

Altri metodi di separazione per sistemi omogenei fluidi: Assorbimento, adsorbimento, uso di membrane

Absorbimento e stripping

L'alternativa più comune alla distillazione per la separazione di composti di basso peso molecolare è l'assorbimento (absorbimento). In questo processo, una miscela di gas è messa in contatto con un solvente liquido che assorbe preferenzialmente uno o più componenti della miscela stessa. I processi di assorbimento spesso richiedono l'introduzione di un componente estraneo al processo. Il flusso di liquido, la temperatura e la pressione di processo sono parametri importanti per la conduzione del processo. L'*absorbimento* è la cattura di un gas da parte di un solvente, mentre il termine *adsorbimento* indica l'accumulo sulla superficie di un solido. Quindi assorbimento è un processo di scambio liquido-gas, mentre adsorbimento è un processo di scambio fluido-solido. Quando abbiamo a che fare con l'assorbimento, il processo è quindi descritto dall'equilibrio di solubilità, che indica in che maniera un dato componente si distribuisce fra le fasi gassosa e liquida. A seconda della sua volatilità, il solvente può essere presente anche come vapore nella fase aeriforme, ma questo caso non lo prenderemo in considerazione nella trattazione che segue. La natura della interazione fra materiale assorbito e solvente può essere sia fisica sia chimica (forze di Van der Waals, dissociazione, neutralizzazione, ossidazione, etc.). Nel caso di assorbimento fisico, le molecole di gas possono risultare polarizzate, ma comunque rimangono chimicamente inalterate, mentre nel caso di assorbimento chimico si ha vera e propria conversione in altro composto. Naturalmente, il tipo di interazione ha un importante effetto sugli equilibri di solubilità e forma delle isoterme di assorbimento. Il caso dell'assorbimento chimico in genere comporta effetti entalpici molto maggiori di quelli dell'assorbimento fisico, nei quali il termine entalpico è praticamente equivalente alla entalpia di condensazione. È anche possibile che i due effetti siano presenti in contemporanea ed in genere la classificazione si fa in base a quello dei due che è considerato prevalente. Si parla anche di solvente fisico o chimico, però bisogna sempre tener presente che una definizione del genere può essere fuorviante perché la definizione di solvente chimico o fisico è in questo caso strettamente legata allo specifico gas col quale viene in contatto. In altri termini, è ovvio che uno stesso solvente può essere fisico per un gas e chimico per un altro oppure fisico o chimico per lo stesso gas a seconda delle condizioni operative.

Gli equilibri di solubilità sono governati dal principio generale che l'entropia tende ad un massimo in un sistema chiuso, quindi all'equilibrio l'energia libera di Gibbs è al minimo in condizioni di T e P costanti e si può scrivere che:

$$\delta \left(\sum_i n_i G \right) / \delta n_i = 0 \quad [T, p = \text{const.}]$$

In tutte le fasi e che la fugacità

$$f^G = f^L \quad \text{and} \quad f_i^G = f_i^L$$

è la stessa nelle fasi liquida e gassosa per tutti i componenti. Come sappiamo, per il caso di sistemi diluiti, vale la legge di Henry:

$$p_i = x_i H_{i,L} \quad (x_i \rightarrow 0)$$

Dove p_i è la pressione parziale del componente i in fase gas, x_i la sua frazione molare in fase liquida e H è la costante di Henry, che dipende solo dalla temperatura.

Absorbimento fisico

La concentrazione del gas disciolto è descritta dalla costante di Henry, che ha le dimensioni fisiche di una pressione e in soluzioni ideali coincide esattamente con la tensione di vapore. In letteratura in qualche caso può capitare di trovare la costante di Henry descritta con dimensioni fisiche diverse da quelle di una pressione e questo accade se la concentrazione del gas disciolto non è espressa in termini di frazione molare. Qualche esempio è dato nella tabella seguente:

Table 1. Different expressing of Henry's law constant

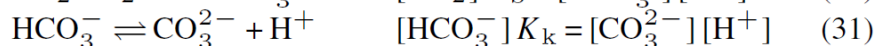
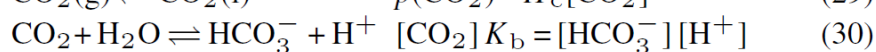
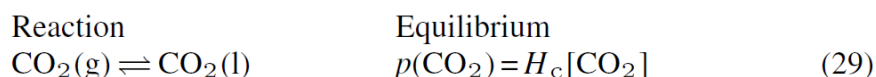
Constant	Dimension	Concentration
$H_{i,L} = p_i / x_i$	bar	mole fraction
$H_i^m = p_i / m_i$	bar kg mol ⁻¹	molality
$H_i^c = p_i / c_i$	bar m ³ kmol ⁻¹	molarity

Absorbimento chimico

Come detto, la principale differenza rispetto al caso di assorbimento fisico è nella entalpia (che è maggiore nel chimico), ma un'altra importante differenza è data dalla non linearità delle isoterme di assorbimento. La maggiore entalpia di assorbimento è dovuta alle reazioni chimiche che avvengono fra gas assorbiti e solvente chimico ed è un termine che però può decadere rapidamente nel caso di carichi di gas elevato se si consuma la capacità chimica del solvente, ovvero la sua reattività. Per esempio, se si stanno assorbendo delle ammine in un solvente che contiene un acido che le neutralizza, quando l'acido si è consumato, l'entalpia tende rapidamente al valore corrispondente all'assorbimento solo fisico. Questo significa che la non linearità delle entalpie di assorbimento chimico è peculiare di ogni sistema e non è possibile dare una descrizione quantitativa generalizzata. Alcuni dei casi più importanti sono riportati di seguito.

Anidride carbonica in soluzione alcalina di carbonato e bicarbonato

Un andamento della isoterma di assorbimento si può ricavare in base alle reazioni:



Da queste tre espressioni si ricava

$$p(\text{CO}_2) = \frac{H_c K_k [\text{HCO}_3^-]^2}{K_b [\text{CO}_3^{2-}]} \quad (32)$$

Se definiamo un grado di alcalinità (A) della soluzione, inteso come cariche negative in soluzione derivanti da carbonati e bicarbonati, vale la relazione:

$$A = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] \quad (33)$$

Se si introduce il termine

$$X_c = [\text{HCO}_3^-] / A$$

e si sostituisce nella (32), si ottiene

$$p(\text{CO}_2) = \frac{H_c K_k 2 A X_c^2}{K_b (1 - X_c)} = \frac{1}{k} \cdot \frac{2 A X_c^2}{1 - X_c} \quad (35)$$

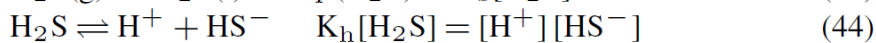
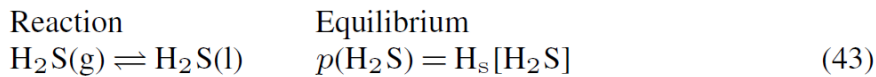
Nella quale c'è una singola costante di equilibrio che include tutte le altre e la cui dipendenza dalla temperatura può essere determinata per via sperimentale.

Diossido di zolfo in soluzione alcalina di solfito e bisolfito

In pratica valgono le stesse relazioni viste prima (29-31) nelle quali si sostituisce SO_2 al posto di CO_2 , HSO_3^- ed SO_3^{2-} al posto di HCO_3^- e CO_3^{2-} per cui si può derivare una espressione formalmente identica alla (35).

Acido solfidrico e anidride carbonica in soluzione alcalina di carbonato e bicarbonato

Se si considera l'assorbimento del solfuro di idrogeno:



Combinando con l'equazione (31) si ottiene

$$p(\text{H}_2\text{S}) = \frac{H_s K_k [\text{HS}^-] [\text{HCO}_3^-]}{K_h [\text{CO}_3^{2-}]} \quad (45)$$

Se si definisce il contenuto di solfuro come:

$$X_s = [\text{HS}^-] / A \quad (46)$$

Dalla elettroneutralità si ottiene

$$A = [\text{HS}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] \quad (47)$$

E si arriva ad una espressione

$$p(\text{H}_2\text{S}) = \frac{H_s K_k 2 A X_s X_c}{K_h (1 - X_s - X_c)} = \frac{1}{k'} \frac{2 A X_s X_c}{(1 - X_s - X_c)} \quad (48)$$

Nella quale compare una singola costante k' la cui dipendenza dalla temperatura può nuovamente trovarsi per via empirica.

Con lo stesso tipo di approccio si possono descrivere vari altri sistemi nei quali si fa ricorso all'assorbimento chimico.

Progettazione dei sistemi di assorbimento

Metodi di assorbimento

L'uso dell'assorbimento fisico è preferito quando:

- 1) I gas di alimentazione sono presenti in gran quantità a pressione elevata ed il quantitativo di componente da assorbire è relativamente elevato.
- 2) Il gas purificato deve avere elevata purezza
- 3) Uno o più dei componenti assorbiti devono essere ottenuti in forma pura o arricchita, possibilmente ancora a pressione elevata
- 4) L'assorbente è anche il prodotto di una sintesi seguente

Per contro, il processo di assorbimento con simultanea reazione chimica è preferibile se:

- 1) I componenti che devono essere separati dal gas di alimentazione sono presenti in piccole concentrazioni e quindi piccole pressioni parziali.
- 2) I requisiti di purezza del gas purificato non sono troppo stringenti
- 3) I componenti che devono essere separati dal gas di alimentazione sono molto acidi e subiscono una reazione termicamente reversibile con il componente chimico dell'assorbente (cioè facile reazione e rigenerazione)
- 4) Calore a basso costo disponibile per la rigenerazione termica dell'assorbente

Le apparecchiature di assorbimento per entrambi i casi in genere sono delle colonne a piatti o a riempimento nelle quali il gas di alimentazione è alimentato in controcorrente con il liquido assorbente rigenerato. Il gas purificato esce dalla testa della colonna, mentre l'assorbente contenente il composto rimosso (*assorbato*) esce dal fondo e viene poi sottoposto a rigenerazione per desorbimento (stripping). Quindi lo schema di base consiste di uno stadio di assorbimento seguito da uno di desorbimento, con il liquido assorbente che rimane in ciclo fra i due (Figura 7).

