallo strato denso della superficie della membrana. Questo fa sì che l'effetto Donnan e la sua inibizione per la presenza di ioni positivi in soluzione, non vada ad influire sulla rimozione del cromo esavalente.

4.2 Risultati prove di filtrazione e rimozione del Cr(VI) al variare del pH (Test 2)

Le prove condotte, hanno riguardato lo studio del comportamento di rimozione di campioni di membrane *NF270* ed *NF90* al variare del pH della soluzione in alimentazione all'impianto di laboratorio. Questo studio è stato svolto perché la rimozione dei metalli per mezzo di membrane a nanofiltrazione, varia al variare del pH.

Per esempio con le membrane *NF270*, si è visto che una diminuzione del pH aumenta la rimozione del cadmio e del manganese [12]. Invece, il cromo esavalente, al diminuire del pH tende a passare maggiormente attraverso la membrana.

Per capire in modo corretto questo fenomeno di variazione di efficacia di rimozione di una membrana al variare del pH, è fondamentale conoscere la

speciazione del metallo che si vuole rimuovere, la carica superficiale della membrana stessa e il suo punto isoelettrico IEP.

Nella Figura 4.5 sono riportati i risultati di rimozione del cromo esavalente per le due membrane analizzate, in funzione del pH, ottenuti dal Test 2. Dal grafico si può osservare come l'efficacia di rimozione per entrambe le membrane, diminuisca bruscamente con il diminuire del pH (come era stato già osservato per il cromo esavalente con membrane *NF270*).

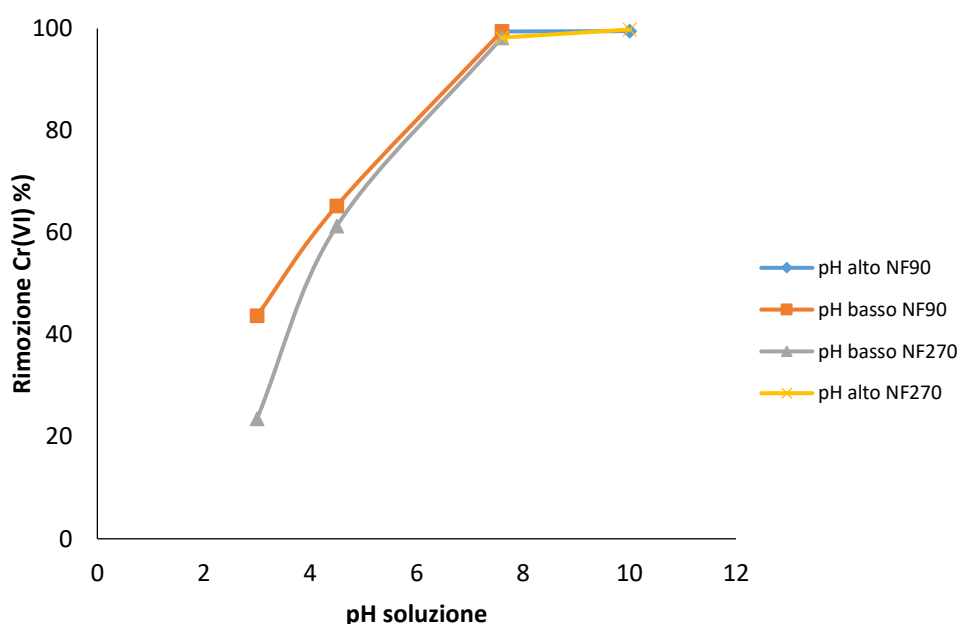


Figura 4.5: Variazione della percentuale di rimozione del cromo esavalente in funzione del pH

Quindi, la spiegazione del comportamento di rimozione apportata da una membrana a nanofiltrazione, deriva dalla speciazione in soluzione del metallo e dalla carica superficiale della membrana stessa. Il cromo esavalente, a pH acidi si trova sottoforma di anione monovalente HCrO_4^- (specie predominante). Le tipologie di membrane *NF270* ed *NF90*, essendo caratterizzate entrambe da un layer superficiale di poliammide attivo (caricato negativamente), variano la loro carica superficiale nel loro punto isoelettrico

IEP (tra pH 3,5 e 4). Con pH maggiori del IEP, le membrane attuano una forte rimozione su composti anionici come il cromo esavalente, per pH minori invece il passaggio di anioni è agevolato. Questo perché al diminuire del pH in soluzione, le cariche negative COO^- presenti sulla superficie delle due membrane (in poliammide) diminuiscono progressivamente, passando da una situazione di negatività, ad una di neutralità e per finire ad una di positività. Il punto in cui avviene questo passaggio “graduale”, da una distribuzione negativa ad una positiva sulla membrana, è proprio il punto isoelettrico IEP. Gli anioni HCrO_4^- del cromo esavalente, che si formano in situazioni di acidità, vengono trattenuti dallo strato di poliammide sempre meno al diminuire del pH e delle cariche negative sulla superficie delle membrane.

Per la membrana *NF270*, dove la rimozione è attribuita alla densità di carica superficiale, questo fenomeno di riduzione di rimozione è più marcato rispetto alle membrane *NF90*, dove prevale la rimozione per esclusione dimensionale.

Al diminuire del pH, la struttura della membrana *NF270* si idrolizza, provocando un allargamento delle catene polimeriche, favorendo così il passaggio del cromo attraverso la membrana. Tutto questo provoca una diminuzione della rimozione di cromo da parte della membrana *NF270* molto importante (dal 99% al 23%).

4.3 Risultati prove di filtrazione e rimozione del Cr(VI) dopo bagno delle membrane con ossidanti (Test 3)

Vengono ora commentati i risultati ottenuti dalle prove effettuate su campioni di membrana *NF270* ed *NF90*, dopo una loro immersione in bagni con agenti ossidanti. Queste prove servono per studiare e simulare in laboratorio, con un processo accelerato, quello che avverrebbe sui moduli di membrane, quando un impianto di filtrazione è posto a valle del trattamento di disinfezione di un processo di potabilizzazione dell'acqua. Le membrane *NF270* ed *NF90* sono caratterizzate da uno strato di poliammide che opera la rimozione degli ioni di cromo. Questo strato però è soggetto ad una degradazione se a contatto con sostanze ossidanti. La degradazione del layer di poliammide attiva porta, a rigor di logica, ad una diminuzione della rimozione di cromo esavalente dall'acqua trattata e ad un aumento della permeabilità della membrana. La degradazione porta anche ad una riduzione della vita utile delle membrane.

È utile citare anche un'altra membrana, testata in alcuni studi al Politecnico di Torino mediante il medesimo impianto di laboratorio. Si tratta della membrana *HYDRACoRe70pHT* fornita dall'azienda *Hydranautics* (chiamata anche *Hydra70*) [63], che è stata analizzata attraverso le stesse prove con agenti ossidanti (Test 3) effettuate sulle membrane *NF270* ed *NF90*.

La membrana *Hydra70* “*thin-film-composite*” è caratterizzata da uno strato selettivo di polietereolfone solfonato appoggiato su un supporto in

polisolfone. Grazie al suo strato attivo selettivo più resistente agli agenti ossidanti rispetto a quello in poliammide delle membrane *NF270* e *NF90*, la membrana *Hydra70* è molto meno soggetta a degradazione e a deterioramento. In Tabella 4.1 vengono elencate le caratteristiche principali della tipologia di membrana *Hydra70*.

Hydra70	
Materiale layer attivo	Sulfonated Polyethersulfone
Permeabilità misurata all'acqua (LMH/bar)	4
Rimozione di MgSO_4 (%)	80.9

Tabella 4.1: Proprietà definite da prove di laboratorio della membrana *Hydra70*

È rappresentata ora la permeabilità dei campioni di membrana *NF270* e *NF90* degradati rispetto a quella dei campioni intatti e, la variazione della rimozione del cromo esavalente.

Dai grafici in Figura 4.6 è possibile osservare come varia la permeabilità (LMH/bar) per le diverse tipologie di membrane testate in laboratorio attraverso la prova con bagno in agenti ossidanti.

Le prestazioni (permeabilità) delle membrane *NF90* *NF270* sono cambiate notevolmente durante il trattamento con agenti ossidanti. Come è possibile notare in Figura 4.6, un aumento di permeabilità di 1,5 volte è stato osservato nel caso dei campioni di membrana soggetti a degradazione da parte del solo Cr(VI) concentrato. Il bagno con solo NaOCl concentrato produce in entrambe le tipologie un aumento di permeabilità, pari a 1,3 volte per le *NF270* e 1,1 per le *NF90*. L'effetto dato dalla combinazione di Cr(VI) e NaOCl è differente a seconda della tipologia di membrana; per l'*NF270*

produce un aumento di permeabilità pari a 1,25 volte, mentre per l'*NF90* produce un lievissimo abbassamento della permeabilità.

Per l'*NF270* risultano dunque maggiori le variazioni di permeabilità rispetto alla *NF90*. Questo perché lo strato di poliammide sui campioni di *NF90* è più denso e quindi la degradazione risulta più lenta e difficile. Eccezione fa il caso con il Cr(VI), dove si ha un aumento di permeabilità in tutti e due i casi pari a 1,5 volte. Questo è imputabile alla forte aggressione del cromo esavalente.

Dalla Figura 4.6 si può anche vedere come la permeabilità della membrana *Hydra70* rimanga sempre più o meno la stessa, nonostante i bagni con agenti ossidanti. Questo porta alla conclusione che il polisulfone sulfonato, come già sperimentato in letteratura, risulta non soggetto a degradazione da parte di agenti ossidanti.

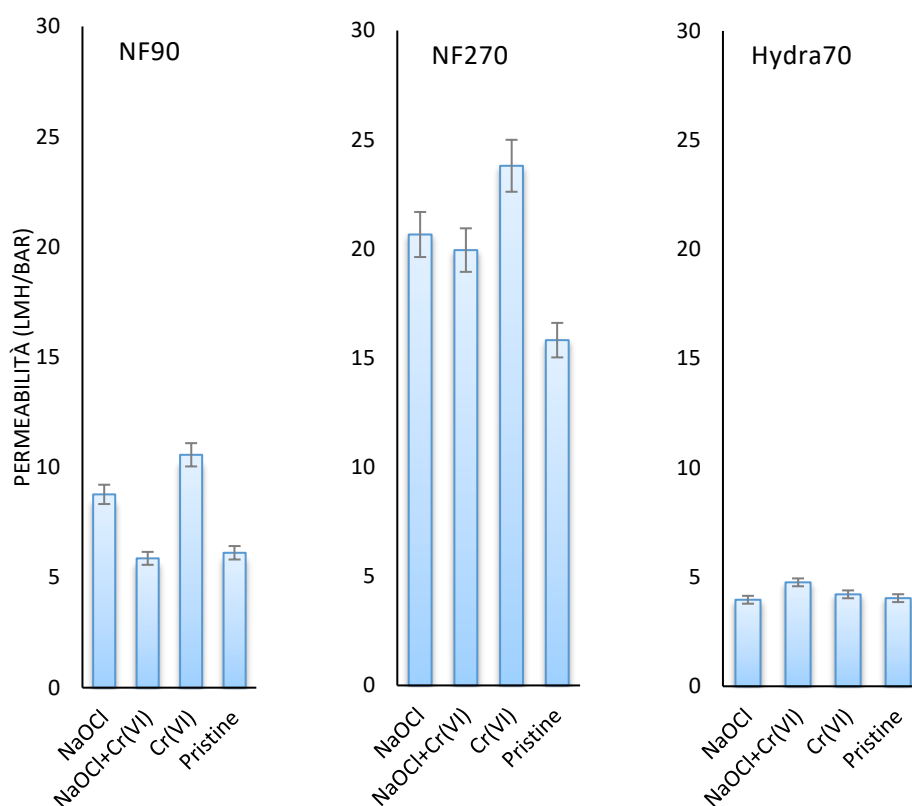


Figura 4.6: Variazione della permeabilità in LMH/bar per le membrane prese in esame. Le prove a cui sono state sottoposte sono state svolte nel medesimo modo e hanno dato i risultati riportati in figura. Il valore "pristine" indica la membrana non soggetta a degradazione mentre gli altri 3 valori indicano i diversi bagni a cui sono stati sottoposti i campioni di membrane

L'aumento della permeabilità (con NaOCl) per la tipologia *NF270* ed *NF90* può essere ascrivito alla degradazione ossidativa della poliammide, che provoca un danno irreversibile alla matrice polimerica con perdita d'integrità della membrana stessa, cosa che si manifesta con un aumento del passaggio dell'acqua. Diversi studi hanno esaminato il meccanismo di attacco del cloro sulla poliammide ed è stato suggerito il cosiddetto "*Orton Rearrangement*" [50] [63]. Questo, innesca cambiamenti conformazionali nel polimero; il

quale diventa meno rigido e spazi vuoti si aprono provocando una diminuzione delle performances della membrana [64].