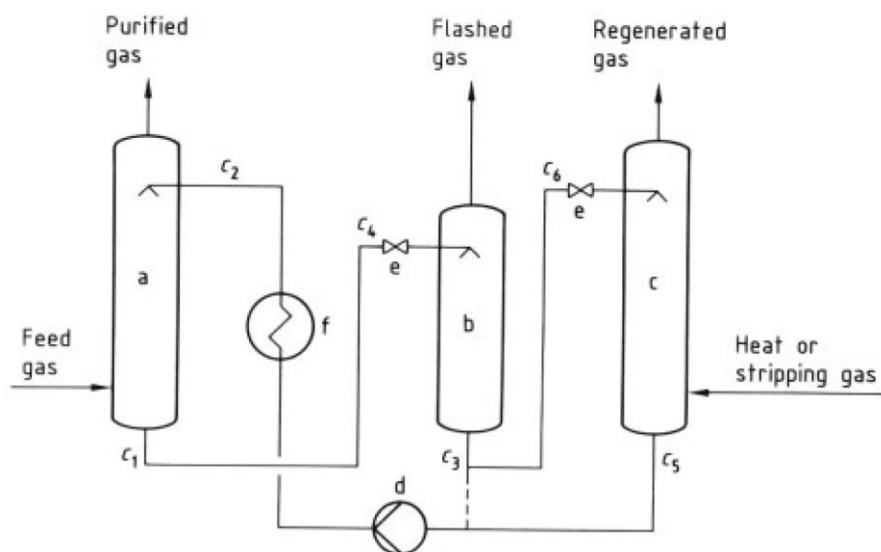


Figure 7. Schematic of absorption installation with desorption for regeneration
a) Absorber; b) Depressurization (flash) stage; c) Desorber (regenerator); d) Pump; e) Reducing valve; f) Cooler

Metodi di desorbimento

Il desorbimento è il processo inverso dell'assorbimento, nel quale l'assorbito viene rimosso dal solvente, e si può ottenere nelle seguenti maniere:

- 1) Flash del solvente per abbassare la pressione parziale dei componenti dissolti (se necessario applicando il vuoto)
- 2) Riscaldamento del solvente per ridurre la solubilità del gas
- 3) Stripping con un gas estraneo
- 4) Combinazione dei metodi 1 e 3

I meccanismi del desorbimento sono gli stessi dell'assorbimento. Ogni riduzione della pressione parziale del componente assorbito nell'atmosfera sopra al solvente produce un effetto desorbente. Per questo motivo è molto comune fare il desorbimento per riduzione della pressione, perché questo richiede poca spesa energetica. Nel secondo stadio di rigenerazione (vedi figura 7) dopo la depressurizzazione, l'uso di un gas inerte di stripping è spesso più economico dello stripping termico (all'aumentare della T diminuisce la solubilità dei gas nei liquidi).

Il costo complessivo del desorbimento è determinato dalla purezza desiderata per il gas. Questo perché la necessaria differenza fra pressione parziale dell'assorbito nel gas rigenerato e nel gas purificato serve come criterio per il dimensionamento delle apparecchiature di assorbimento e desorbimento. In altri termini, tanto maggiore deve essere la rimozione del componente e tanto minore occorre che sia la sua pressione parziale nel gas assorbente, perché questo aumenta la forza motrice nello scambio di materia. Quindi alta purezza del gas richiede anche alta purezza dell'assorbente, ovvero rigenerazione molto spinta.

Apparecchiature di assorbimento e desorbimento

Poiché le reazioni fra fase liquida e gassosa sono sostanzialmente più lente di quelle fra stessi stati di aggregazione, occorrono volumi relativamente elevati nelle installazioni di assorbimento e desorbimento. Inoltre occorre prevedere accessori meccanici per creare la maggior interfaccia possibile per aumentare lo scambio di massa fra le due fasi. Gli interni delle apparecchiature devono essere progettati in modo da creare turbolenza, ridurre le perdite di carico e garantire buon

trasferimento di materia. Fra le varie soluzioni proposte, le colonne a piatti ed a riempimento restano comunque le più comuni perché funzionano bene oltre che nella distillazione, anche nell'assorbimento.

Ritorniamo alla legge di Henry:

$$p_i = H_i x_i$$

supponendo comportamento di gas ideale e cioè

$$p_i = y_i P$$

Si ottiene:

$$y_i = \frac{H_i x_i}{P}$$

Volendo scrivere la relazione fra composizione nella fase gas e nella fase liquida nella forma

$$y_i = K_i x_i$$

Si ottiene

$$K_i = \frac{H_i}{P}$$

Ovvero la relazione fra y_i ed x_i è una retta passante per l'origine.

Possiamo schematizzare l'assorbitore come in figura 10 e fare i bilanci di materia come visto per la distillazione. Facendo riferimento alla sezione indicata in figura, il bilancio diventa:

$$y = \frac{L}{V} x + \left(y_{in} - \frac{L}{V} x_{out} \right)$$

Dove:

y ed x sono le frazioni molari in fase liquida e vapore

in ed *out* indicano ingresso ed uscita

L e V sono le portate di liquido e vapore rispettivamente

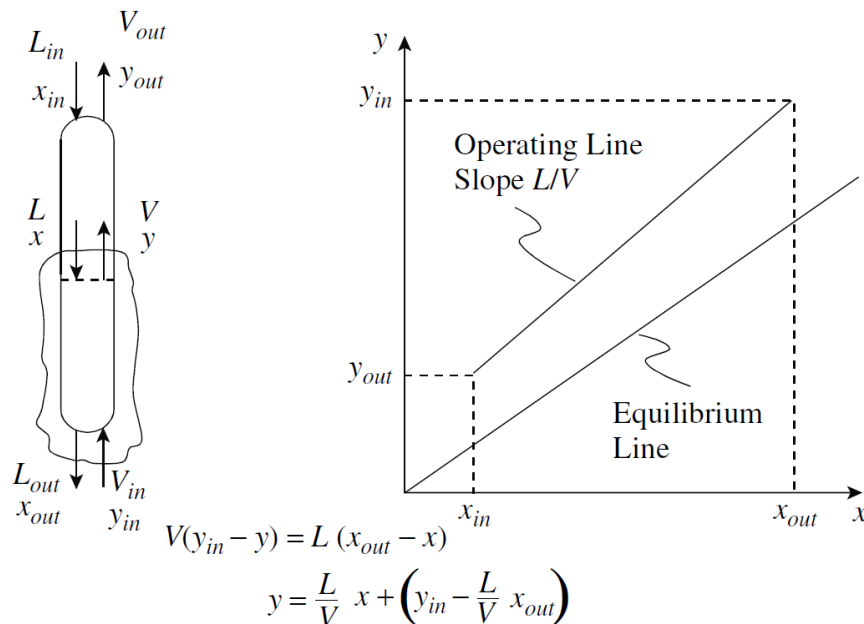


Figure 10.1 Equilibrium and operating lines for an absorber.

Anche questa è una retta e, come nel caso della distillazione, la chiamiamo *retta di lavoro*. Se si assume che la portata di gas sia fissata dalle condizioni del processo, consideriamo come variabile la portata di liquido e possiamo individuare il valore minimo di L come indicato in figura 10.2:

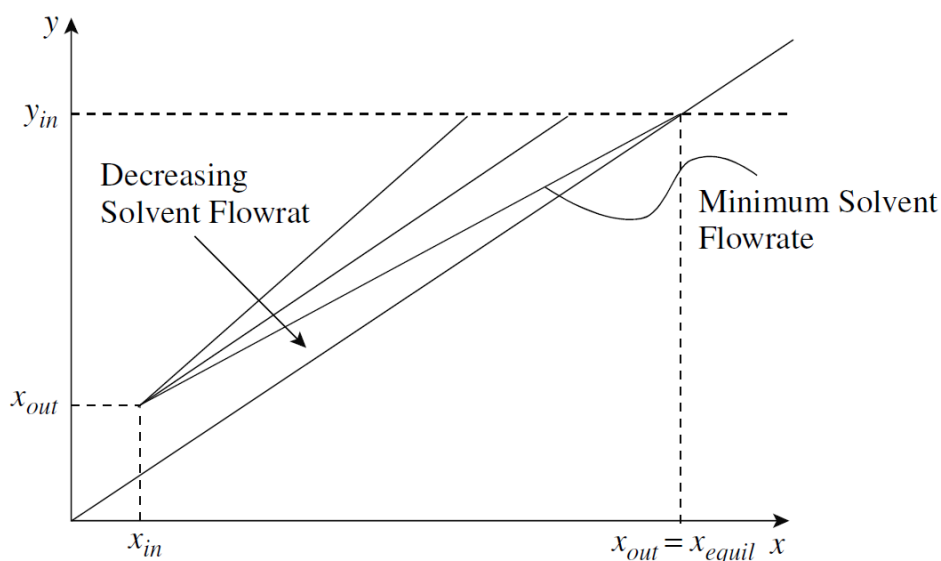


Figure 10.2 Minimum liquid–vapor ratio for absorbers.

Una costruzione grafica analoga al metodo di McCabe-Thiele permette di calcolare il numero di stadi teorici (figura 10.3).

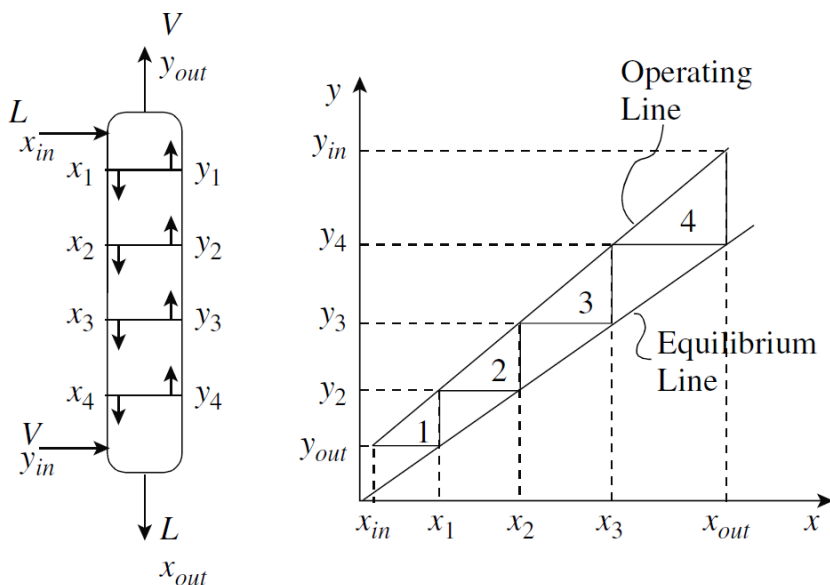


Figure 10.3 Equilibrium countercurrent stage operation for absorbers.

Lo stripping è l'operazione inversa dell'assorbimento, ovvero consiste nella rimozione di una componente disciolta nel liquido per mezzo di una corrente gassosa. Questo è illustrato in figura 10.4, nella quale occorre notare che la retta di lavoro si trova questa volta sotto quella di equilibrio.

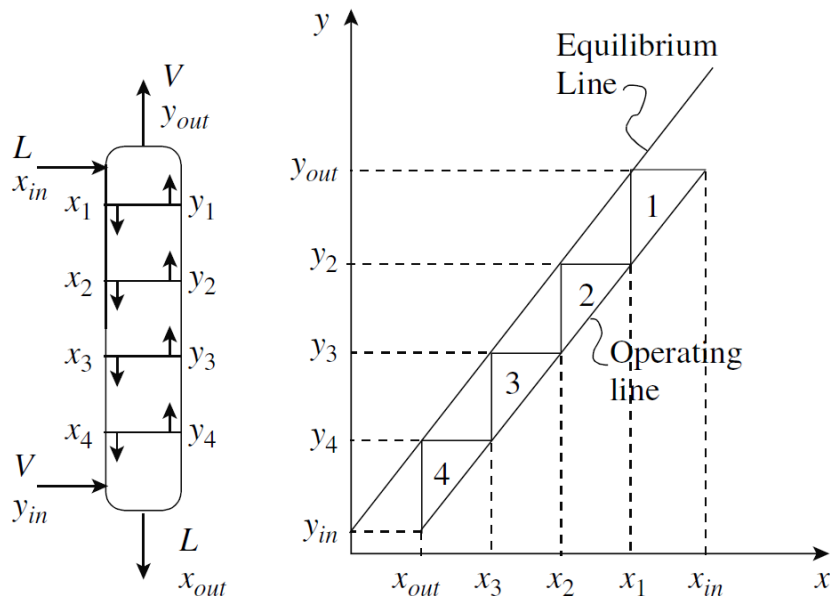


Figure 10.4 Equilibrium countercurrent stage operation for stripping.

Se l'assorbimento è la scelta come metodo di separazione, allora occorre fare una selezione preliminare delle principali variabili di progetto per poter procedere correttamente:

1. Flusso della fase liquida. La portata di liquido è determinata dal fattore di assorbimento (L/K_iV) per il componente chiave. Il fattore di assorbimento determina quanto rapidamente il componente i si assorbirà nella fase liquida. Il fattore di assorbimento deve essere maggiore di 1 per avere un elevato grado di rimozione del soluto. Poiché L/K_iV aumenta, all'aumentare della portata di liquido L diminuisce il numero di piatti teorici necessari per una data separazione. Però al tempo stesso un aumento di L comporta un aumento dei costi operativi. In linea di massima l'intervallo ottimale è $1.2 < L/K_i V < 2.0$. spesso si lavora con valori di 1.4.
2. Temperatura. Diminuire la temperatura aumenta la solubilità del soluto. In un assorbitore, il trasferimento del soluto da fase gas o vapore al liquido spesso comporta un rilascio di calore e questo porta a temperature che aumentano lungo la colonna. Se il componente da separare è diluito, allora l'effetto del calore è modesto, ma in caso contrario l'aumento di temperatura nella colonna sarà significativo e questo è indesiderato perché si accompagna con la diminuzione di solubilità. Per questo motivo, spesso gli assorbitori hanno dei punti intermedi di raffreddamento (di solito fatti con acqua, ma se serve sono dei veri e propri impianti di refrigerazione). Inoltre, se il solvente è volatile, ci sarà una sua parziale perdita. Questo va evitato se è costoso o tossico e quindi occorre per esempio uno stadio di condensazione in testa alla colonna.
3. Pressione. Alte pressioni portano a maggior solubilità, ma sono anche costose per la fase di compressione e quindi di nuovo ci sarà una via intermedia ottimale.

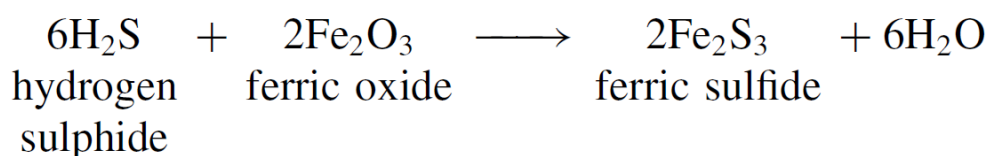
Ovviamente, a fine operazione il componente assorbito deve essere recuperato dal liquido e quindi occorrerà una fase di stripping. Per questa varranno considerazioni analoghe, ma magari opposte, per esempio la temperatura tenderà a diminuire per effetto del desorbimento e la bassa pressione è desiderabile.

Adsorbimento

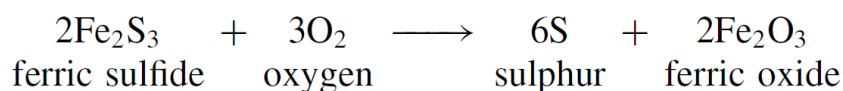
L'adsorbimento è un processo nel quale le molecole di un adsorbato si attaccano alla superficie solida di un adsorbente. I processi di adsorbimento si possono dividere in due grandi classi:

1. **Adsorbimento fisico**, nel quale fra adsorbente ed adsorbato si forma un legame di tipo fisico
2. **Adsorbimento chimico** nel quale fra i due si formano dei legami di natura chimica.

Un esempio di adsorbimento chimico è la reazione fra solfuro di idrogeno ed ossido ferrico:



L'ossido ferrico è l'adsorbente e dopo che si è trasformato chimicamente in solfuro di ferro, può essere rigenerato con un processo ossidativo:



Una volta rigenerato, l'adsorbente è pronto per il riutilizzo. Come detto, l'adsorbimento fisico non coinvolge legami di natura chimica fra adsorbente ed adsorbato. La tabella 10.3 riassume le principali differenze fra i due tipi di adsorbimento.

Table 10.3 Physical and chemical adsorption⁹.

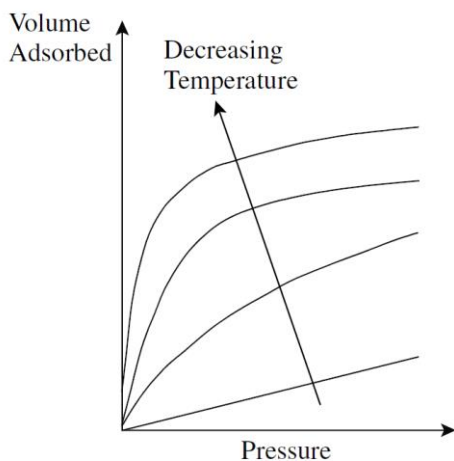
	Physical adsorption	Chemical adsorption
Heat of adsorption	Small, same order as heat of vaporization (condensation)	Large, many times greater than the heat of vaporization (condensation)
Rate of adsorption	Controlled by resistance to mass transfer Rapid rate at low temperatures	Controlled by resistance to surface reaction Low rate at low temperatures
Specificity	Low, entire surface availability for physical adsorption	High, chemical adsorption limited to active sites on the surface
Surface coverage	Complete and extendable to multiple molecular layers	Incomplete and limited to a layer, one molecule thick
Activation energy	Low	High, corresponding to a chemical reaction
Quantity adsorbed per unit mass	High	Low

Nel seguito, ci occuperemo di adsorbimento fisico, comunemente usato per la separazione di gas, ma anche per la rimozione di piccole quantità di componenti organici da correnti liquide.

Per questo processo si possono utilizzare tipi differenti di adsorbenti, fra cui:

1. Carbone attivo. Si tratta di una forma di carbonio, che è stato trattato in modo da ottenere un solido con una elevatissima porosità interna. Praticamente qualsiasi materiale a base di carbonio può essere utilizzato come materia prima per la sua produzione. Carbone, petrolio, legno, gusci di noci etc. Il metodo più comune per la sua produzione consiste nello scaldare il solido a circa 400-500 °C. segue una ossidazione controllata (attivazione) per riscaldamento a temperature ancora maggiori (sino a 1000 °C) in presenza di vapor d'acqua o anidride carbonica per sviluppare la porosità e l'attività superficiale. L'adsorbimento con carbone attivo è il metodo più comune per la separazione di vapori organici dai gas. Si usa per separazioni in fase liquida, come per esempio per decolorare o deodorizzare delle soluzioni acquose.
2. Gel di silice. È una forma amorfa e porosa della silice (SiO_2) ed è preparata per trattamento acido di soluzioni di silicati sodici poi essiccati. La superficie del gel di silice ha buona affinità per l'acqua ed il suo uso primario è la disidratazione dei gas e liquidi organici.
3. Allumina attiva. È una forma porosa dell'ossido di alluminio (Al_2O_3), prodotta riscaldando ossido di alluminio idrato a circa 400 °C in aria. Si usa prevalentemente per disidratare gas e liquidi, ma si può usare anche per adsorbire gas e liquidi diversi dall'acqua.
4. Setacci molecolari (zeoliti). Si tratta di alluminosilicati cristallini e la principale differenza con gli altri adsorbenti è proprio la loro cristallinità ed il fatto che l'adsorbimento avvenga all'interno dei cristalli. Questo comporta che ci sia una struttura porosa con una gran regolarità ovvero uniformità nella dimensione dei pori. L'accesso ai siti di adsorbimento è quindi controllato dalle dimensioni dei pori e per questo le zeoliti possono adsorbire molecole di piccole dimensioni separandole da quelle più grandi, agendo così come dei setacci molecolari. Le zeoliti adsorbono o respingono in maniera selettiva sulla base di differenze in dimensioni della molecola, forma, polarità. Le applicazioni includono una grande varietà di separazioni di gas e liquidi. Per esempio la rimozione del solfuro di idrogeno dal gas naturale o dell'anidride carbonica dall'aria, la separazione del p-xilene da miscele di aromatici, del fruttosio dallo zucchero, etc.

La capacità di un adsorbente di adsorbire un adsorbato si può rappresentare con delle isoterme, come mostrato in figura 10.7 a.



(a) Adsorption isotherms.

Figura 10.7 a

Oppure con delle isobare (10.7 b):

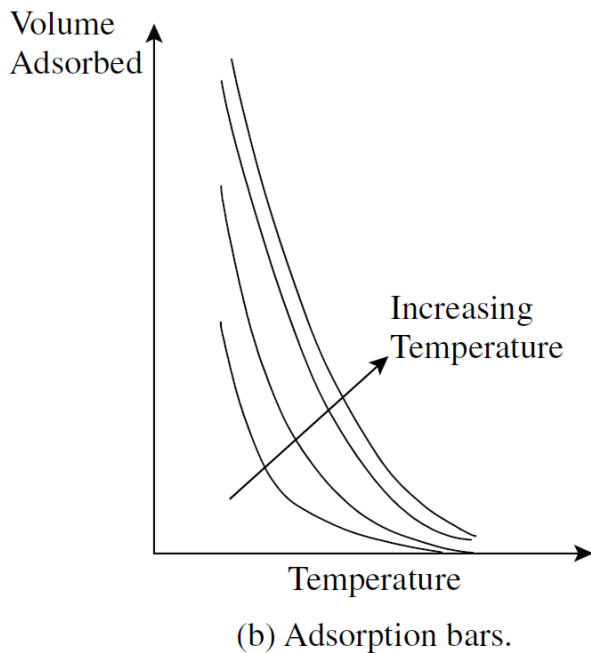


Figura 10.7 b (la scritta nella figura è sbagliata, si tratta di isobare a pressione crescente)

In generale si può dire che l'adsorbimento aumenta al diminuire della temperatura ed all'aumentare della pressione.

Isoterme di adsorbimento

Per quanto riguarda la descrizione del fenomeno dal punto di vista quantitativo, quello che di solito viene fatto è utilizzare delle correlazioni ricavate per via sperimentale. I dati sperimentali relativi alle isoterme di adsorbimento generalmente vengono correlati con una delle seguenti tre espressioni:

Isoterma di Langmuir

$$V = \frac{V_m b p}{1 + b p}$$

Isoterma di Freundlich

Per adsorbimento da liquidi:

$$q = K p^n$$

Isoterma di Brunauer-Emmet-Teller (BET)

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{p}{p_0}$$

Dove:

V è il volume di gas (misurato a c.n. adsorbito dall'unità di massa di adsorbente

V_m è il volume di gas (misurato a c.n.) adsorbito dall'unità di massa di adsorbente che corrisponde al rivestimento con uno strato continuo di adsorbato di spessore monomolecolare

b è una costante empirica ($1/\text{pressione}$)

p è la pressione parziale dell'adsorbendo nella miscela gassosa di cui fa parte

k, n costanti empiriche

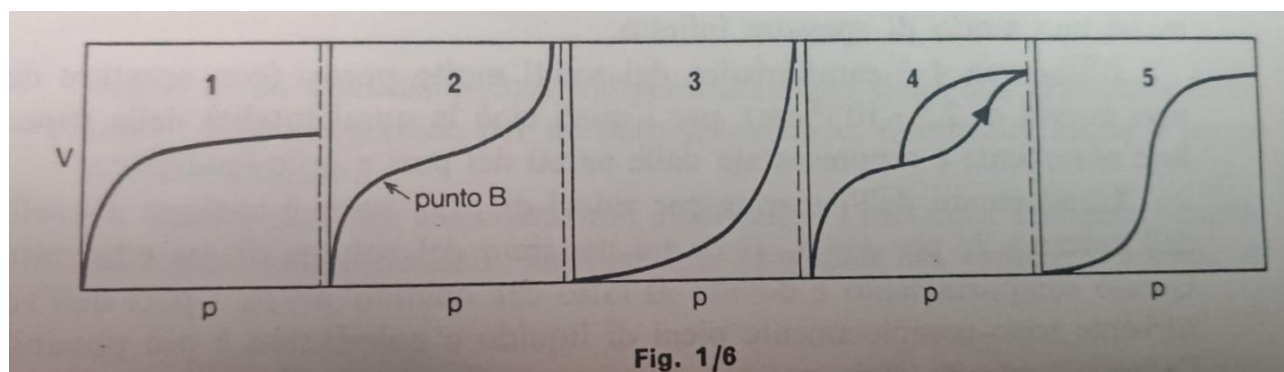
q quantità in peso di gas adsorbito dall'unità di peso di adsorbente

p_0 è la tensione di vapore dell'adsorbato considerato liquido puro

C è una costante caratteristica della particolare interazione all'interfaccia gas adsorbendo-solido

Nel caso in cui invece che un gas l'adsorbendo sia un liquido, i termini di pressione parziale possono essere sostituiti con la concentrazione della specie. Le isoterme sono scritte in termini di pressione parziale (concentrazione) di uno specifico componente, ma le si può usare anche se la identità del soluto è sconosciuta. Per esempio, l'adsorbimento è usato per decolorare i liquidi e in certi casi, la concentrazione del soluto può essere misurata per esempio con un colorimetro. La espressione si può scrivere in termini di unità arbitrarie della intensità del colore, fatta l'assunzione che la scala di colore vari linearmente con la concentrazione di soluto responsabile del colore.