Il danno alla poliammide da cromo esavalente (su entrambe le membrane), con aumento della permeabilità, invece non è stato definito. Tuttavia, alcuni studi hanno evidenziato il ruolo degli ioni di metalli di transizione nella catalizzazione dei processi di degradazione dei polimeri [63] [65]. Quindi i metalli favoriscono la degradazione della poliammide.

Alla fine delle prove di permeabilità (usando acqua ultrapura), è stata aggiunta la soluzione di dicromato di potassio raggiungendo la concentrazione di 5mg/l di Cr(VI) in soluzione per vedere come cambiava la rimozione apportata dai campioni di membrana soggetti a degradazione. La Figura 4.7 riporta i risultati ottenuti da questi campionamenti di permeato in uscita dall'impianto di laboratorio. È possibile osservare che per le *NF270* si è verificata una diminuzione del 10% della rimozione del cromo esavalente (> 90%) dopo il bagno con Cr(VI) concentrato, comportamento in linea con la perdita di selettività dovuta alla degradazione della poliammide. La membrana *NF90* riporta una rimozione sempre molto alta (> 99%) anche dopo i bagni con ossidanti. Questo perché lo strato di poliammide è più denso, quindi più difficile da degradare e perché, essendo comunque più selettiva della *NF270*, riesce a rimuovere meglio il cromo disciolto nonostante una sua parziale degradazione. Anche l'*Hydra70* non mostra alcun cambiamento significativo nella selettività al cromo (> 97%) dopo l'esposizione ad agenti ossidanti. Questo risultato conferma che il polisulfone solfonato ha una migliore stabilità chimica rispetto alla poliammide perché la sua catena

principale non contiene il gruppo amide sensibile al cloro e soggetto al fenomeno di “Orton Rearrangement”.

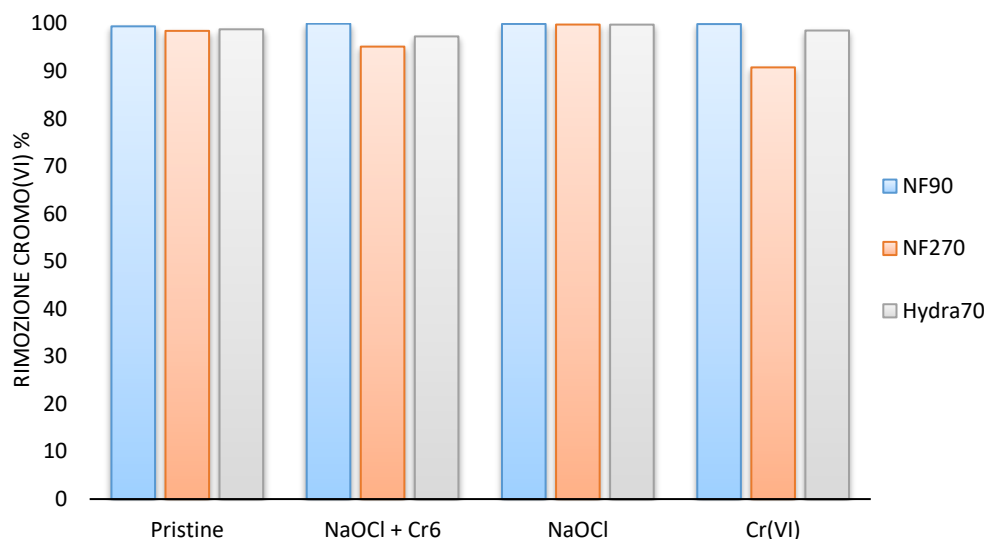


Figura 4.7: Variazione di rimozione del cromo esavalente apportata dai campioni di membrana dopo immersione in bagni con ossidanti. I valori sono stati ricavati effettuando dei campionamenti sul permeato in uscita dall'impianto di laboratorio

4.4 Risultati della prova di filtrazione con l'acqua delle località prese in esame

La seguente prova ha permesso di definire le performances di filtrazione, che si avrebbero in situ, tramite prove di laboratorio sulle membrane *NF270* e *NF90* utilizzando acqua proveniente dalle due località diverse (Tabella 4.2).

Località 1 (TO)	Luogo delle prove in situ sulle membrane NF270 e NF90
Località 2 (TO)	Sostituzione dell'impianto di rimozione (mediante resine) del Cr(VI) dall'acqua potabile con le membrane NF270

Tabella 4.2: Località che hanno interessato lo svolgimento della Tesi

In Tabella 4.3 vengono rappresentato i risultati ottenuti dalla prova di filtrazione e dalle analisi sui campioni di permeato prelevati durante la prova.

Come è possibile osservare, la membrana NF270 è caratterizzata da un flusso molto più alto nella località 2 rispetto a quello che mostra quando viene testata sull'acqua della località 1. Per spiegare questo comportamento è utile osservare le tabelle al paragrafo 3.7.4 del Capitolo 3, dove vengono elencate tutte le caratteristiche chimiche delle due acque analizzate. Il sito della località 1 presenta una durezza ($^{\circ}\text{F}$), una concentrazione di bicarbonati (mg/L di HCO_3 ed una conducibilità elettrica specifica ($\mu\text{S/cm}$) molto elevate e ben più alte rispetto a quelle misurate per l'acqua della località 2.

Per durezza dell'acqua si intende il valore che esprime il contenuto totale di ioni di calcio e magnesio (provenienti dalla presenza di sali solubili nell'acqua) oltre che di eventuali metalli pesanti presenti nell'acqua. Mentre la conduttività dell'acqua aumenta con le specie ioniche in soluzione.

Tutti questi parametri indicano che, l'acqua della località 1, è molto più ricca di sostanze disciolte ed in sospensione che possono andare a precipitare sul campione di membrana analizzato e creare dunque sporco "fouling". Questo porta ad avere un flusso di permeato (LMH), attraverso la

membrana *NF270*, minore quando si testa l'acqua della località 1 rispetto a quando si analizza quella proveniente dalla località 2.

Anche la rimozione di Cr(VI) è minore, sempre con i campioni di membrana *NF270*, quando si tratta l'acqua della località 1. Questo è dovuto sempre all'elevata durezza, concentrazione di bicarbonati e conducibilità elettrica specifica misurate. Le sostanze disciolte possono portare alla formazione della concentrazione di polarizzazione (vedere Capitolo 2), con il conseguente abbassamento del fenomeno di Donnan a causa del loro effetto di schermo nei confronti delle cariche negative sulla superficie della membrana. Come è stato visto nel paragrafo 4.1 per le membrane *NF270*, dove l'esclusione per densità di carica è fondamentale, la riduzione dell'effetto di Donnan provoca un aumento importante del passaggio degli ioni di cromo che si trovano in soluzione.

	Flux (LMH)	Cr rejection (%)
NF270 – Località 1	41.48	77.7
NF270 – Località 2	80.17	95.7
NF90 – Località 1	46.47	98.70

Tabella 4.3: Valori di flusso di permeato e rimozione del cromo esavalente attraverso le diverse membrane a seconda dell'acqua usata nella prova

Per i campioni di membrana *NF90* invece, la rimozione di Cr(VI) nella località 1 (caratterizzata da alti valori di conducibilità, ecc...) rimane sempre elevata. Questo perché la suddetta tipologia di membrana sfrutta, per rimuovere il cromo in soluzione, principalmente l'esclusione di tipo dimensionale e non per densità di carica.

Il flusso (LMH) della *NF90* è pressochè lo stesso di quello misurato, nella località 1, per la *NF270*. Anche per i campioni di *NF90* quindi l'elevato numero di sostanze disciolte, provoca sporcamento "fouling" sulla membrana, con conseguente basso valore del flusso di permeato prodotto.

4.5 Risultati ottenuti dall'impianto pilota situato nella località 1

Le prove di laboratorio, come già detto, sono state affiancate a delle analisi in situ svolte in un paese della provincia di Torino (citato nel seguente elaborato di Tesi come località 1).

Questi studi sono stati condotti grazie ad un impianto pilota, con moduli di membrana *NF270* e *NF90*, con l'obiettivo di verificare che il nuovo limite di concentrazione di cromo esavalente di 10 µg/l venisse rispettato utilizzando la tecnologia a nanofiltrazione.

Inoltre, il procedimento di suddivisione del periodo di funzionamento in due intervalli, senza e con lavaggi chimici, è stato sviluppato perché è interessante capire l'effetto e l'efficacia dei lavaggi chimici (svolti manualmente nell'impianto pilota) sui moduli testati. Vedere paragrafo 3.1, dove viene indicata la sequenza temporale di questi due periodi per entrambe le tipologie di membrane.

Vengono rappresentati ora i risultati ottenuti dalle misurazioni fatte nel tempo (due volte a settimana) presso l'impianto pilota del flusso di permeato, della rimozione di Cr(VI) e della concentrazione di Cr(VI), nel primo periodo

di funzionamento (ovvero quello senza i lavaggi chimici). Il primo periodo di funzionamento dura, per entrambe le membrane, 43 giorni.

Nella Figura 4.8 sono rappresentati gli andamenti del flusso di permeato, per le membrane *NF270* e *NF90*, nel primo intervallo di tempo di funzionamento. Il flusso di permeato con le *NF270*, in un periodo di 43 giorni, diminuisce da un valore di 480 l/h ad un valore di 400 l/h. Per i moduli di *NF90* invece, in un periodo di 43 giorni, diminuisce da 480 l/h a 385 l/h. Questo suggerisce un maggiore sporcamento della *NF90* rispetto alla *NF270*, come previsto. La *NF90* infatti risulta più selettiva rispetto alla *NF270* e conseguentemente più soggetta a fouling. In entrambi i casi si può affermare che, l'elevata durezza dell'acqua e l'elevata concentrazione di bicarbonati, siano due parametri fondamentali che influenzano pesantemente la produttività di entrambe le membrane.

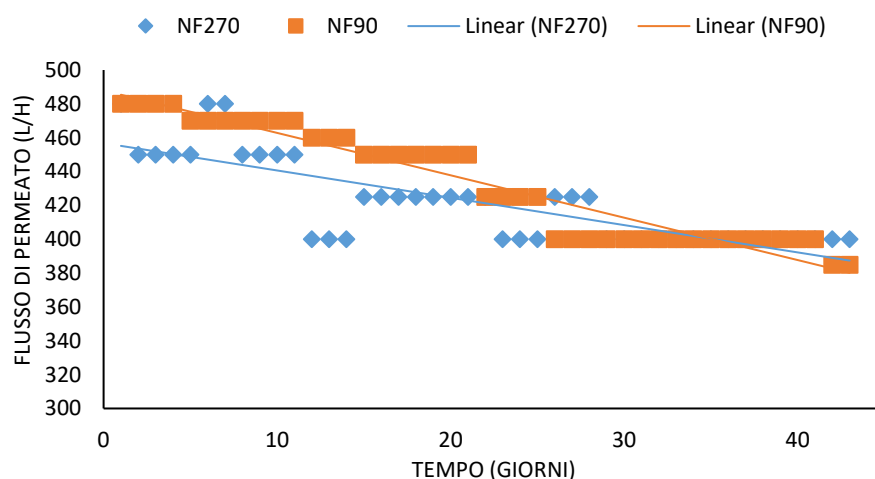


Figura 4.8: Variazione nel tempo del flusso di permeato per le membrane nel primo intervallo di tempo (senza lavaggi chimici)

Per maggiore chiarezza è stato calcolato il rapporto, dei flussi di permeato misurati nel tempo, rispetto a quello iniziale in uscita dall'impianto (pari a

480 l/h per entrambe le tipologie di moduli) così da ottenere la riduzione percentuale del flusso di permeato. Come è rappresentato nella Figura 4.9, con i moduli *NF270*, nell'arco di 43 giorni si osserva una riduzione del 17%. Invece con i moduli di *NF90*, nello stesso intervallo di tempo, si arriva ad una riduzione del 21%.