Nella pratica occorre tener presente che nessuna di queste tre equazioni è in grado di interpretare tutti i tipi di isoterme di adsorbimento che si possono misurare sperimentalmente. In altre parole, nessuna di queste equazioni inquadra la globalità del fenomeno, ma ognuna ha validità limitata a singoli casi. Nella figura 1.6 sono riportati i cinque tipi di isoterme riscontrati sperimentalmente:



È intuitivo che le curve con convessità verso l'alto sono favorevoli per l'adsorbimento del soluto (e quindi sfavorevoli per il suo desorbimento), mentre quelle con convessità verso il basso sono sfavorevoli per l'adsorbimento e favorevoli per il desorbimento. In luogo di p possiamo considerare che in ascissa ci sia il rapporto p/p_0 .

L'isoterma del **tipo 1** è rappresentativa dell'adsorbimento fatta da un solido avente pori molto piccoli (ad esempio il carbone attivo), cioè 1-10 volte la grandezza media della molecola gassosa che viene adsorbita. L'andamento di questa isoterma è analiticamente rappresentato dalla isoterma di *Langmuir*: per pressioni parziali p molto basse il denominatore è circa 1 (ovvero il volume di gas adsorbito varia linearmente con la pressione), mentre per pressioni parziali molto alte V tende a V_m . La ragione della presenza di questo limite superiore risiede nel fatto che la quasi totalità della superficie adsorbente è data dalle pareti dei pori e dei capillari, che avendo diametro molto piccolo

risultano completamente riempiti appena si è formato lo strato monomolecolare di adsorbando sulle loro pareti.

L'isoterma del **tipo 2** è relativa all'adsorbimento di un gas da parte di un solido finemente suddiviso, ma non poroso, oppure di un solido avente pori più larghi (rispetto al caso 1), quando il gas adsorbito è un inerte (esempio azoto) e la temperatura è quella di liquefazione. Questa isoterma è ben rappresentata dalla equazione di BET. Nel punto B indicato in figura, si ha il completamento dello strato monomolecolare di adsorbato ed il volume di gas adsorbito è pari a V_m . Dal punto B in poi si ha formazione di strato plurimolecolare che in teoria può raggiungere anche uno spessore infinito.

L'isoterma di **tipo 3** è caratteristica dell'adsorbimento di vapori di Br_2 ed I_2 a temperatura ambiente. La quantità di vapore adsorbito cresce senza limiti al tendere all'unità del rapporto p/p_0 . Questo significa che anche in questo caso sull'adsorbente si può formare uno strato di spessore infinito. L'adsorbimento di questo tipo è anche detto adsorbimento cooperativo, nel quale l'attrazione reciproca delle molecole di adsorbato è maggiore della loro attrazione da parte dell'adsorbente. Il calore di liquefazione può essere preso come misura dell'interazione adsorbato-adsorbato, il calore di adsorbimento come misura dell'interazione adsorbato-adsorbente. Si hanno isoterme del tipo 3 quando i due calori sono all'incirca equivalenti.

L'isoterma del **tipo 4** è caratteristica dei solidi molto porosi per i quali la quasi totalità della superficie adsorbente è rappresentata dalle pareti dei pori e delle fenditure. L'andamento dell'isoterma per valori di p/p_0 bassi è analoga a quello della isoterma 2 e per $p=p_0$ si ha un massimo per il volume di gas adsorbito. Questo comportamento è dovuto al fatto che quando $p=p_0$ i pori dell'adsorbente sono completamente pieni di liquido e non è possibile adsorbire altro gas. È interessante notare che in fase di desorbimento l'isoterma assume un andamento diverso, ovvero c'è un'isteresi di adsorbimento, cosa tipica dei materiali adsorbenti molto porosi e con pori capillari, per capire questo comportamento è necessario tener conto del fatto che:

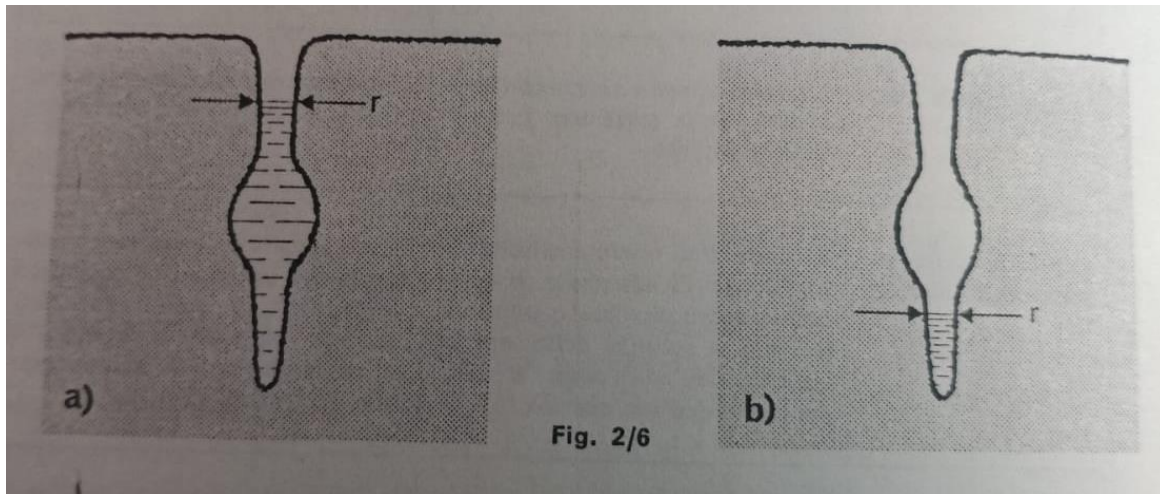
- a) La tensione di vapore di un liquido (adsorbato) è tanto minore quanto più la sua superficie libera è concava, ovvero quanto maggiore è il fenomeno di capillarità,
- b) I pori del materiale adsorbente sono dei capillari aventi diametro irregolare.

Nella fase di desorbimento, nel poro di raggio r il liquido inizia ad evaporare da un menisco appena la pressione scende sotto un valore critico P dato dall'equazione di *kelvin*:

$$\ln\left(\frac{p_0}{p}\right) = \frac{2\sigma v}{rRT}$$

Con σ tensione superficiale e v volume molare dell'adsorbato in forma liquida. Questa equazione ci dice che se il diametro del capillare diminuisce, anche la pressione parziale alla quale devo portare il componente per farlo evaporare diminuisce. Ovvero, la fuoriuscita dai pori piccoli è più difficile. Questo vuol dire che in fase di adsorbimento i pori piccoli si riempiono facilmente e per primi, mentre in fase di desorbimento saranno quelli grandi a rilasciare per primi. Con riferimento alla figura 2.6 che mostra la sezione di un poro, supponiamo che questo, dopo adsorbimento, sia completamente riempito di adsorbato. Se durante il desorbimento la pressione parziale dell'adsorbendo in fase gassosa è p_a e corrisponde alla tensione di vapore che ha il liquido (adsorbato) quando il raggio del capillare è r , è evidente che durante il desorbimento il livello del liquido scende fino a raggiungere il punto indicato in figura 2.6.b e quindi il poro non si vuota

ulteriormente perché dopo il diametro è minore di r e quindi la tensione di vapore non basta per il suo desorbimento.



L'isoterma del **tipo 5** per bassi valori dell'ascissa è analoga alla isoterma 3. Per ascissa unitaria raggiunge il massimo. Questo vuol dire che in questo caso lo spessore massimo di adsorbato ha un valore finito.

Apparecchiature

L'adsorbimento si può fare in letti fissi come in figura (10.8 a) e questo è il caso più comune.

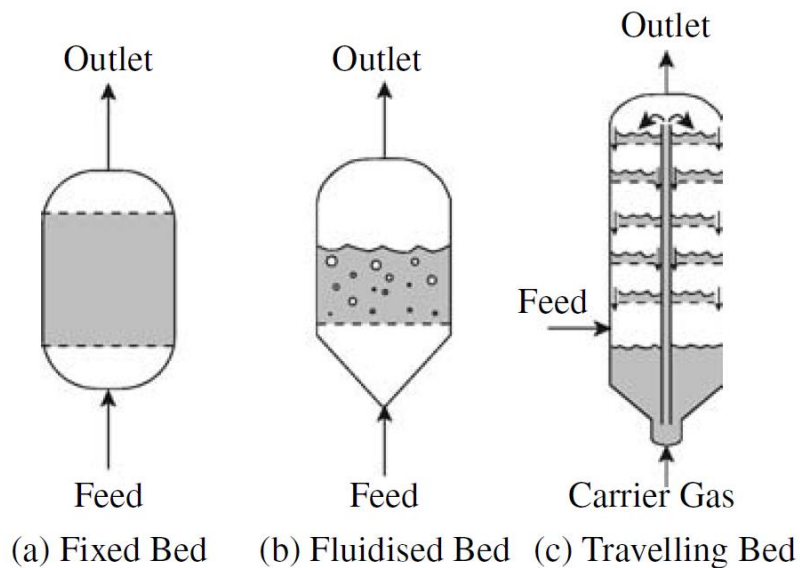


Figure 10.8 Different contacting arrangements for adsorber design.

Però si usano anche letti fluidi e letti mobili.

Nel caso del letto fisso, l'adsorbimento non avviene in maniera uniforme nel letto ed il fronte di adsorbimento si muove attraverso il letto nel tempo, come mostrato in figura 10.9.