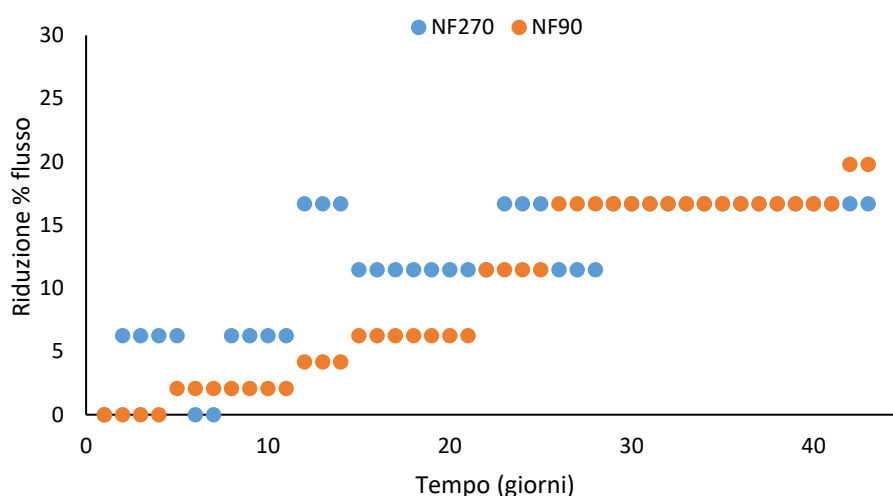


Figura 4.9: Riduzione % nel tempo del flusso di permeato, nel primo intervallo di tempo (senza pulizia chimica), per entrambi i moduli di membrana *NF270* ed *NF90*

Vengono ora mostrati i risultati ottenuti dalle analisi, sulle concentrazioni di cromo esavalente, effettuate (nel primo periodo) sui campioni di permeato in uscita dall'impianto pilota con entrambe le tipologie di membrane. In Figura 4.10 sono rappresentate le concentrazioni residue misurate di Cr(VI). È possibile notare che per la tipologia di membrana *NF270*, l'aumento nel tempo di cromo residuo nel permeato è abbastanza elevato. Si parte da un valore intorno ai 2 µg/l per raggiungere valori molto vicini ai 7 µg/l. È importante considerare che il limite di concentrazione massimo in l'acqua potabile è 10 µg/l. Questo incremento potrebbe essere imputato all'elevata

durezza dell'acqua. Per cui gli ioni calcio e magnesio schermano la superficie attiva negativa della membrana, impedendo così il rigetto degli ioni del cromo esavalente.

L'ipotesi della diminuzione dell'effetto di Donnan, come causa dell'abbassamento della rimozione per le membrane *NF270*, sembra ancora più plausibile osservando sempre la Figura 4.10. Per la tipologia di membrana *NF90*, la concentrazione del cromo esavalente nel permeato (nel tempo) rimane pressochè sempre la stessa e molto bassa. Infatti la separazione del cromo avviene quasi prettamente per esclusione dimensionale e non per densità di carica (fenomeno fondamentale invece per le *NF270*). Quindi l'effetto di schermamento, delle cariche negative superficiali, influisce molto di più le membrane *NF270* rispetto le *NF90*. La rimozione di cromo esavalente apportata dalle *NF90* è comunque molto soddisfacente, la concentrazione residua misurata nei campioni di permeato è di un ordine di grandezza inferiore al limite di legge di 10 µg/l.

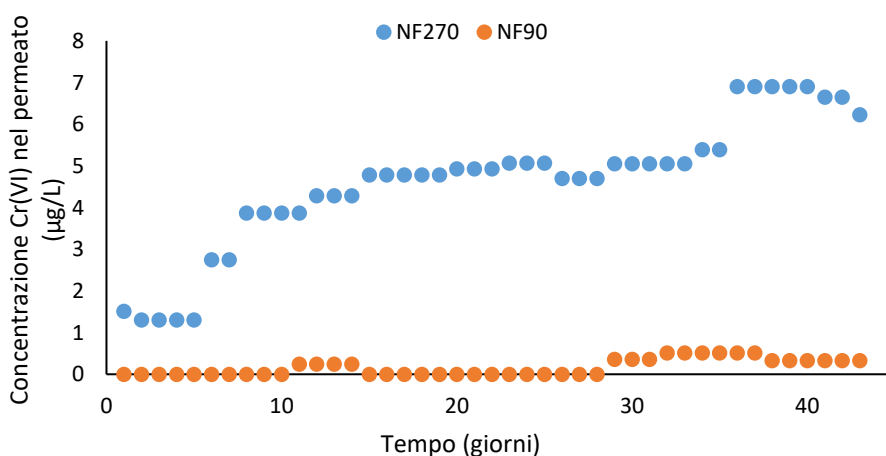


Figura 4.10: Variazione nel tempo della concentrazione residua di *Cr(VI)* nel permeato per entrambi i moduli di membrana *NF270* ed *NF90*

Nel grafico in Figura 4.11 sono indicate le variazioni di rimozione percentuale di cromo esavalente nel tempo per le due membrane (non soggette a lavaggi chimici). Per ricavare questi dati sono stati rapportati i valori di cromo residuo nei campioni di permeato con le concentrazioni di cromo misurate nei campioni di alimentato al sistema (che sono in media simili a 22 µg/l, come riportato nella Tabella 3.10 al paragrafo 3.7.4). Dai seguenti grafici è possibile vedere che per le *NF270*, la rimozione dopo 43 giorni di utilizzo scende da una rimozione del 93% fino ad un valore di 72%. Mentre per le *NF90* rimanga sempre superiore al 98%. Questa elevata rimozione delle membrane *NF90* è giustificata dal fatto che sono molto più selettive delle *NF270* e, come già detto, non risentono molto della riduzione dell'effetto di Donnan.

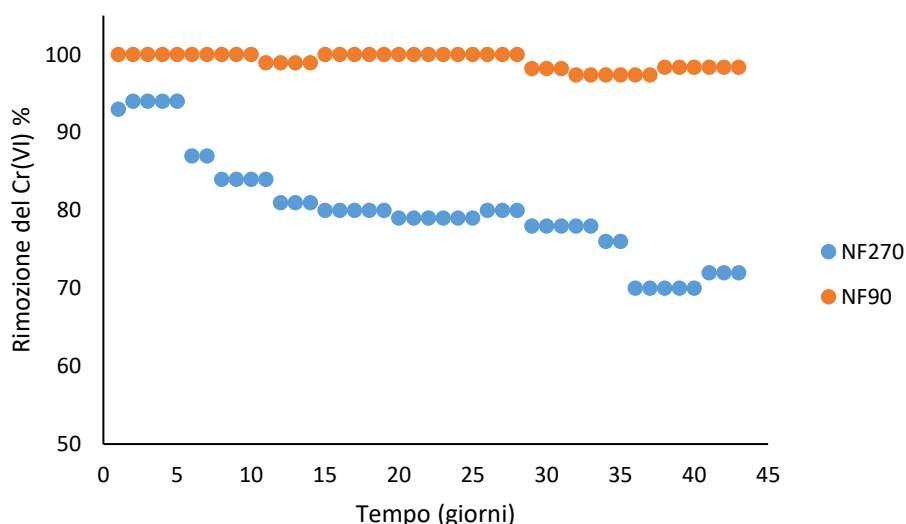


Figura 4.11: Rimozione nel tempo del Cr(VI) per entrambi i moduli di membrana NF270 ed NF90

Vengono rappresentati ora i risultati ottenuti dalle misurazioni fatte nel tempo (due volte a settimana), presso l'impianto pilota, del flusso di

permeato, della rimozione di Cr(VI) e della concentrazione di Cr(VI), nel secondo periodo di funzionamento (ovvero quello con i lavaggi chimici).

In Figura 4.12 vengono rappresentati gli andamenti del flusso di permeato nel tempo, per le membrane *NF270* e *NF90*. Il flusso di permeato con le *NF270*, in 80 giorni, diminuisce da un valore di 425 l/h ad un valore di 300 l/h. Per i moduli di *NF90* invece, in 43 giorni, diminuisce da 450 l/h a 300 l/h. Si vede dal grafico che, le membrane *NF90*, subiscono una veloce riduzione del flusso di permeato, raggiungendo un flusso di 300 l/h nella metà del tempo rispetto le *NF270*.

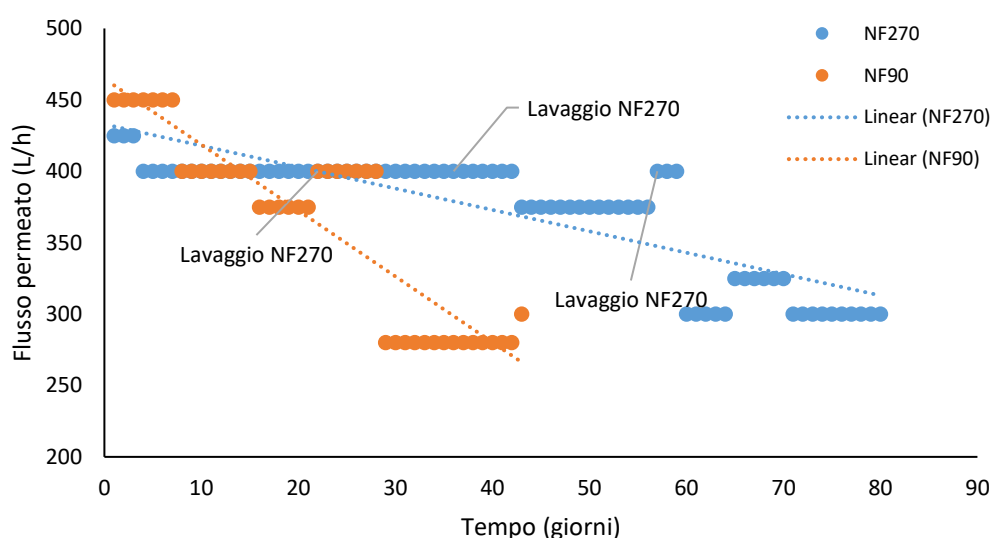


Figura 4.12: Variazione del flusso di permeato nel tempo (con lavaggi) per entrambe le membrane *NF270* ed *NF90*. Nel grafico sono indicati i vari lavaggi effettuati sulle membrane *NF270*. Sulle *NF90* invece non sono stati fatti ulteriori lavaggi eccetto l'unico, effettuato all'inizio del relativo intervallo di misurazioni "con lavaggi"

Anche nel caso del periodo con lavaggi chimici, è stata calcolata la riduzione percentuale del flusso di permeato nel tempo.

In Figura 4.13 si vede che, con i moduli *NF270* nell'arco di 80 giorni, si osserva una riduzione del 30%. È importante però notare che, la riduzione percentuale del flusso, aumenta in modo significativo solo dopo l'ultimo lavaggio effettuato sulle membrane *NF270*, mentre rimane abbastanza stabile (intorno al 10%) fino a quest'ultimo lavaggio. Dunque dopo un buon numero di misurazioni, in cui la riduzione di flusso rimane costante, solo in seguito all'ultimo lavaggio si è verificato un suo brusco aumento. Questo potrebbe essere sintomo di qualche passaggio sbagliato effettuato sulle membrane durante il lavaggio in questione che, oltre a non aver rimosso il materiale che creava sporco sui moduli, ha intaccato l'efficienza degli stessi. Infatti a differenza dei primi due lavaggi, dove i moduli di membrana venivano immersi nella soluzione detergente per un'ora, per quest'ultimo le membrane sono state esposte alla soda e al tensioattivo per un'intera giornata. L'aumento di esposizione con il detergente è stato deciso perché, come si può vedere dalla Figura 4.13, dopo i primi due lavaggi non si è verificato un miglioramento delle condizioni operative, ovvero un abbassamento della riduzione %. Questo aumento di esposizione alla soluzione detergente ha dunque probabilmente causato, invece di un abbassamento, un ulteriore aumento della riduzione di flusso.

Invece con i moduli di *NF90* in 43 giorni, si arriva ad una riduzione del flusso quasi del 40% rispetto a quello iniziale (misurato subito dopo il primo lavaggio). Bisogna ricordare che per le membrane *NF90*, senza lavaggi chimici, nell'arco di 43 si arrivava ad una riduzione molto più bassa del flusso di permeato (21%). Questo porta dunque alla conclusione che, per le

membrane *NF90*, la pulizia chimica manuale abbia peggiorato le proprietà dell'impianto.

Quindi con i lavaggi chimici, in entrambi i casi di membrane, non solo non si è rimosso il *fouling* accumulato sui moduli, ma si è anche verificato un peggioramento della produzione di permeato rispetto alla situazione senza pulizia chimica manuale.