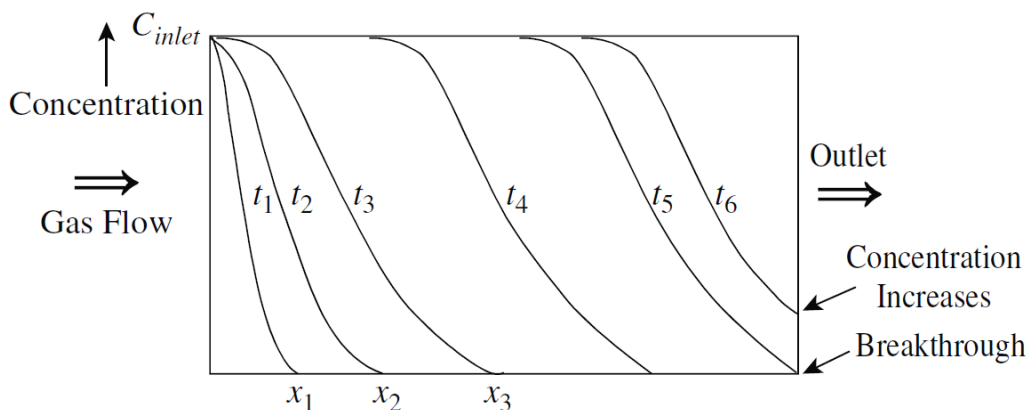


Figure 10.9 Concentration profiles through an adsorption bed exhibit a moving front.

Il punto al quale la concentrazione in uscita comincia ad aumentare è il *punto di sfondamento*. Dopo questo punto, o meglio anche prima, il letto deve essere messo in rigenerazione. Questa cosa si può fare se si hanno diversi letti operanti in parallelo, dei quali volta per volta se ne tiene uno in rigenerazione. Le opzioni per la rigenerazione sono:

- Vapore. È il metodo più comune per il recupero di materiale organico da carbone attivo. Si passa del vapore a bassa pressione attraverso il letto in controcorrente rispetto al flusso durante il funzionamento. Poi si condensa il vapore insieme ai composti organici.
- Gas caldo. È una soluzione che si può usare se poi il gas rigenerante viene alimentato ad un inceneritore. Normalmente si usa aria oppure azoto se ci possono essere problemi di infiammabilità.
- Variazioni di pressione. Se si usa un gas a bassa pressione si favorisce il desorbimento.
- Rigenerazione all'esterno. In certi casi non si riesce a fare una rigenerazione lasciando il solido nella stessa apparecchiatura. Per esempio il carbone attivo può essere rimosso e rigenerato per trattamento in una fornace, seguito da riattivazione con vapor d'acqua.

Quando si usano letti fissi, ci sono varie soluzioni che possono essere adottate per passare da lavoro a rigenerazione. In genere si utilizzano cicli che coinvolgono 2, 3 o 4 letti. Al crescere del numero di letti, cresce la complessità della fase di shift, ma al tempo stesso il sistema diventa più efficiente.

Ovviamente in fase operativa il letto non lavora in condizioni di equilibrio e questa è una causa di perdita di efficienza rispetto al valore teorico. Altre cause possono essere:

- Calore di adsorbimento
- Presenza nel flusso di altre componenti in competizione per i siti di adsorbimento (sia nel gas da purificare, sia in quello per la rigenerazione)

In genere le apparecchiature si dimensionano pari a due-tre volte il valore teorico calcolato in condizioni di equilibrio.

Membrane

Una membrana agisce come una barriera semipermeabile fra due fasi per creare una separazione grazie al controllo della velocità di movimento di diverse specie attraverso la membrana stessa. La separazione può coinvolgere due gas (vapori), due fasi liquide o una fase liquida ed una vapore. La alimentazione viene quindi separata in un *ritenuto* (la parte che non è passata attraverso la membrana) ed un *permeato* (la parte che invece è passata). La forza motrice per il processo di separazione è una differenza di pressioni parziali (gas o vapori) o di concentrazione (liquidi). Nel caso di correnti liquide, la forza motrice può essere generata usando un solvente nella zona permeato, oppure un campo elettrico, se il soluto è ionico.

Perché il processo sia conveniente, la membrana deve possedere una elevata permeabilità ed al tempo stesso una elevata differenza di permeabilità per le specie da separare. La permeabilità per una data specie che deve fluire attraverso una membrana di un dato spessore è un parametro analogo al coefficiente di trasferimento di massa, ovvero rappresenta il flusso della specie per unità di superficie e per unità di forza motrice. Il flusso può quindi esprimersi come:

$$N_i = \overline{P}_{M,i} \Delta c_i = \frac{P_{M,i}}{\delta_M} \Delta c_i$$

Dove:

N_i è il flusso del componente i per unità di superficie di membrane

$\overline{P_{Mi}}$ la permeanza del componente i nella membrana

P_{Mi} la permeabilità del componente i (nel materiale della membrana)

δ_M lo spessore della membrana

In genere i dati di permeabilità si ricavano sperimentalmente ed il valore aumenta con l'aumentare della temperatura. Noti i valori di due permeabilità, si può definire un fattore di separazione (o selettività) come:

$$\alpha_{i,j} = \frac{P_{Mi}}{P_{Mj}}$$

Un'altra importante variabile che deve essere definita è il taglio o frazione di alimentazione che è permeata, definita come:

$$\theta = \frac{F_P}{F_F}$$

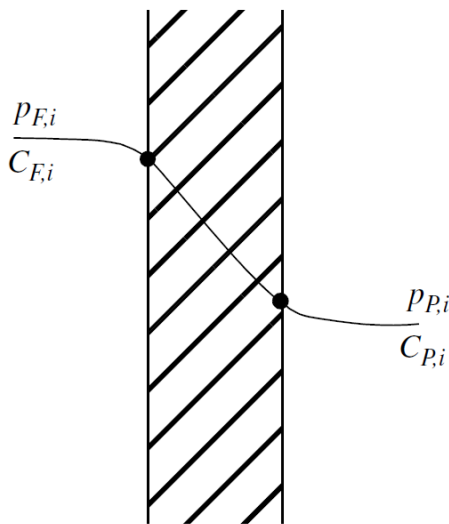
Dove

F_P è il flusso volumetrico di permeato

F_F è il flusso volumetrico della alimentazione

Le membrane si possono distinguere in due grandi categorie:

1. **Microporose.** Caratterizzate da pori interconnessi, che sono piccoli, ma grandi in confronto alle dimensioni delle molecole più piccole. Se i pori sono di dimensioni dell'ordine delle dimensioni delle molecole per almeno alcuni dei componenti della miscela di alimentazione, allora la diffusione di questi sarà ostacolata, ovvero molto lenta e questo porta alla loro separazione, concentrandoli nel flusso ritenuto. Se addirittura i pori sono più piccoli delle molecole, allora si ha un effetto di filtrazione da parte della membrana. Nelle membrane microporose, si stabiliscono dei profili di concentrazione (pressione parziale) come mostrato in figura 10.10 a.



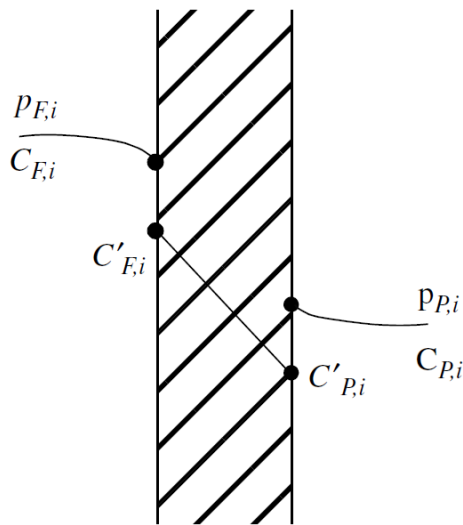
(a) Porous membrane.

In generale, le membrane microporose hanno elevata permeabilità e modesta selettività

2. **Dense.** In questo caso la permeazione richiede diffusione verso la superficie della membrana, dissoluzione nel materiale della membrana, diffusione nella membrana ed infine desorbimento dall'altro lato. La permeabilità dipende sia dalla solubilità sia dalla diffusione e quest'ultima può essere molto lenta, ma anche molto selettiva. Per questo motivo, con le membrane dense si possono ottenere elevati fattori di separazione oppure elevate permeabilità, ma non entrambe le cose contemporaneamente.

Questo problema si risolve con l'utilizzo di membrane *asimmetriche*, che hanno uno strato sottile e denso (strato *permselettivo*) supportato da uno strato più spesso e microporoso che funge da substrato con la funzione di supporto alla parte densa. Il substrato si può usare sia da un lato solo sia da entrambi i lati dello strato denso. Il supporto da entrambi i lati conviene se occorre fare un'inversione del flusso per motivi per esempio di pulizia della membrana. La resistenza controllante per il flusso di una specie sarà data dallo strato denso, il quale è vero che ha valori bassi di permeabilità, ma grazie al supporto può avere anche spessori molto piccoli in modo da avere complessivamente un buon flusso. Lo spessore dello strato denso è in genere dell'ordine di 0.1 fino a 10 μm per la separazione di gas. Il supporto poroso invece è di spessore maggiore e tipicamente superiore ai 100 μm . In questo modo, con le membrane asimmetriche, quando fra le specie c'è una grande differenza di peso molecolare, si può ottenere sia alta permeabilità sia alta selettività.

Nella figura 10.10 a si vede che per la membrana porosa i profili di pressione parziale o concentrazione sono continui nel passare dalla soluzione alla membrana. Le cose sono diverse con membrane dense, non porose, come mostrato in figura 10.10 b.



(b) Dense membrane.

Figura 10.10b (il profilo a destra è sbagliato, la concentrazione nel permeato deve essere minore di quella nella membrana).

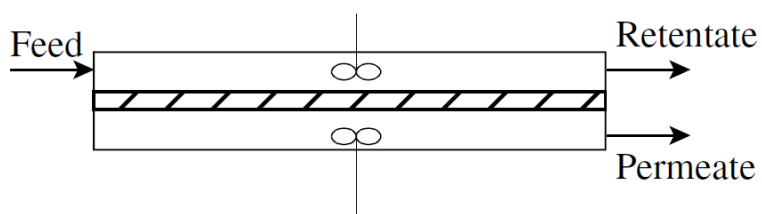
La concentrazione all'interfaccia fra la fase fluida e la membrana è diversa. Le concentrazioni all'interfaccia della membrana e subito fuori della membrana si possono correlare in base ad un coefficiente di partizione dell'equilibrio $K_{M,i}$:

$$K_{M,i} = \frac{C'_{F,i}}{C_{F,i}} = \frac{C'_{P,i}}{C_{P,i}}$$

Dove i simboli sono quelli riportati nella figura.

La maggior parte delle membrane sono fatte con polimeri sintetici. Le applicazioni di queste membrane sono in genere limitate a temperature sotto i 100 °C ed alla separazione di specie chimiche inerti. Quando occorre operare a temperature maggiori oppure con specie non inerti, le membrane microporose possono essere fatte di materiali ceramici o metallici (es. palladio).

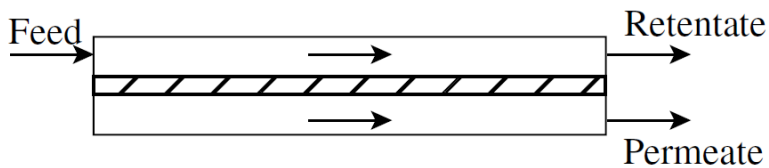
Per le membrane si possono concettualizzare quattro tipi di flusso idealizzato, come mostrato in figura 10.11.