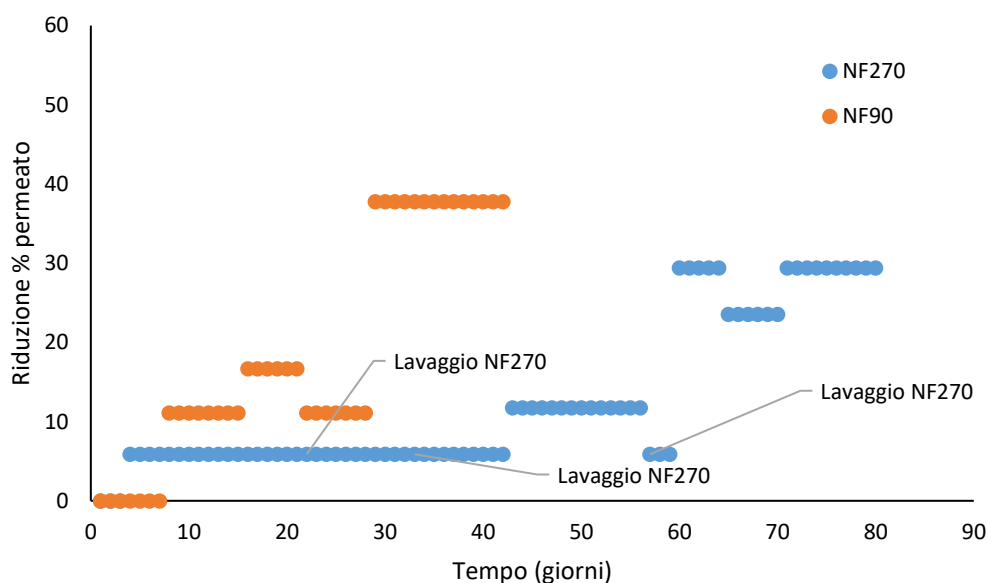


Figura 4.13: Riduzione % del flusso di permeato nel tempo

Come è possibile osservare dalla Figura 4.14 e 4.15 i lavaggi chimici manuali, oltre a non aver apportato nessun miglioramento/recupero delle performances di flusso di permeato, non hanno migliorato il valore di concentrazione residuo di Cr(VI) e la sua rimozione percentuale.

In Figura 4.14 è mostrato come, nonostante i lavaggi chimici, alla fine del periodo di misurazioni si arriva ad un valore di concentrazione residua di Cr(VI) nel permeato per le *NF270*, prossimo al limite massimo di 10µg/L. Ne consegue dunque che, i lavaggi chimici manuali non hanno rimosso dalla

superficie delle membrane le cariche positive che, accumulandosi, schermano la carica negativa della membrana, utile a rimuovere il cromo esavalente in soluzione (riduzione effetto Donnan).

Anche la rimozione percentuale di Cr(VI), in Figura 4.15, diminuisce in modo significativo per le NF270, fino ad arrivare a valori prossimi al 50%.

Dai grafici 4.14 e 4.15 si vede che le membrane NF90, seppur non beneficiando del lavaggio chimico, riescono a garantire rimozioni e concentrazioni di Cr(VI) sempre soddisfacenti (seppur lievemente peggiorate rispetto alla situazione senza lavaggio) grazie alla loro alta selettività e bassa dipendenza dalla diminuzione dell'effetto Donnan. Infatti la concentrazione di Cr(VI) nel permeato, alla fine delle misurazioni, è comunque solo 1,21 $\mu\text{g/L}$ (0,63 $\mu\text{g/L}$ senza lavaggio), mentre la rimozione arriva fino al 93% (97% senza lavaggio).

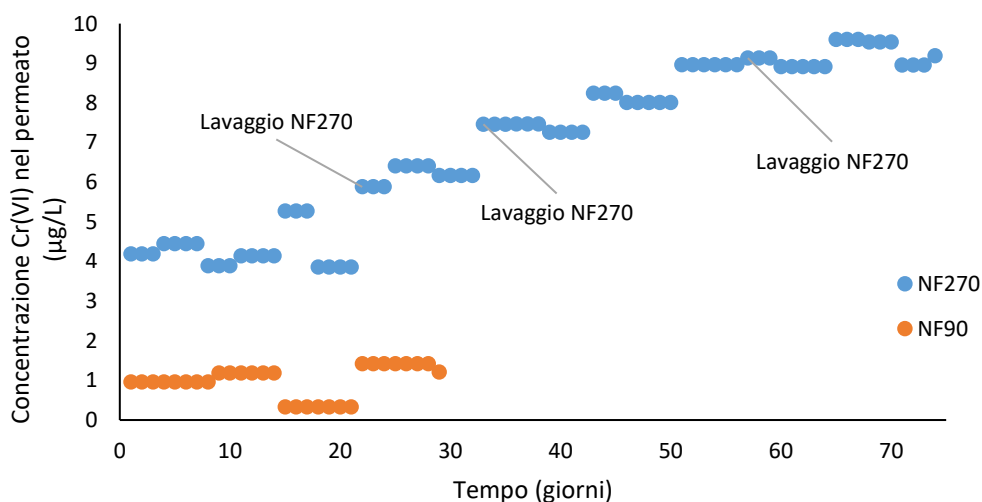


Figura 4.14: Variazione nel tempo della concentrazione nel permeato con entrambe le membrane NF270 ed NF90

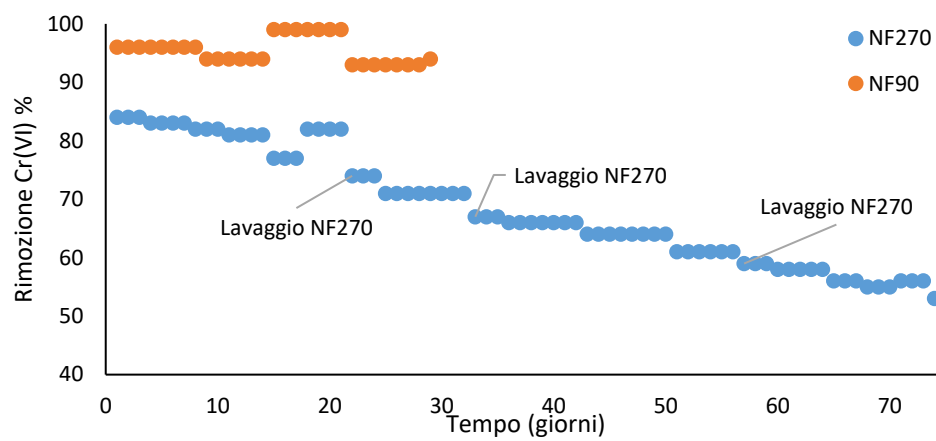


Figura 4.15: Rimozione % del Cr(VI) nel tempo con entrambe le membrane NF270 ed NF90

Capitolo 5

Dimensionamento dell'impianto a membrane a NF

La località (località 2) scelta come sede per ospitare il nuovo impianto di filtrazione dell'acqua potabile per la rimozione del cromo esavalente, tramite la tecnologia a membrane a nanofiltrazione, è un comune piemontese di 488 abitanti situato nella città metropolitana di Torino. In questa località (località 2), attualmente è presente un impianto a resine a scambio ionico che rimuove il Cr(VI) dall'acqua, prima che venga distribuita agli utenti tramite la rete idrica locale. La necessità di trattare l'acqua prima della distribuzione nasce dal fatto che, come anticipato nei capitoli precedenti, si deve rispettare il nuovo limite di legge per la concentrazione massima di cromo esavalente disciolto nell'acqua potabile (10 µg/l).

L'obiettivo del seguente capitolo è quello di spiegare ed enunciare le metodologie e le procedure seguite, per dimensionare questo nuovo impianto a membrane, che possa sostituire quello a resine presente attualmente.

Saranno anche enunciate alcune informazioni utili riguardanti l'acqua potabile della località 2, interessata da tale studio, da cui dipende la scelta della tipologia di membrana a nanofiltrazione da utilizzare nel nuovo impianto. Il capitolo contiene anche alcune nozioni sullo schema di funzionamento dell'attuale impianto di trattamento (resine a scambio ionico).

5.1 Caratterizzazione dell'acqua potabile locale

Nell'impianto di trattamento con resine a scambio ionico, situato nella località 2, sono stati svolti diversi campionamenti per osservare e controllare l'efficacia di rimozione del cromo esavalente dall'acqua trattata. Queste analisi sono state effettuate nel punto di alimentazione e di uscita dall'impianto ma anche presso zone di approvvigionamento, come le fontane pubbliche, per poter osservare che i limiti di legge di concentrazione del cromo (VI) fossero rispettati.

Per poter realizzare il dimensionamento dell'impianto a membrane è necessario però osservare, come anticipato nel paragrafo precedente, come si presenta l'acqua potabile prima che venga trattata dalle resine; è basandosi su queste caratteristiche che viene scelta la tipologia di membrana adatta. Con i dati forniti dai diversi campionamenti, è stata realizzata la Tabella 5.1, che contiene le principali specie chimiche presenti nell'acqua sotterranea della località 2.

Media cromo VI (µg/l) "limite di legge pari a 10 µg/l"	Residuo fisso a 180° (mg/l) "valore massimo consigliato pari a 1500 mg/l"	Durezza (°F) "valore massimo consigliato pari a 50 °F"	Calcio (mg/l)	Magnesio (mg/l)	Cloruri (mg/l) "limite di legge pari a 250 mg/l"
15.19	302	23	60	19	12
Nitrati (mg/l di NO ₃) "limite massimo pari a 50 mg/l"	pH	Solfati (mg/l) "limite massimo pari a 250 mg/l"	Bicarbonati (mg/l di HCO ₃)	Conducibilità elettrica specifica a 20°C (µS/cm) "limite pari a 2500 µS/cm"	
45	8.1	31	166	424.5	

Tabella 5.1: Valori misurati nell'acqua potabile (prima del trattamento con le resine) della località 2, interessata dal dimensionamento del nuovo impianto. I valori limiti di legge sono quelli previsti dal DLgs 31/2001 e s.m.i. Solo il valore di cromo esavalente non rispetta il limite massimo accettabile.

Dalla Tabella 5.1, contenente le informazioni sull'acqua in ingresso all'impianto di trattamento, è possibile osservare che nella località 2 si ha una concentrazione di cromo esavalente che supera il limite di legge di 1,5 volte. Gli altri parametri, eccetto i nitrati, si presentano con una concentrazione in acqua molto inferiore al valore massimo consentito. Questi dati mostrano quindi che si tratta di un'acqua non molto aggressiva, sulla quale sono stati svolti i vari test di laboratorio (spiegati nel Capitolo 3) con le membrane di nanofiltrazione *NF270* ed *NF90*. Da queste prove, in entrambi i casi di membrana, si sono ottenuti ottimi risultati per quanto riguarda l'efficacia di rimozione del Cr(VI).

Dati i risultati ottenuti dalle prove di laboratorio, che hanno mostrato un'elevata rimozione del cromo dall'acqua sia con la tipologia di membrana *NF270* che con la *NF90*, si è dunque ipotizzato che per trattare l'acqua della località 2, possa essere sufficiente la membrana *NF270* anche se meno spinta

della *NF90* (77,7 % ed 98,7 %), si è optato per la prima, vista la sua maggiore produttività.

5.2 Impianto con resine a scambio ionico

L'impianto a resine, situato nella località 2, lavora con portate specifiche dettate dal sito in esame che sono state tenute in considerazione anche per il dimensionamento dell'impianto a membrane (NF). Questo ha garantito la possibilità di un confronto economico tra le due soluzioni tecnologiche.

La Figura 5.1 mostra che lo schema di funzionamento attuale impone alcuni limiti progettuali, non trascurabili al momento del dimensionamento del nuovo impianto a membrane.

Quando il pozzo di erogazione è acceso, solitamente per otto ore suddivise nell'arco della giornata, eroga 3,9 l/s e porta all'impianto di trattamento un flusso pari a 2,5 l/s mentre i restanti 1,4 l/s sono mandati al bacino di raccolta (100 m³) senza essere trattati. I due flussi confluiscono all'interno del serbatoio.

Il flusso medio di acqua trattata dall'impianto (lungo la giornata) è stato calcolato pari circa a 0,8 l/s, mentre il flusso medio di acqua che viene mandata al serbatoio lungo la giornata è circa pari a 0,43 l/s.

La tipologia di resine utilizzata in questo impianto è la *AmbertliteTM PWA7*. Si tratta di una tipologia di resina a scambio anionico adatta per rimuovere cromo dall'acqua destinata al consumo umano. Nella Tabella 5.2 sono riportate le informazioni riguardanti la colonna che contiene le resine

utilizzate. L'altezza del letto, che andrà ad ospitare le resine, è pari al volume delle resine (0.40 m^3) diviso per la sezione della colonna utilizzata in impianto.