(a) Well-mixed flow.

figura 10.11 a

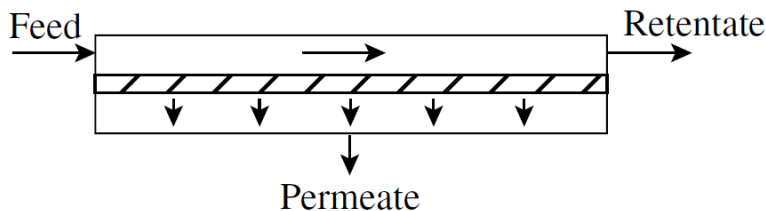
In questo caso sia il lato permeati che quello del ritenuto sono agitati.



(b) Cocurrent flow.

figura 10.11 b

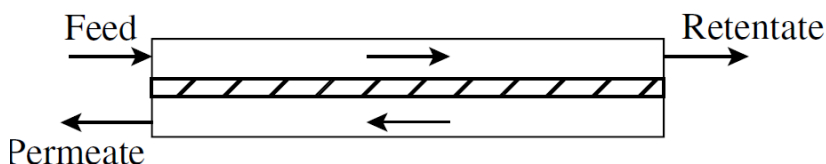
I due flussi sono in equicorrente ed in direzione parallela alla superficie della membrana. Il fluido permeato di fianco alla membrana consiste in fluido che è appena passato dalla membrana in quella posizione, più quello che era permeato in precedenza. Questo comporta che la sua portata cresca in funzione della posizione (così come quella del ritenuto deve diminuire). Questa variazione di portata può creare delle difficoltà a livello di gestione dell'impianto ed è il motivo per cui è stato proposto il flusso incrociato:



(c) Cross flow.

figura 10.11. c

Infine, il quarto caso è quello di flusso controcorrente.



(d) Countercurrent flow.

Per questi casi ideali, gli studi effettuati indicano che in generale, ed a parità di condizioni operative, il flusso controcorrente è quello che permette la miglior separazione, ovvero richiede la minor superficie di membrana. Segue il flusso incrociato, l'equicorrente e per ultimo il flusso agitato. Nella pratica non è detto che ci si possa riferire ad uno di questi quattro tipi. Il flusso reale dipende molto dalla geometria del sistema, ma anche dalle condizioni operative. Come detto, i due sistemi più comuni sono la spirale e le fibre cave. Nel caso a spirale, si hanno delle membrane a foglio, separate da degli spaziatori per il flusso di alimentazione e permeato, arrotolate a formare una spirale ed inserite in un recipiente in pressione. Le fibre cave, come dice il nome, sono membrane cilindriche messe in serie secondo uno schema che ricorda gli scambiatori a fascio tubiero. Lo strato permselectivo è sul lato esterno della fibra. La alimentazione entra esternamente alle fibre ed il permeato entra nelle fibre, almeno nel caso più comune.

In tutti i processi a membrana, le condizioni della alimentazione hanno una influenza importante sulle prestazioni dell'unità di scambio. Questo per esempio significa che in genere servono dei

pretrattamenti come la filtrazione per impedire l'intasamento e potenziale danneggiamento della membrana.

Vediamo quali sono i casi di maggior importanza pratica per le separazioni a membrana.

Permeazione di gas.

La alimentazione è ad elevata pressione ed in genere contiene alcune specie di basso peso molecolare (tipicamente meno di 50 g/mole) da separare dalle altre di peso molecolare più elevato. L'altro lato della membrana è mantenuto a bassa pressione in modo da avere un gradiente di pressione elevato attraverso la membrana (il che equivale ad una buona forza motrice), in genere fra i 20 ed i 40 bar. È anche possibile separare un vapore organico da un gas (es. aria) usando una membrana che è più permeabile alla specie organica che al gas. Tipiche applicazioni della permeazione di gas sono:

- Separazione di idrogeno da metano
- Separazione dell'aria
- Rimozione di CO₂ ed H₂S dal gas naturale
- Recupero dell'elio dal gas naturale
- Aggiustare il rapporto H₂/CO nel gas di sintesi
- Disidratazione del gas naturale e dell'aria
- Rimozione di vapori organici dall'aria

La membrana è solitamente densa, ma in alcuni casi è microporosa. Se le resistenze esterne al trasferimento di massa vengono trascurate (con riferimento alla figura 10.10 sarebbe come dire che $P_{F,i}=P'_{F,i}$ e $P_{P,i}=P'_{P,i}$), riprendendo l'equazione

$$N_i = \bar{P}_{M,i} \Delta c_i = \frac{P_{M,i}}{\delta_M} \Delta c_i$$

La possiamo riscrivere come

$$N_i = \frac{P_{M,i}}{\delta_M} (p_{F,i} - p_{P,i})$$

Dove:

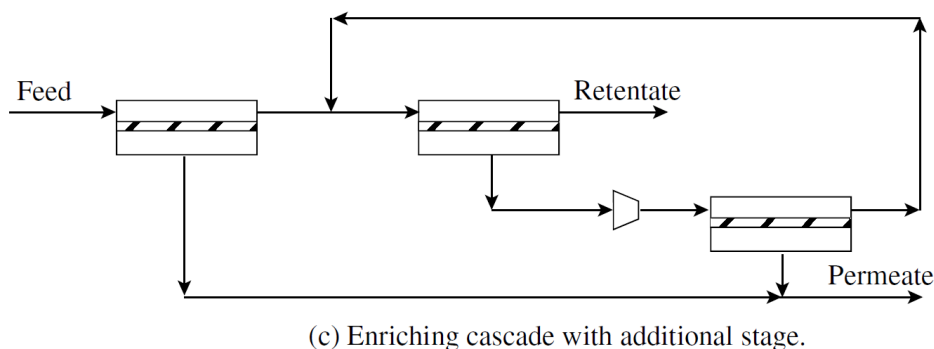
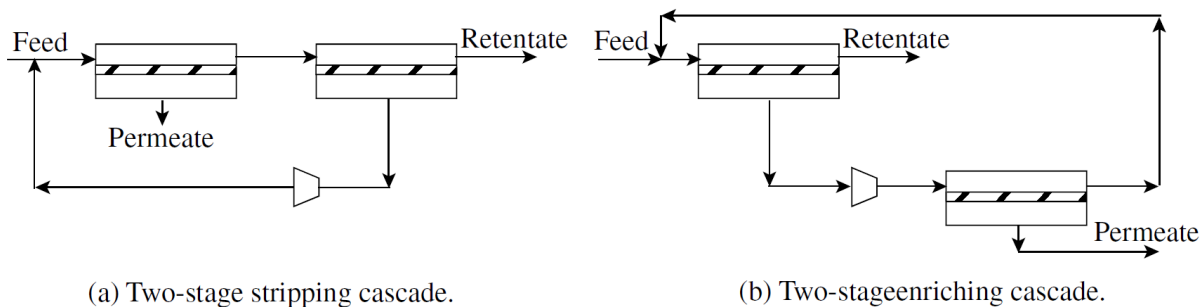
N_i = flusso molare del componente i

P_{Mi} la permeabilità del componente i (nel materiale della membrana)

δ_M lo spessore della membrana

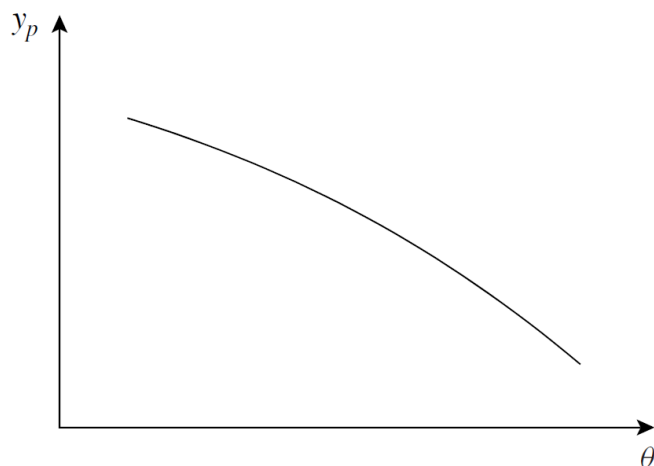
$p_{F,i}$ e $p_{P,i}$ sono le pressioni parziali del componente i ai due lati della membrana

gas di basso peso molecolare e/o alta polarità hanno elevata permeabilità e sono noti come “*fast gases*”. Invece gli “*slow gases*” hanno elevato peso molecolare e molecole simmetriche. Quindi, in base alla espressione scritta, i separatori per gas a membrana sono convenienti quando il gas da separare è già ad elevata pressione ed è richiesta solo una separazione parziale. Una separazione perfetta non è ottenibile, ma in generale un miglioramento del processo si può ottenere creando dei networks di membrane in serie, magari con dei ricircoli. La figura seguente mostra alcuni esempi.



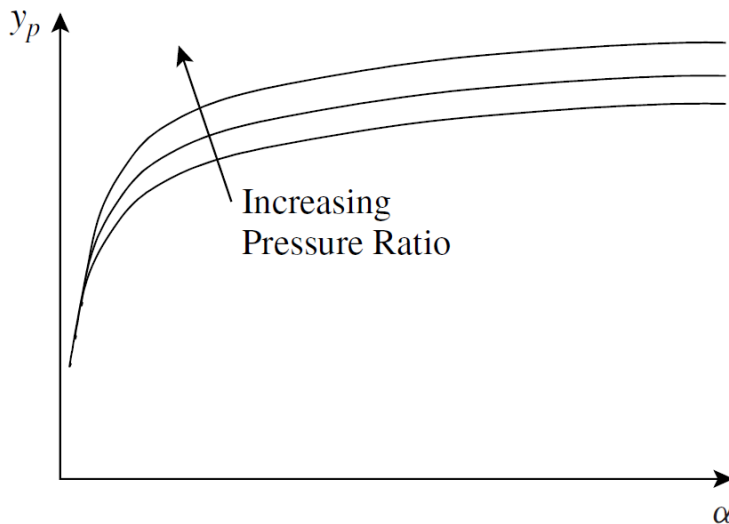
Ci sono alcuni compromessi che vanno considerati quando si progetta un sistema di separazione dei gas a membrana. In genere il costo del processo è determinato dal capitale di investimento per la membrana (il quale è proporzionale alla sua area) ed i compressori (acquisto e funzionamento) nel caso in cui la alimentazione sia a bassa pressione.

È ovvio dalla espressione del flusso molare, che convenga avere una membrana ad elevata permeabilità (che quindi permette minore area). La permeabilità aumenta con la temperatura e quindi alzare la T contribuisce a ridurre l'area della membrana, ma sfortunatamente le membrane polimeriche non consentono grandi cose da questo punto di vista. Altra cosa che si può fare è ridurre lo spessore. Però in tutte queste considerazioni bisogna sempre tener presente che questi effetti non si hanno solo sul componente desiderato, ma anche sugli altri e che conta anche il grado di recupero che si vuole ottenere. Per esempio, la figura seguente fa vedere che tanto maggiore è il rapporto fra permeato ed alimentazione e tanto minore è la purezza che si ottiene.



(a) Variation of permeate purity with stage cut.

In altri termini, se un componente deve essere recuperato come permeato, tanto più se ne recupera e tanto meno puro sarà. La figura 10.13 b mostra le variazioni di purezza del permeato in funzione della selettività:



(b) Variation of permeate purity with separation factor.

Figura 10.13 b

Come è intuitivo, tanto maggiore è la selettività e tanto maggiore la purezza che si ottiene. Inoltre, si vede che la purezza aumenta all'aumentare della pressione di transmembrana. Però la stessa figura mostra anche che oltre un certo valore della selettività, un ulteriore aumento della stessa non ha grande effetto sulla purezza.