Diametro colonna (m)	0.7
Altezza colonna (m)	1.3
Sezione colonna (m^2)	0.38
Altezza del letto delle resine (m)	1.04

Tabella 5.2: Parametri dimensionali della colonna utilizzata in impianto

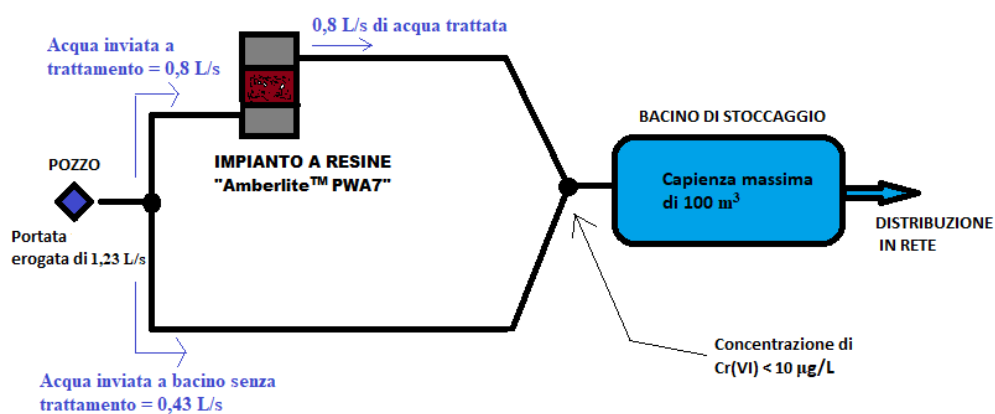


Figura 5.1: Impianto di trattamento con resine a scambio ionico e portate medie trattata e non lungo le 24 ore

In Figura 5.2 è rappresentao l'impianto a resine situato nella località 2.



Figura 5.2: Impianto a resine in località 2

5.3 Dimensionamento impianto a membrane NF

Nel dimensionamento dell'impianto a membrane si deve tenere conto, oltre che dei limiti di funzionamento dei moduli *NF270* (Tabella 5.3), di alcuni confini progettuali del sistema di trattamento già esistente. Non è possibile infatti trascurare il volume massimo del bacino di stoccaggio, pari a 100 m³, in quanto non è stata presa in considerazione la sua sostituzione con uno di dimensioni superiori.

Massimo recupero % (element recovery) (acqua di pozzo)	19
Massimo flusso (flow rate) per il permeato (l/s)	0,09
Minimo flusso (flow rate) per il concentrato (l/s)	0,39
Massimo flusso (flow rate) per l'alimentato(l/s)	1,14

Tabella 5.3: Valori limite di funzionamento per un modulo da nanofiltrazione NF270

Si deve cercare un compromesso per poter realizzare un dimensionamento che rispetti tutti i vincoli presenti. Dalle analisi effettuate a valle dell'impianto si è visto che, nonostante la miscelazione dell'acqua trattata dalle resine con

quella di baypass, si riesce a rispettare il limite di legge per il cromo esavalente. Dunque, sapendo che la rimozione del Cr(VI) per le membrane *NF270* pari a 97,7 % (dato dalle prove su acque di sito presentate nel Capitolo 4) è migliore di quella delle resine *PWA7*, pari a 84 % (ricavato da misurazioni e campionamenti effettuati all'uscita dell'impianto a resine), si è dedotto che sarà possibile ottenere acqua idonea al consumo umano nonostante una situazione di *baypass* dell'acqua anche nel nuovo progetto. Non verrà trattata quindi tutta l'acqua che il pozzo può erogare (3,9 l/s).

Si dimensiona dunque l'impianto a membrane *NF270* in modo tale da ottenere 0,8 l/s di acqua trattata; esattamente lo stesso flusso generato lungo le 24 ore dall'impianto a resine. Questo significa che il permeato prodotto alla fine dell'impianto a membrane dovrà essere pari a 0,8 l/s.

Con le membrane, a differenza delle resine che trattano tutto il flusso di acqua in arrivo, il flusso in ingresso all'impianto si trasforma nel concentrato (flusso che viene scaricato in fognatura) e nel permeato (flusso di acqua trattata che va in rete). Quindi è importante definire un flusso, in ingresso al sistema, sufficiente ad avere un permeato di 0,8 l/s in uscita.

5.3.1 Calcolo del numero di moduli di membrana NF270

Dalle prove di laboratorio, effettuate sull'acqua prelavata dal pozzo dell'impianto a resine della località 2 e con una pressione d'esercizio di 7 bar (vedi paragrafo 4.4 del capitolo 4), è stato possibile ricavare un flusso di

permeato ([LMH]=[litri/m²/ore]) attraverso la membrana NF270 pari a $80,17 \frac{l}{m^2 \cdot h}$ (vedi Tabella 5.4).

Flusso di permeato (LMH) per la membrana NF270 a 7 bar
80,17

Tabella 5.4: Flusso di permeato (LMH) misurato in laboratorio con l'acqua della località 2

A questo punto si deve scegliere la pressione d'esercizio che verrà esercitata all'impianto. In questo dimensionamento è stata scelto un valore pari a 4 bar. Si calcola quindi la permeabilità della membrana NF270, in Tabella 5.5, dividendo il flusso di permeato (80,17 LMH) per la pressione a cui è stato calcolato (7 bar).

Permeabilità definita in laboratorio della membrana NF270 (LMH/bar)
11,45

Tabella 5.5: Permeabilità della membrana NF270 definita dalle prove di laboratorio con l'acqua della località 2

Definita la permeabilità della membrana, si definisce il flusso di permeato che attraversa la membrana quando viene esercitata la pressione d'esercizio scelta per il dimensionamento dell'impianto, vedi Tabella 5.6, pari a 4 bar. È sufficiente quindi moltiplicare la permeabilità per la pressione d'esercizio.

Flusso di permeato (LMH) per la membrana NF270 a 4 bar
46

Tabella 5.6: Flusso di permeato della membrana NF270 a 4 bar d'esercizio

A questo punto si deve introdurre il concetto di *Flow Rate* (l/h), ovvero il flusso di permeato per unità di tempo che si vuole ottenere in uscita dal

sistema di trattamento, pari a 0,8 l/s (2880 l/h). Sapendo che il *Flow Rate* (l/s) è anche uguale al flusso di permeato della membrana (l/m²h) moltiplicato per l'area di membrana (m²) necessaria ad ottenerlo è possibile, invertendo tale formula, calcolare la superficie di membrana necessaria per soddisfare la richiesta di permeato in uscita dall'impianto di trattamento (vedi Tabella 5.7).

Flusso di permeato (LMH) per la membrana NF270 a 4 bar	46
Flow Rate (l/h)	2880
Superficie di membrana NF270 necessaria (m ²)	63

Tabella 5.7: Superficie di membrana necessaria per ottenere un *Flow Rate* in uscita dal sistema di trattamento pari a 2880 l/h, con un flusso di permeato di 46 LMH

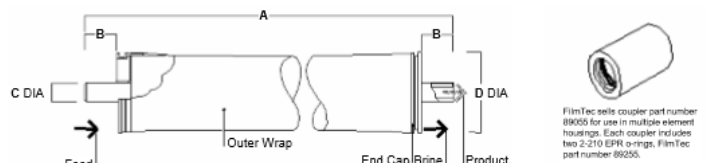
I moduli di membrana commerciali hanno però delle dimensioni, e quindi delle superfici attive, definite. In Figura 5.3 sono mostrati i due diversi modelli di moduli di membrane *NF270* disponibili, messi in commercio dall'azienda *Dow*. L'azienda fornisce anche lo stesso modello di membrana, ma con *Active Area* maggiore (37 m²), chiamato *NF270-400/34i* [68]. Ovviamente la tipologia di modello che si sceglie dipende dalle richieste del sistema, come la produttività. Per il progetto in esame, si è scelto per i modelli con area attiva inferiore (7,6 m²).

Product Specifications

Product	Part Number	Active Area ft ² (m ²)	Applied Pressure psig (bar)	Permeate Flow Rate gpd (m ³ /d)	Stabilized Salt Rejection (%)
NF270-2540	149986	28 (2.6)	70 (4.8)	850 (3.2)	>97.0
NF270-4040	149987	82 (7.6)	70 (4.8)	2,500 (9.5)	>97.0

1. Permeate flow and salt rejection based on the following test conditions: 2,000 ppm MgSO₄, 77°F (25°C) and 15% recovery at the pressure specified above.
2. Permeate flows for individual NF270-2540 elements may vary by -20% / +30%. NF270-4040 individual elements may vary -15% / +50%.
3. Developmental products available for sale.

Figure 1



Product	Dimensions – Inches (mm)			
	A	B	C	D
NF270-2540	40.0 (1,016)	1.19 (30)	0.75 (19)	2.4 (61)
NF270-4040	40.0 (1,016)	1.05 (27)	0.75 (19)	3.9 (99)

1. Refer to FilmTec Design Guidelines for multiple-element systems.
2. NF270-2540 has a tape outer wrap. NF270-4040 has a fiberglass outer wrap.

1 inch = 25.4 mm

Figura 5.3: Modelli commerciali dei moduli di membrane NF270 della Dow con area superficiale pari a 7,6 m²

Per realizzare il nuovo impianto a membrane è stata scelta la tipologia di moduli NF270-4040 perché caratterizzati da un flusso di permeato maggiore rispetto all'analogo modello NF270-2540. Scelto il modulo e considerata la superficie della membrana, risulta immediato ricavare il numero di moduli necessari per soddisfare la richiesta di 63 m² di superficie attiva (vedi tabella 5.8).

Superficie di membrana NF270 necessaria (m ²)	63
Area attiva di un modulo NF270-4040 (m ²)	7,6
Numero di moduli necessari	9

Tabella 5.8: Numero moduli necessario per avere un Flow Rate di permeato pari a 0,8 l/s

5.3.2 Calcolo del flusso in ingresso ai moduli di membrana NF270-4040

Arrivati a questo punto, si è a conoscenza del numero dei moduli necessari (nove) per dimensionare il nuovo impianto a membrane con una pressione d'esercizio pari a 4 bar e un flusso di permeato totale prodotto di 0,8 l/s.

Non è stata ancora definita la modalità impiantistica da adottare.

Infatti, quando si tratta di un sistema di filtrazione a membrane, esistono diverse soluzioni impiantistiche adottabili (con moduli in serie e/o in parallelo).

La scelta della metodologia di disposizione dei moduli non è libera, ma deve essere adottata tenendo conto dei vincoli di funzionamento dei moduli stessi. In Tabella 5.9 sono riportati i valori limite di funzionamento dei moduli di membrana NF270-4040.

Massimo recupero % (element recovery) (acqua di pozzo)	19
Massimo flusso (flow rate) per il permeato (l/s)	0,09
Minimo flusso (flow rate) per il concentrato (l/s)	0,39
Massimo flusso (flow rate) per l'alimentato(l/s)	1,14

Tabella 5.9: Valori limite di funzionamento dei moduli di membrana NF270-4040

Il recupero massimo (%) dipende dalla tendenza nel creare *fouling* da parte dell'acqua che si vuole trattare. Lo sporcamento della membrana, come già detto nel Capitolo 2, è causato da particelle e materiale colloidale presenti nell'acqua di alimentazione. Per esprimere questo concetto di “tendenza a

sporcare la membrana” viene utilizzato l’SDI. Il valore SDI “*Silt Density Index*” dell’acqua in alimentazione è infatti correlato con la quantità di materiale incrostante presente. Dunque il recupero massimo è legato alla tipologia di acqua che si vuole trattare e al suo SDI. Per esempio, se si tratta *well water* (caso in esame), il recupero massimo è maggiore rispetto al caso di *wastewater*, 19 % nel primo caso e 12 % nel secondo.

Il valore dell’*element recovery* R (valore di recupero) è il rapporto tra la portata di permeato P e la portata di alimentazione A per un singolo modulo di membrana moltiplicato per 100.

$$R (\%) = \frac{P}{A} * 100$$

La concentrazione dei materiali incrostanti sulla superficie della membrana aumenta all’aumentare del flusso di permeato e all’aumentare del recupero R. In un sistema con alte percentuali di flusso di permeato è probabile quindi che si verifichino tassi di incrostazione elevati.

Un sistema a membrana deve essere progettato in modo tale da minimizzare il tasso di sporcamento. Le condizioni operative degli elementi sono limitate dal recupero massimo, dalla portata massima del flusso di permeato, dalla portata minima del concentrato e dalla portata massima per elemento. Maggiore è la tendenza al fouling dell’acqua di alimentazione, più rigidi sono i limiti di questi parametri.

I parametri indicati in Tabella 5.9 consentono di osservare che:

- ogni singolo modulo non può produrre più di 0,09 l/s di permeato, saranno quindi necessari più moduli in serie o in parallelo per soddisfare la domanda di 0,8 l/s dell'intero impianto;
- l'intero sistema dovrà lavorare con flussi in ingresso “alimentato” e in uscita “permeato” tali da garantire un flusso di “concentrato” pari o superiore a 0,39 l/s, in modo da garantire un'adeguato flusso all'interno dei moduli;
- un modulo tratta al massimo 1,14 l/s di acqua in ingresso;
- il valore di recupero “*element recovery*”, deve essere minore di 19%.

A questo punto si procede con il calcolo del Flow Rate di permeato (l/h) che si può ottenere da un modulo di membrana *NF270-4040* considerando una sua resa del 90%:

$$\begin{aligned} \text{Flow Rate di permeato } \left(\frac{l}{h} \right) &= 46 \frac{l}{h * m^2} * 0,9 * 7,6 m^2 = 314,6 \frac{l}{h} \\ &= 0,087 \frac{l}{s} \end{aligned}$$

Il valore ottenuto dalla seguente formula fornisce un Flow Rate di permeato in uscita da un modulo inferiore a quello massimo ammissibile per la tipologia di membrana scelta (vedi Tabella 5.10). Si assume quindi il flusso in uscita di permeato per ogni modulo, come indicato dalla Figura 5.4, pari a 0,087 l/s.

Flow Rate di permeato ammissibile (l/s)	0,09
Flow Rate di permeato misurato (l/h)	0,087

Tabella 5.10: Valori di Flow Rate a confronto per un moduo di membrana *NF270-4040*

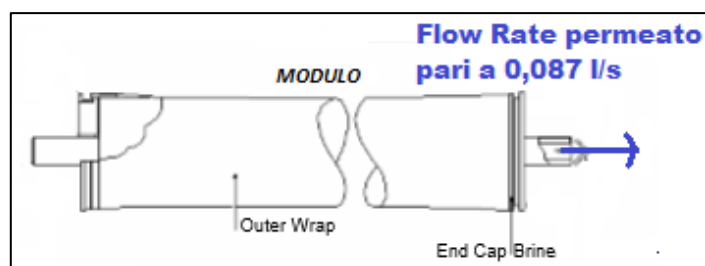


Figura 5.4: Flow Rate di permeato in uscita da ogni singolo modulo di membrana

Come è già stato anticipato, un impianto a membrane può essere progettato disponendo i moduli in parallelo o in serie. Si procede dunque per tentativi, fino alla definizione della configurazione che rispetti i valori limite di funzionamento dei moduli e che permetta di ottenere un flusso di permeato in uscita dal sistema di 0,8 l/s.

Quando i moduli vengono disposti in serie i loro permeati si sommano; in uscita dall'ultimo si avrà quindi un flusso di permeato totale pari alla somma dei singoli flussi (pari a 0,087 l/s nel caso in esame). Da bibliografia si considera un numero massimo di 6 o 7 moduli disposti in serie.

Procedendo per tentativi nella definizione della migliore configurazione impiantistica, insorge il problema di dover garantire un flusso di concentrato sempre superiore a 0,39 l/s.

Dunque, considerando queste raccomandazioni, la configurazione scelta per il dimensionamento dell'impianto a membrane è quella riportata in Figura 5.5. Come è possibile osservare, tale sistema permette di produrre un permeato totale sufficiente a garantire la richiesta di 0,8 l/s. Inoltre, le due portate di alimentazione alle due disposizioni in parallelo, possono essere garantite da una portata erogata di 1,6 l/s, che non supera quella massima erogabile dal pozzo (3,9 l/s). Con questa configurazione si garantisce inoltre

il rispetto del valore minimo di flusso di concentrato (0,39 l/s) e il numero massimo di moduli disponibili in serie (6 o 7).

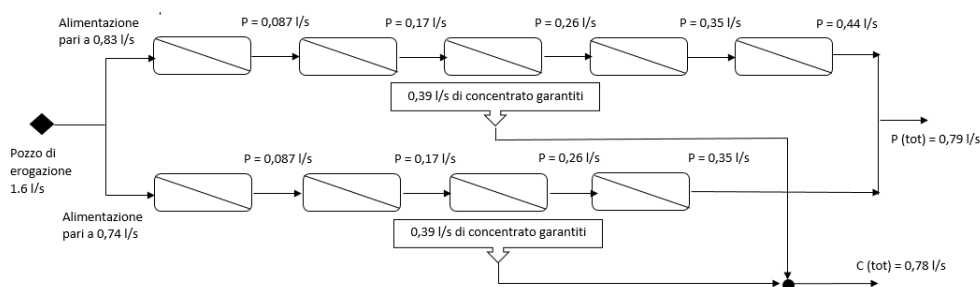


Figura 5.5: Schema d'impianto con portate calcolate in gioco

5.4 Risultati del dimensionamento dell'impianto a membrane NF270

Nel paragrafo 5.3, è stato realizzato il dimensionamento dell'impianto a membrane NF270 che dovrebbe sostituire quello situato nella località 2, che rimuove il cromo esavalente dall'acqua potabile con la tecnologia delle resine a scambio ionico. Nella Tabella 5.11 sono indicati i parametri ricavati dal dimensionamento.

Portata erogata dal pozzo (l/s)	1,6
Flusso di alimentazione parallelo con 5 moduli (l/s)	0,83
Flusso di alimentazione parallelo con 4 moduli (l/s)	0,74
Flusso di concentrato totale prodotto (l/s)	0,78
Flusso di permeato totale prodotto (l/s)	0,80

Tabella 5.11: Valori finali dei volumi in gioco nel sistema a membrane

Per una corretta progettazione, le operazioni da fare però non terminano con la definizione di questi parametri di progetto. È necessario infatti

verificare che, adottando tale schema di progetto, si riesca a rispettare, nel flusso di permeato e di concentrato finale, il relativo valore massimo di concentrazione di cromo esavalente ammissibile. Infatti, per il permeato totale in uscita dall'intero impianto, il limite di cromo(VI) è pari, come detto più volte, a $10 \mu\text{g/l}$ (acqua potabile) mentre, per il flusso totale di concentrato in uscita dai due vessels di membrane in parallelo, il limite è uguale a $200 \mu\text{g/l}$ (acqua destinata a scarico in fognatura) [1] [58]. Vedi Figura 5.6.

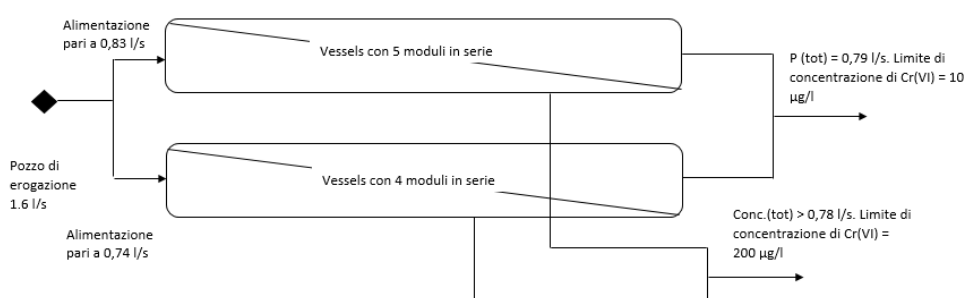


Figura 5.6: Schema d'impianto con i limiti di legge nei due flussi (concentrato e permeato) in uscita

Per poter verificare che all'uscita di tale sistema di rimozione del cromo(VI) a membrane i valori di concentrazione vengano rispettati è necessario effettuare un bilancio di massa su entrambe le linee di membrane in serie. Per poter effettuare il bilancio di massa è utile rappresentare come i flussi di acqua trattata attraversano ogni singolo modulo di membrana disposto in serie. Come è mostrato dalle Figure 5.7 e 5.8, l'acqua in ingresso al primo modulo della serie viene divisa in due flussi diversi, quello di permeato e quello di concentrato. Il concentrato in uscita dal primo modulo in serie diventa l'alimentato per il modulo successivo. Il permeato prodotto da ogni modulo si somma a quello prodotto dal modulo precedente e insieme fluiscono all'interno del canale per il permeato, senza entrare in contatto con gli altri flussi.

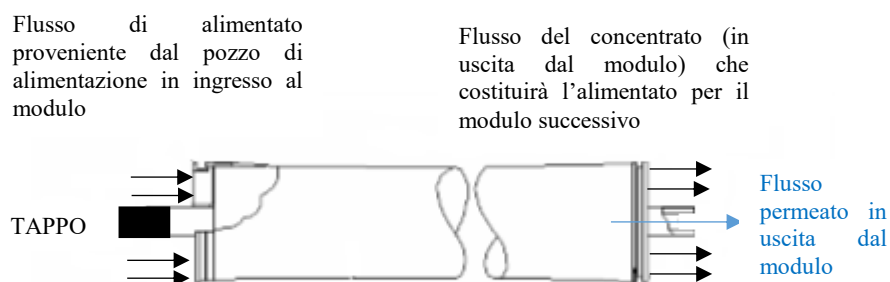


Figura 5.7: Schema di funzionamento di un modulo di membrana (primo dei moduli in serie) a nanofiltrazione NF270

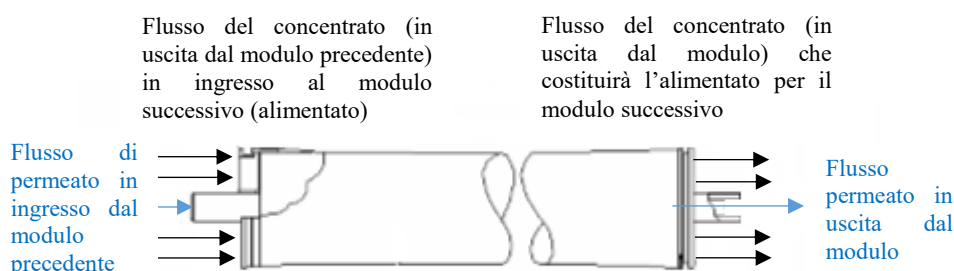


Figura 5.8: Schema di funzionamento di un modulo di membrana (successivo al primo della serie) a nanofiltrazione NF270

Il bilancio di massa viene calcolato considerando quanto cromo entra nei vari moduli di membrana e quanto ne finisce nel concentrato e nel permeato. Il valore di concentrazione medio di cromo esavalente nel flusso di alimentazione all'impianto è pari a 15,19 $\mu\text{g/l}$. Quindi, conoscendo la concentrazione di cromo all'ingresso e il volume in alimentazione all'impianto, è possibile calcolare la massa di inquinante che entra nel nostro impianto e che deve essere trattata. Si procede quindi con un calcolo iterativo, che consiste nel dividere ogni singolo modulo di membrana in 100 parti e considerare ognuna di queste, funzionante esattamente come un modulo di

membrana normale (vedere precedenti Figure 5.7 e 5.8). Questa suddivisione dei singoli moduli in più sottoparti è necessaria perché ogni modulo di membrana ha una lunghezza finita e la concentrazione di cromo esavalente trattata non è costante su tutta la sua lunghezza, ma varia. Le equazioni utilizzate per effettuare il bilancio di massa e che devono essere applicate su ogni singola sottoparte di membrana sono le seguenti:

$$R_o = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad [1]$$

$$V_{alim} * C_{alim} = (V_{perm} * C_{perm}) + (V_{conc} * C_{conc}) \quad [2]$$

dove R_o corrisponde al valore della *rejection* della membrana NF270, ovvero la ritenzione da parte della stessa (e di ogni suo segmento infinitesimo). R_o si riferisce alla quantità di sostanza presente in acqua che è lasciata passare o trattenuta. Il coefficiente C_p è la concentrazione di cromo esavalente nella soluzione che attraversa il singolo segmento di membrana (permeato) e C_f è la concentrazione di soluto a monte dello stesso segmento di membrana (feed/alimentato). I calcoli sono stati sviluppati tramite Excel in modo iterativo ed utilizzando i dati in Tabella 5.12.

concentrazione cromo ingresso (µg/l)	15.19	
resa di ogni modulo sul permeato	0.9	
Permeabilità (l/m²h)	11.45	
Pressione d'esercizio (bar)	4	
superficie membrana (m²)	7.6	0.076

Tabella 5.12: Dati usati per il calcolo iterativo su ogni sottoparte dei moduli di membrana

Il calcolo in Excel fornisce i risultati finali contenuti in Tabella 5.13 e 5.14. Come è possibile osservare in Tabella 5.14 il valore di concentrazione di cromo esavalente nel permeato rispetta il limite massimo di 10 µg/l valido per

le acque destinate al consumo umano. Inoltre, anche la concentrazione nel flusso del concentrato totale rispetta il limite di 200 µg/l per poter essere scaricato in fognatura.