In fase di progettazione ci sono tre aspetti principali di cui tener conto e che possono essere in competizione l'un con l'altro:

- Costo della membrana
- Costo del sistema di compressione
- Perdita di materiale non recuperato

Osmosi inversa

Nell'osmosi inversa il solvente permea attraverso una membrana densa asimmetrica che è permeabile al solvente, ma non al soluto. Il solvente è di solito acqua ed i soluti sono dei sali. Il principio dell'osmosi inversa è raffigurato in figura 10.14.

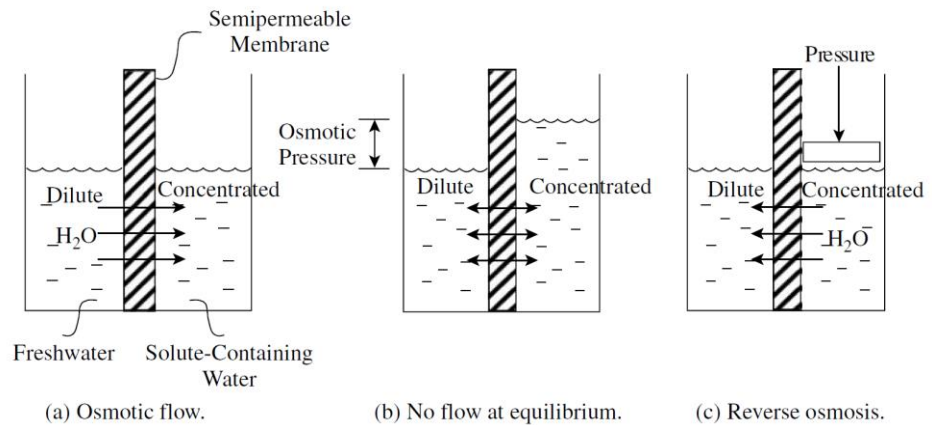


Figure 10.14 Reverse osmosis.

In 10.14 a un soluto è dissolto in un solvente in forma concentrata e viene separato dallo stesso solvente in forma diluita dalla membrana. Data la differenza di concentrazione attraverso la membrana, quello che avviene è un normale processo osmotico, nel quale il solvente passa attraverso la membrana per diluire la soluzione più concentrata e quindi andare verso la situazione di equilibrio rappresentata dalla equi-concentrazione. Però al contempo si forma un gradiente di livello che genera una contropressione, ovvero una forza motrice in senso opposto. Si arriva quindi ad una condizione di equilibrio (10.14 b). In questa situazione il flusso in un senso è uguale al flusso in senso opposto e quindi complessivamente nullo. Si tratta cioè di un equilibrio dinamico. La differenza di pressione idrostatica stabilita fra le due parti all'equilibrio è detta *pressione osmotica* della soluzione. In molti casi questo processo non è utile perché la direzione di flusso desiderata per il solvente è quella opposta (es. desalinizzazione dell'acqua di mare). Però se arrivati all'equilibrio si applica una pressione dal lato della soluzione concentrata (10.14 c), allora si causa una inversione nel verso di flusso rispetto al caso di flusso osmotico. Questo porta il solvente a passare dalla soluzione concentrata a quella diluita. È la cosiddetta osmosi inversa, che può essere usata per separare un solvente da una miscela solvente-soluto.

Il flusso attraverso la membrana può essere scritto come:

$$N_i = \frac{P_{M,i}}{\delta_M} (\Delta P - \Delta \pi) \quad (25)$$

Dove:

N_i = flusso di solvente attraverso la membrana

$P_{M,i}$ = permeabilità del solvente

δ_M = spessore della membrana

ΔP = pressione di transmembrana

$\Delta \Pi$ = differenza di pressione osmotica fra alimentazione e permeato

Quindi, all'aumentare della differenza delle pressioni, aumenta il flusso. Le differenze di pressioni usate nella pratica variano a seconda dei casi, ma generalmente sono fra i 10 e 50 bar, con casi fino a 100 bar. La pressione osmotica Π si può approssimare con la Van't Hoff:

$$\Pi = iRT \frac{N_S}{V}$$

Dove:

i = numero di ioni formati dalla dissociazione delle molecole di soluto (es $i=2$ per NaCl, $i=3$ per BaCl₂ etc.)

N_S = moli di soluto

V = volume di solvente puro

In genere le applicazioni della osmosi inversa sono sotto i 50 °C ed il processo oggi è molto applicato per la desalinizzazione dell'acqua di mare con produzione di acqua potabile. Altre applicazioni includono:

- Concentrazione di prodotti alimentari
- Concentrazione di cellule sanguigne
- Trattamenti di acque industriali di scarto per rimuovere ioni di metalli pesanti
- Separazione di solfati da acque di produzione della carta

L'osmosi inversa è particolarmente adatta alla separazione di materiali ionici da soluzioni acquose. Una grande varietà di specie ioniche può essere rimossa con efficienza maggiore del 90% o maggiore in un singolo stadio. L'impiego di stadi multipli può portare ad ulteriori arricchimenti. Un aspetto che è particolarmente importante nel dimensionamento di un impianto di osmosi inversa è la *polarizzazione di concentrazione*. Questo avviene dal lato alimentazione (quello concentrato) della membrana. Siccome il soluto non può permeare attraverso la membrana, la sua concentrazione nel liquido adiacente la superficie della membrana tende ad essere maggiore della concentrazione nella massa del fluido. Questa differenza causa un trasferimento di massa del soluto per diffusione dalla superficie della membrana verso il bulk, ovvero in senso opposto al flusso del solvente. Comunque questa differenza di concentrazione causa un aumento della pressione osmotica sulla superficie della membrana e quindi una riduzione della forza motrice ($\Delta P - \Delta \Pi$), ovvero una riduzione del flusso di solvente.

Nanofiltrazione

È ancora un processo a membrana dovuto ad una differenza di pressione, usando membrane asimmetriche. Rispetto alla osmosi inversa, la differenza è che in questo caso le membrane sono più porose. È un processo che si usa per separare ioni covalenti e ioni univalenti di grandi dimensioni. Ioni piccoli tipo Na⁺ o K⁺, Cl⁻ passano attraverso la membrana in maggior quantità. Per esempio, una nanofiltrazione può rimuovere il 50 % del cloruro di sodio ed il 90 % di solfato di calcio. La nanofiltrazione usa membrane meno sottili rispetto all'osmosi inversa e le pressioni di transmembrana di conseguenza devono essere inferiori (20-50 bar). Tipiche applicazioni sono:

- Addolcimento dell'acqua (rimozione di ioni calcio e magnesio)
- Rimozioni di ioni di metalli pesanti
- Concentrazione di prodotti alimentari

Ultrafiltrazione

È ancora un processo in pressione con membrane asimmetriche, ma ancora più porose. Particelle sospese e molecole grandi non passano attraverso la membrana e vengono recuperate in una

soluzione concentrata. Solvente e molecole di piccole dimensioni invece passano e vengono recuperate nel permeato. L'ultrafiltrazione si usa per separare particelle molto fini (0.001-0.02 μm), microrganismi e componenti organici con massa molecolare di almeno 1000 g/moli. Il flusso attraverso la membrana è ancora descritto dall'equazione (25). Anche in questo caso si pone il problema della polarizzazione di concentrazione. Si forma uno strato vicino alla membrana con alta concentrazione di soluti, maggiore che nel bulk. Come risultato, il flusso e la separazione sono quelle corrispondenti ad una concentrazione maggiore di quella reale (quindi flussi minori) e oltre una certa differenza di pressione il flusso diventa indipendente dalla differenza di pressione. Sotto questo valore limite c'è dipendenza lineare fra flusso e differenza di pressione, come dice la (25). Tipiche applicazioni sono:

- Chiarificazione di succhi di frutta
- Recupero di farmaci dai brodi di fermentazione
- Separazione acqua-olio
- Rimozione del colore
- Etc.

Microfiltrazione

Si rientra nel caso descritto per la separazione di miscele eterogenee. Si trattengono particelle di dimensioni attorno ai 0.05 μm . Sali e molecole di grandi dimensioni passano, mentre batteri e altre particelle biologiche non passano. Le applicazioni includono:

- Chiarificazione di succhi di frutta
- Rimozione di batteri da prodotti alimentari

Dialisi

Fa uso di membrane per separare specie in virtù della loro diversa velocità di diffusione in membrane microporose. Si usano membrane sia a foglio sia in forma di fibra. La alimentazione è il *dializzato*, che contiene dei soluti da separare e fluisce da un lato della membrana. Un solvente fluisce dall'altro lato e una parte può anche passare attraverso la membrana, il che riduce le prestazioni del processo perché diluisce il dializzato. La dialisi si usa per separare specie che fra loro differiscono molto come dimensioni e quindi anche come velocità di diffusione. La forza motrice è il gradiente di concentrazione attraverso la membrana, quindi la dialisi è caratterizzata da basse velocità di flusso, se confrontata con altri processi a membrana che dipendono da differenza di pressione. La dialisi non è solo quella per la purificazione del sangue (urea, acido urico ed altri componenti non trattiene dai reni), ma è un processo che si usa in molte altre situazioni, in genere con soluzioni acquose da entrambi i lati della membrana. Fra le altre applicazioni c'è il recupero di NaOH, di acidi da residui metallurgici, la purificazione di prodotti farmaceutici.

Elettrodialisi

È una forma avanzata di dialisi, che ricorre all'aiuto di un campo elettrico e di membrane ione-selettive per separare specie ioniche da una soluzione. Si usa quindi per separare una soluzione acquosa di elettrolita in una soluzione diluita ed una concentrata. La figura 10.15 illustra il principio di funzionamento.

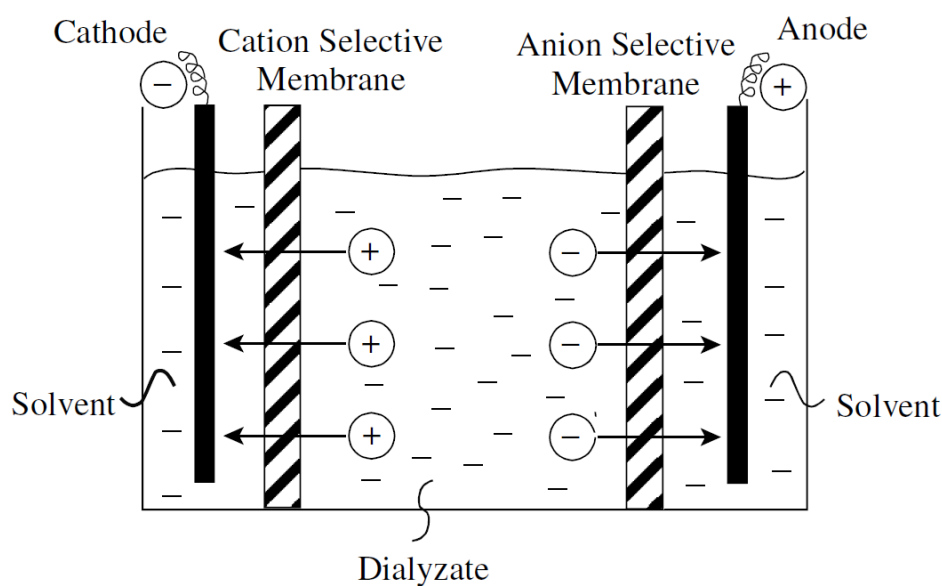


Figure 10.15 Electrodialysis.