Vessels con 5 moduli		Vessels con 4 moduli	
Conc. Permeato in uscita (µg/l)	1.06	Conc. Permeato in uscita (µg/l)	1.01
Conc. Conc in uscita (µg/l)	31.1	Conc. Conc in uscita (µg/l)	27.8
Volume permeato in uscita (l/s)	0.44	Volume permeato in uscita (l/s)	0.35
Volume conc. In uscita (l/s)	0.39	Volume conc. In uscita (l/s)	0.39
Massa conc. (µg/s)	12.129	Massa conc. (µg/s)	10.842
Massa permeato (µg/s)	0.4664	Massa permeato (µg/s)	0.3535

Tabella 5.13: Valori del permeato e del concentrato in uscita dai due vessels in parallelo prima di congiungersi in due unici flussi (uno per il permeato totale e uno per il concentrato totale)

Totale		Limiti
Conc. Permeato in uscita (µg/l)	1.0	< 10 µg/l
Conc. Conc in uscita (µg/l)	29.5	< 200 µg/l
Volume permeato in uscita (l/s)	0.8	
Volume conc. In uscita (l/s)	0.8	
Massa conc. (µg/s)	23.0	
Massa permeato (µg/s)	0.8	

Tabella 5.14: Valori dei due flussi totali (permeato e concentrato) in uscita dall'impianto a membrane

Grazie al calcolo in Excel è possibile ricavare un'altra informazione molto importante sul comportamento e sul funzionamento dei sistemi a membrane. Rappresentando i valori calcolati nel bilancio di massa ad ogni elementino di membrana, è possibile osservare come variano le concentrazioni nel permeato e nel concentrato sulla lunghezza dei moduli disposti in serie. Questo è utile perché le concentrazioni lungo le membrane non sono costanti ma, come si vede dai grafici in Figura 5.9 e 5.10, aumentano da monte a valle del sistema. Ciò significa che i moduli di membrana vedono via via flussi di concentrato e di permeato sempre più concentrati. Questo significa che i moduli più a

valle dei sistema tenderanno a sporcarsi di più rispetto a quelli a monte del sistema di filtrazione.

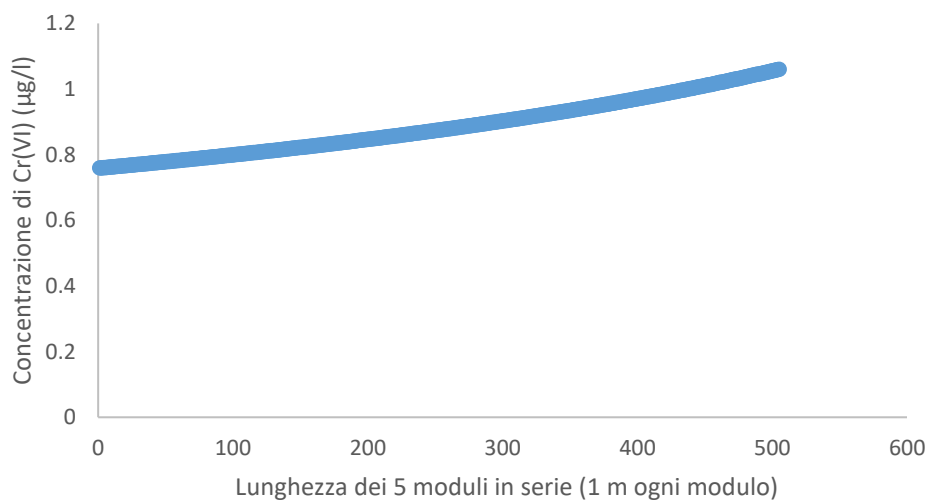


Figura 5.9: Variazione della concentrazione di Cr(VI) nel flusso di concentrato che fluisce lungo i vari elementini di membrane (5 moduli in serie)

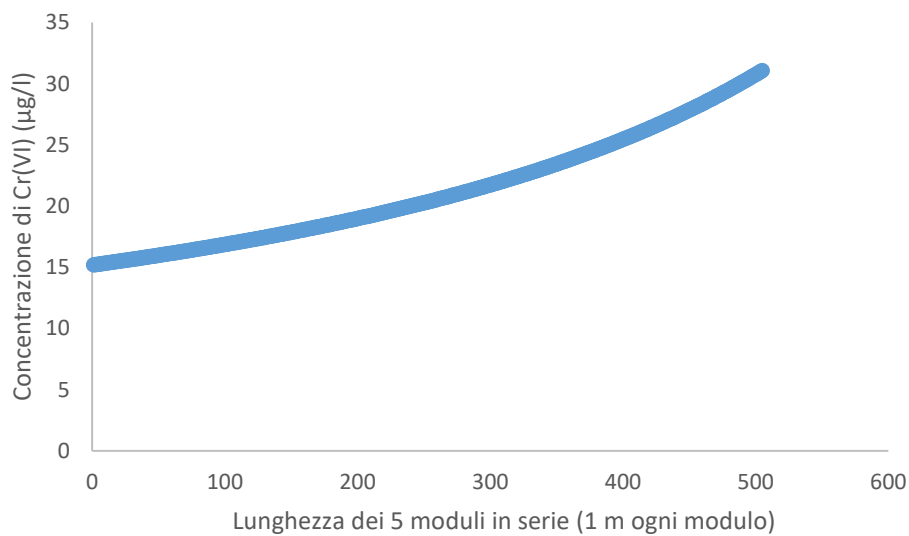


Figura 5.10: Variazione della concentrazione di Cr(VI) nel flusso di permeato che fluisce all'interno dei vari elementini di membrane (5 moduli in serie)

5.5 Analisi dei costi dell'impianto a membrane

NF270

L'ultimo argomento che viene trattato è quello inerente all'analisi dei costi dell'impianto a membrane.

Nel caso in esame, si prende in considerazione quindi la possibilità di sostituire un impianto a resine già esistente (nella località 2 del Torinese) con un nuovo impianto a membrane a nanofiltrazione *NF270*, per la rimozione del cromo esavalente dall'acqua potabile.

Per realizzare l'analisi dei costi, si sono utilizzate alcune linee guida già seguite da altri autori per il dimensionamento di impianti a nanofiltrazione [66] [67].

Quando si parla di un impianto come quello a NF si devono considerare due tipi di costo: il SEC “*Specific Equipment Cost*” e il costo operativo “*operating cost*”.

Con SEC si intende il costo legato alla realizzazione dell'impianto a seconda delle sue caratteristiche di funzionamento e dimensionali. È incluso il valore del sistema CIP per la pulizia, del telaio e dei moduli di membrana [67]. Come si può osservare dal grafico in Figura 5.11, è possibile definire il prezzo di acquisto dell'apparecchiatura in base alle dimensioni dell'impianto, definite dall'area di membrana necessaria per il processo di filtrazione [67]. Sul costo dell'impianto, influisce anche la tipologia delle membrane scelte.

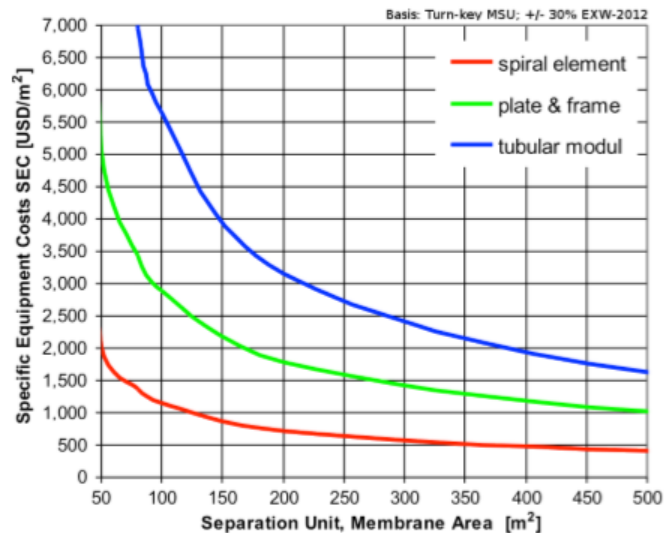


Figura 5.11: SEC “Specific equipment cost” per m² di area di membrana [67]

Invece, con “operating cost”, si intendono i costi legati al funzionamento dell’impianto, alla sostituzione e alla manutenzione delle membrane e alla richiesta energetica per il funzionamento [66]. Non si devono dimenticare le sostanze chimiche usate per i lavaggi chimici.

Conoscendo quindi, le informazioni progettuali del nuovo sistema a membrane e i due principali termini per definirne il costo, è possibile definire l’entità della spesa che si deve affrontare per realizzare e gestire l’impianto. Nella Tabella 5.15 è mostrato lo *Specif Equipment Costs*, calcolato usando il grafico in Figura 5.11 (elementi a spirale NF270).

Specific Equipment cost SEC	
area tot (m ²)	63
specific equipment costs (USD/m ²)	1500
specific equipment costs (euro/m ²)	1250
Costo tot “per 63 m ² di membrana” (euro)	78750

Tabella 5.15: SEC dell’impianto a nanofiltrazione dimensionato per la località 2

Nella Tabella 5.16 sono mostrati invece i costi di funzionamento “operating cost” che si è deciso di considerare nel caso impiantistico in esame. Il “*membrane replacement*” è definito assunto il tempo di vita delle membrane pari a 5 anni (plausibile trattando acqua già potabile e da cui si vuole rimuovere solo il cromo esavalente) [66]. Il termine “*energy*” è proporzionale alla pressione di alimentazione ed è stato calcolato in base al fabbisogno energetico per il pompaggio dell’acqua di alimentazione.

Operating costs (euro/m ³)	
membrane replacement	0.017
energy	0.04
maintenance	0.01
chemicals	0.01
Tot Cost (Euro/m³)	0.077

Tabella 5.16: Costi operativi (euro/m³ di acqua trattata) che si è deciso di tenere in considerazione per il sistema a membrane progettato [66]

Conoscendo i volumi di acqua trattati dall’impianto a membrane NF270, si definisce il valore di “operatin cost”, vedi Tabella 5.17. Il valore per la gestione dell’impianto è stato calcolato moltiplicando i litri trattati (m³/s) per il Tot Cost (Euro/m³) in Tabella 5.16. Il valore è stato poi trasformato in (euro/anno).

Litri trattati dall'impianto (l/s)	1.6
Litri trattati dall'impianto (m3/s)	0.0016
Costo per gestione impianto (euro/s)	0.0001
Costo per gestione impianto (euro/year)	3885

Tabella 5.17: Operating cost per il sistema a membrane in esame

Si è dunque arrivati alla definizione dei diversi costi per l'impianto a membrane *NF270*.

Conclusioni

Si possono infine trarre le seguenti conclusioni. Dalle analisi in laboratorio sono stati ottenuti i seguenti risultati:

- con alte concentrazioni di sali disciolti in soluzione, il modello *NF270* presenta una bassa rimozione di Cr(VI) a causa della riduzione dell'effetto di Donnan. Le membrane *NF90* risentono meno di tale effetto e consentono rimozioni elevate di cromo (VI).
- la membrana *NF270* è soggetta ad una degradazione dello strato superficiale selettivo di poliammide, ad opera di ossidanti, maggiore rispetto all'*NF90*. Questo porta ad un'aumento della permeabilità della membrana e ad una riduzione di rimozione di Cr(VI)

Dalle analisi di sito sono stati ottenuti i seguenti dati:

Un'acqua molto ricca di sostanze disciolte, porta ad un abbassamento del flusso di permeato rapido nel tempo, soprattutto per i moduli di membrana *NF90* (da 480 L/h a 385 L/h in 43 giorni di funzionamento dell'impianto). Inoltre gli alti valori di durezza e l'alta concentrazione di bicarbonati, giocano un ruolo fondamentale nella rimozione di Cr(VI) apportata dalle membrane *NF270*, influenzando negativamente l'effetto di repulsione elettrostatica. I lavaggi chimici (manuali) effettuati sull'impianto pilota, non hanno portato ai risultati sperati di recupero delle performances delle membrane. Risulta quindi necessario installare in impianto un sistema di pulizia "*cleaning in process*" (CIP) che permetta una corretta manutenzione dei moduli di

membrana attraverso dosaggi precisi dei composti chimici e risciaqui adeguati. È stato dimensionato infine un impianto di nanofiltrazione per la produzione di 0.8 L/s di acqua potabile con una concentrazione di cromo esavalente al di sotto del nuovo limite normativo. Si è stimata l'istallazione di 9 moduli di membrana disposti in due serie parallele (rispettivamente una da 5 ed una da 4 moduli). È stato stimato un costo pari a 80,000.000 euro per l'istallazione dell'impianto. Mentre quello di gestione ammonta a soli 4,000.000 euro all'anno, dove si considera un periodo di vita dei moduli pari a 5 anni.

Bibliografia

- [1] <http://www.arpa.fvg.it/cms/hp/news/Stabilito-un-nuovo-limite-di-legge-per-il-cromo-esavalente-CrVI-nelle-acque-potabili.ht>.
- [2] Tesi Elisabetta Aversa: Rimozione di cromo esavalente da acque potabili con membrane polimeriche di nanofiltrazione.
- [3] M. Avila, T.B., F. Akhtar, M. Göthelid, P.C. Lansåker, M.S. Toprak, M. Muhammed, A. Uheida, *Surface functionalized nanofibers for the removal of chromium(VI) from aqueous solutions*. Chemical Engineering Journal, 2014. **245**: p. 201-209.
- [4] Korus I. and K. Loska, *Removal of Cr(III) and Cr(VI) ions from aqueous solutions by means of polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration*. Desalination, 2009. **247**(1-3): p. 390-395.
- [5] Hafiane A., D. Lemordant, and M. Dhahbi, *Removal of hexavalent chromium by nanofiltration*. Desalination, 2000. **130**(3): p. 305-312.
- [6] Decreto del ministero della Salute 14 novembre 2016.
- [7] Xiaojing Ren, C.Z., Songshan Du, Tao Wang, Zhaokun Luan, Jun Wang, Deyin Hou, *Fabrication of asymmetric poly (m-phenylene isophthalamide) nanofiltration membrane for chromium (VI) removal*. Journal of Environmental Sciences, 2010. **22**(9): p. 1335–1341.
- [8] Removal of chromium ions from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration.
- [9] Kimbrough, D.E., Cohen, Y., Winer, A.M., Creelman, L. & Mabuni, C., *A Critical Assessment of Chromium in the Environment*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 1999.

- [10] S. Chakraborty, J.D., U.Farooq, J.Sikder, E.Drioli, S.Curcio, *Experimental analysis, modeling and optimization of chromium (VI) removal from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration*. Journal of Membrane Science, 2014. **456**: p. 139–154.
- [11] Cervantes C, C.-G. J., Devars S, Gutiérrez-Corona F, Loza-Tavera H, Torres-Guzmán J. C. et al., *Interactions of chromium with microorganisms and plants*. FEMS Microbiology Reviews, 2001. **25**(3): p. 335–347.
- [12] Influence of operating variables on the removal of heavy metal ions from aqueous solutions by nanofiltration Cristina-Veronica Gherasim*, PetrMikulášek.
- [13] Laurie McNeill, J.M., Marc Edwards and Jeffrey Parks, *State of the Science of Hexavalent Chromium in Drinking Water*. Water Research Foundation, 2012.
- [14] S. Chakraborty, J.D., U.Farooq, J.Sikder, E.Drioli, S.Curcio, *Experimental analysis, modeling and optimization of chromium (VI) removal from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration*. Journal of Membrane Science, 2014. **456**: p. 139–154. (14)
- [15] Ahmed M. Youssef, F.M.M., *Selective Removal of Heavy Metals from Drinking Water Using Titanium Dioxide Nanowire*. Macromolecular Symposia, 2014. **337**: p. 96–101.
- [16] Galán B, C.n.D., Ortiz I, *Removal and recovery of Cr(VI) from polluted ground waters: A comparative study of ion-exchange technologies*. Water Research, 2005. **39**(18): p. 4317-4324.
- [17] E. Denkhaus, K.S., *Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity*. Critical Reviews in Oncology/Hematology, 2002. **42**: p. 35-36.
- [18] M. Muthukrishnan, B.K.G., *Effect of pH on rejection of hexavalent chromium by nanofiltration*. Desalination, 2008. **219**: p. 171–178.

- [19] Mohamed Kheireddine Aroua, F.M.Z., Nik Meriam Sulaiman, *Removal of chromium ions from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **147**: p. 752–758.
- [20] Baker, R.W., *Membrane Technology and Applications*, ed. J.W.a. Sons. 2012.
- [21] Bier, M., *Membrane processes in Industry and Biomedicine*. Plenum Press, 1971.
- [22] Andrea Cipollina, G.M., Lucio Rizzuti, *Conventional and Renewable Energy Processes*, ed. S.-V.B. Heidelberg. 2009.
- [23] Nadine Schmeling, R.K., Daniel Sieffert, Patrick Rölling, Claudia Staudt, *Functionalized copolyimide membranes for the separation of gaseous and liquid mixtures*. Beilstein Journal of Organic Chemistry, 2010. **6**: p. 789-800.
- [24] Yoon, S.-H., *Membrane Bioreactor Processes: Principles and Applications (Advances in Water and Wastewater Transport and Treatment)*. ed. T.a.F. Group. 2016.
- [25] Gherasim, C.V. and P. Mikulasek, *Influence of operating variables on the removal of heavy metal ions from aqueous solutions by nanofiltration*. Desalination, 2014. **343**: p. 67-74.
- [26] Amin Maher, M.S., Ahmad Moheb, *Heavy metal elimination from drinking water using nanofiltration membrane technology and process optimization using response surface methodology*. Desalination, 2014. **352** p. 166-173.
- [27] Z. Wang, G.L., Z. Fan, X. Yang, J. Wang, S. Wang, *Experimental study on treatment of electroplating wastewater by nanofiltration*. Journal of Membrane Science, 2007. **305**: p. 185-195.
- [28] A.W. Mohammad, Y.H.T., W.L. Ang , Y.T. Chung, D.L. Oatley-Radcliffe, N. Hilal, *Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects*. Desalination, 2015. **356**: p. 226-254.

- [29] A.L. Ahmad, B.S.O., A. Wahab Mohammad, J.P. Choudhury, *Development of a highly hydrophilic nanofiltration membrane for desalination and water treatment*. Desalination, 2004. **168**: p. 215-221.
- [30] Deen, W.M., *Hindered transport of largemolecules in liquid-filled pores*. AIChE Journal, 1987. **33**: p. 1409-1425.
- [31] Arza Seidel, J.J.W., and Menachem Elimelech, *Role of Charge (Donnan) Exclusion in Removal of Arsenic from Water by a Negatively Charged Porous Nanofiltration Membrane*. Environmental Engineering Science, 2001. **18**(2).
- [32] R. Naim, A.F.I., H. Saidi, and E. Saion, *Development of sulfonated polysulfone membranes as a material for Proton Exchange Membrane (PEM)*. Membrane Science and Technology, 2004.
- [33] Religa, P., A. Kowalik, and P. Gierycz, *Application of nanofiltration for chromium concentration in the tannery wastewater*. Journal of Hazardous Materials, 2011. **186**(1): p. 288-292.
- [34] Zhang S H, J.X.G., Dai Y, *Preparation of sulfonated poly(phthalazinone ether sulfone ketone) composite nanofiltration membrane*. Journal of Membrane Science, 2005. **246**(2): p. 121-126.
- [35] Liu M H, Y.S.C., Zhou Y, Gao C J and 289–295., *Study on the thinfilm composite nanofiltration membrane for the removal of sulfate from concentrated salt aqueous: Preparation and performance*. Journal of Membrane Science and Technology, 2008. **310**(1-2): p. 289-295.
- [36] Petersen, R.J., *Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes*. Journal of Membrane Science 1993. **83**(1): p. 81-150.
- [37] Chappell, H.M.C.a.D., *Chlorine tolerant, multilayer reverse-osmosis membranes with high permeate flux and high salt rejection*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20** p. 4629-4634.

- [38] S. Avlonitis, W.T.H.a.T.H., *Chlorine Degradation of Aromatic Polyamides*. Desalination, 1992. **8**: p. 321-334.
- [39] K. Chon, J.C., H.K. Shon, K. Chon, *Advanced characterization of organic foulants of ultrafiltration and reverse osmosis from water reclamation*. Desalination, 2012. **301**: p. 59-66.
- [40] Eric M. Vrijenhoek, S.H., Menachem Elimelech, *Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes*. Journal of Membrane Science 2011. **188**: p. 115-128.
- [41] S S Sablani, M.F.A.G., R Al-Belush, M Wilf, *Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review*. Desalination 2001. **141**: p. 269-289.
- [42] Gordon T. Gray, J.R.M., Menachem Elimelech, *Internal concentration polarization in forward osmosis role of membrane orientation*. Desalination 2006. **197**: p. 1-8.
- [43] Zahrim, A.Y., C. Tizaoui, and N. Hilal, *Coagulation with polymers for nanofiltration pre-treatment of highly concentrated dyes: A review*. Desalination, 2011. **266**(1-3): p. 1-16.
- [44] P. Xu, C.B., J.E. Drewes, *Fouling of nanofiltration and reverse osmosis membranes during municipal wastewater reclamation: membrane autopsy results from pilot-scale investigations*. Journal of Membrane Science, 2010. **353**: p. 111-121.
- [45] Mo, Y.H., et al., *Improved Antifouling Properties of Polyamide Nanofiltration Membranes by Reducing the Density of Surface Carboxyl Groups*. Environmental Science & Technology, 2012. **46**(24): p. 13253-13261.
- [46] M. Hirose, H.I., Y. Kamiyama, *Effect of skin layer surface structures on the flux behaviour of RO membranes*. Journal of Membrane Science, 1996. **121**: p. 209-215.

[47] M. Elimelech, X.Z., A.E. Childress, S. Hong, *Role of membrane surface morphology in colloidal fouling of cellulose acetate and composite aromatic polyamide reverse osmosis membranes*. Journal of Membrane Science, 1997. **127**: p. 101-109.

[48] https://en.wikipedia.org/wiki/Concentration_polarization.

[49] Appunti di Complementi di ingegneria sanitaria. Zanetti, Ruffino.

[50] G.-D. Kang, C.-J. Gao, W.-D. Chen, X.-M. Jie, Y.-M. Cao, Q. Yuan, Study on hypochlorite degradation of aromatic polyamide reverse osmosis membrane, J. Membr. Sci. , 300 (2007) 165-171.

[51] FILMTEC™ Membranes System Design: Membrane System Design Guidelines for Commercial Elements.

[52] DOW FILMTEC™ Membranes Cleaning Procedures for DOW FILMTEC FT30 Elements.

[53] Resine a scambio ionico Dowex.

[54] Scambio ionico pdf.

[55] FILMTEC™ Membranes FILMTEC NF270 Nanofiltration Elements for Commercial Systems.

[56] DOW FILMTEC™ Membranes DOW FILMTEC NF90 Nanofiltration Elements for Commercial Systems.

[57] ROHM and HAAS Drinking water. Ambertile PWT7 resins.

[58] Valori limiti di emissione in acque superficiali e in fognatura dell'Allegato 5 alla Parte terza – Limiti di emissione degli scarichi idrici del D.Lgs. 152/2006 e s.m.i.

[59] <https://docs.chemaxon.com/display/docs/Isoelectric+point+%28pI%29+calculation>.

[60] <https://www.sterlitech.com/nanofiltration-nf-membrane-ymnf903001.html>

[61] <https://www.owp.csus.edu/glossary/precursor-thm.php>

[62] Craig Bartels, R.F., Stefan Rybar, Manfred Schierach, Mark Wilf, *The effect of feed ionic strength on salt passage through reverse osmosis membranes*. Desalination, 2005. **184**: p. 185-195.

[63] *Reaching Low Concentrations of Chromium in Drinking Water Using Nanofiltration: Influence of Chemistry and Membrane Properties* M. Giagnorio, B. Ruffino, D. Grinic, S. Steffenino, L. Meucci, M. C. Zanetti, A. Tiraferri.

[64] *N-chlorination and Orton Rearrangement of Aromatic Polyamides, Revisited*, Giancarlo Barassi and Thomas Borrmann, School of Physical and Chemical Sciences, Victoria University of Wellington, New Zealand.

[65] W.L. Hawkins, *Polymer degradation and stabilization*, Springer Science & Business Media, 2012.

[66] Performance and cost estimation of nanofiltration for surface water treatment in drinking water production. Ana Rita Costa, Maria Norberta de Pinho. *Chemical Engineering Department, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, 1, 1049-001 Lisboa, Portugal*.

[67] Applicability and costs of nanofiltration in combination with photocatalysis for the treatment of dye house effluents. Wolfgang M. Samhaber and Minh Tan Nguyen.

[68] DOW FILMTEC™ NF270-400/34i Element

[69]<https://www.lenntech.it/applicazioni/ultrapura/conduktivita/conduktivita-acqua.htm>