La membrana catione-selettiva fa passare solo cationi, mentre quella anione-selettiva fa passare solo anioni. Quando si applica una differenza di potenziale alla cella, i cationi sono attratti dal catodo (caricato negativamente) e gli anioni dall'anodo (caricato positivamente). Gli ioni presenti nella alimentazione passano quindi attraverso una delle membrane e si separano dalla soluzione.

Pervaporazione

La differenza rispetto agli altri processi a membrana è che in questo caso le due fasi ai lati della stessa sono diverse. Il termine pervaporazione è una combinazione delle parole *permeativo* ed *evaporazione*. La alimentazione alla membrana è una miscela (es. acqua-etanolo) a pressione alta abbastanza da mantenerla in fase liquida. La fase liquida va in contatto con una membrana densa e l'altro lato della membrana è mantenuto a pressione minore o uguale al punto di rugiada, mantenendola così in fase vapore. Il lato del permeato è spesso mantenuto sotto vuoto. La pervaporazione è potenzialmente utile per separare soluzioni che formano un azeotropo (es. acqua-etanolo). Piazzare la membrana fra fase liquida e fase vapore può aiutare a superare le condizioni azeotropiche.

Evaporazione

L'evaporazione separa un componente volatile da un solido (disciolto in quel componente).

Evaporatori a singolo stadio tendono ad essere usati solo quando è richiesta una piccola capacità, in caso contrario si ricorre ad evaporatori multi-stadio, che recuperano e riusano il calore latente del materiale evaporato. I tre principale schemi per la evaporazione sono illustrati in figura 10.21.

Alimentazione in equi-corrente

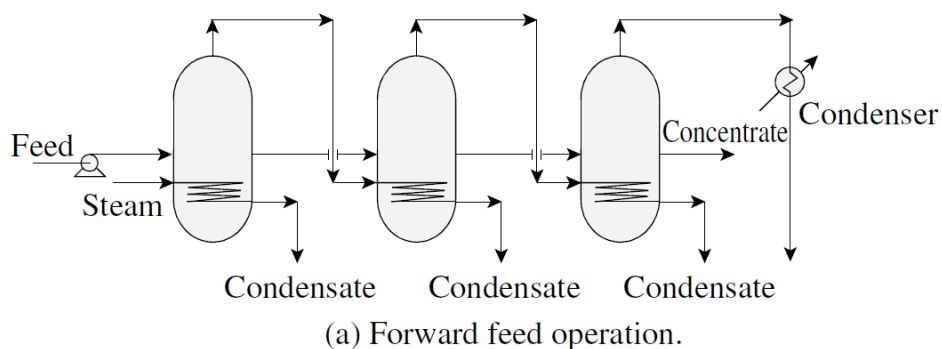


Figura 10.21 a

Lo schema è quello di figura 10.21 a. la alimentazione fresca è alimentata al primo stadio a passa al secondo seguendo la stessa direzione del flusso di vapore. La temperatura di ebollizione decresce da uno stadio al successivo e questo schema si sceglie quando il prodotto concentrato è soggetto a decomposizione alle alte temperature. Per poter avere minori temperature di ebollizione, è evidente che ci deve essere una riduzione della pressione nella direzione del flusso. Con questo schema c'è anche il vantaggio che è possibile progettare il sistema senza pompe per trasferire la soluzione da uno stadio all'altro.

Alimentazione in contro-corrente

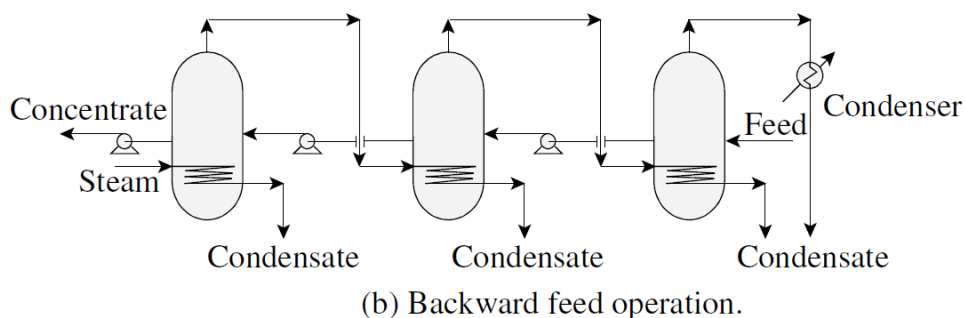


Figura 10.21 b

In questo caso, la alimentazione fresca entra nell'ultimo e più freddo degli stadi e lascia il sistema dal primo stadio sotto forma di prodotto concentrato. Questo è uno schema utile quando il prodotto da concentrare è molto viscoso perché man mano che si concentra va incontro a maggiori temperature, il che riduce la viscosità. I gradienti di temperatura e pressione sono come nel caso

precedente e quindi questa volta la soluzione fluisce contro il gradiente di pressione. Questo significa che fra stadio e stadio occorre avere delle pompe per il trasferimento del liquido.

Alimentazione in parallelo

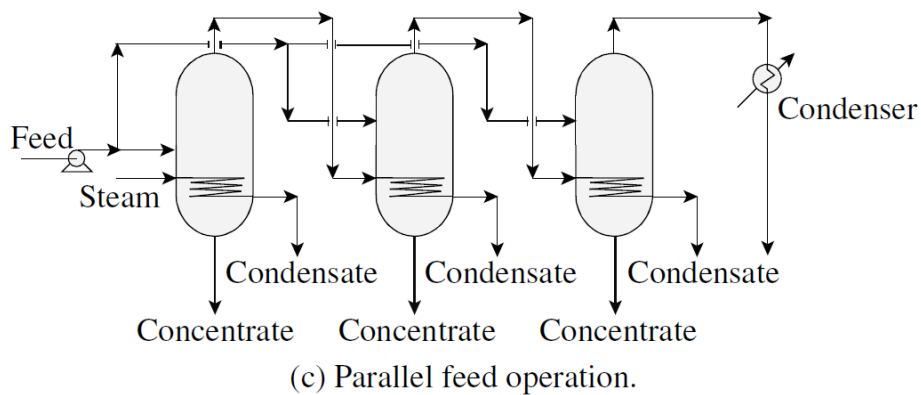


Figura 10.21 c

La alimentazione fresca viene introdotta in tutti e tre gli stadi e quindi anche il prodotto è recuperato da ogni stadio. Questa soluzione si sceglie quando la alimentazione è quasi satura, in particolare quando il prodotto da recuperare sono dei cristalli solidi. Naturalmente sono possibili molti altri schemi che combinano i vantaggi specifici di ognuno di questi tre. La figura 10.22 mostra un evaporatore a tre stadi equi-corrente in termini di temperatura-entalpia, assumendo che le soluzioni in ingresso ed uscita siano in condizioni sature e che tutte le evaporazioni avvengano a temperatura costante.

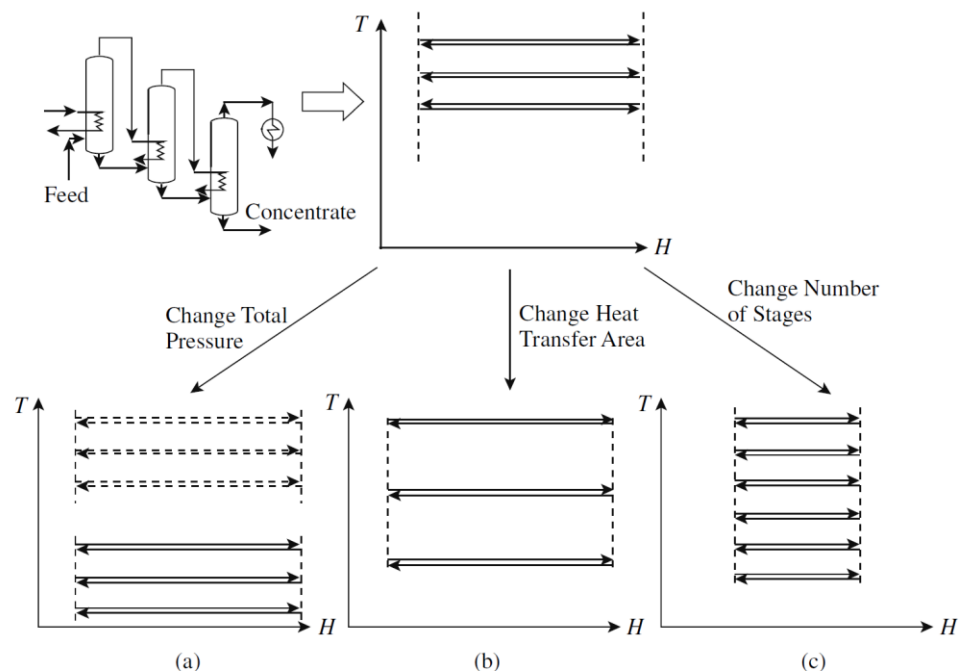


Figure 10.22 The principal degrees-of-freedom in evaporator design.

I tre principali gradi di libertà nella progettazione di evaporatori sono:

1. I valori delle temperature possono essere cambiati giocando sulla pressione operativa. La figura 10.22 a fa vedere l'effetto di una riduzione di pressione.
2. Le differenze di temperatura fra i 3 stadi possono essere cambiate cambiando la superficie di scambio di calore (10.22.b). Se l'area è maggiore, allora il liquido si raffredda di più a parità degli altri parametri.
3. Il flusso di calore nel sistema si può cambiare agendo sul numero di stadi (10.22.c). La figura mostra l'effetto di un aumento da tre a sei stadi.

Dati questi gradi di libertà, come si procede per la progettazione? Il primo punto è la scelta del numero di stadi. In linea di massima, quello che ci si può aspettare è che dal punto di vista dei costi totali (esercizio + investimento) ci sia una situazione di minimo (figura 10.23).

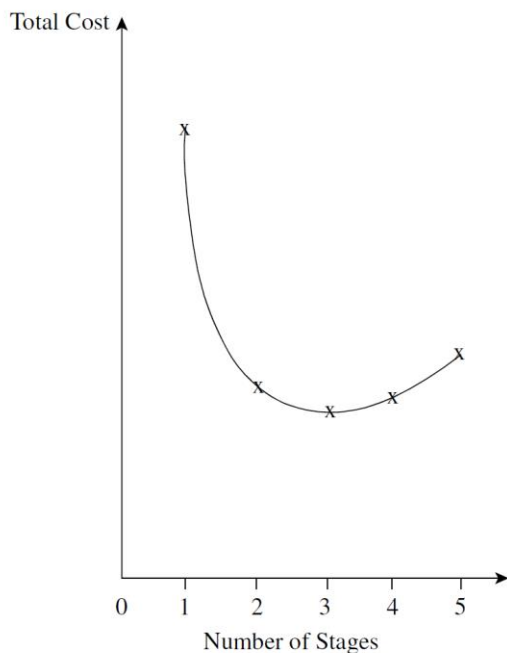


Figure 10.23 Variation of total cost with number of stages indicates that three stages is the optimum number for a stand-alone system in this case.

Nel caso di figura, partire con un solo stadio richiede un piccolo capitale, ma un elevato costo energetico perché non c'è recupero di energia. Passare a due stadi riduce in maniera abbastanza importante i costi energetici a fronte di un modesto aumento del capitale investito ed il costo totale diminuisce. Però continuando ad aumentare il numero di stadi, ad un certo punto il risparmio energetico non compensa più l'aumento di capitale investito e si ha inversione di tendenza nella curva dei costi totali. Nel caso di figura, il numero ottimale di stadi è pari a tre. È però vero che non si deve cercare di fare questa ottimizzazione nella fase preliminare della progettazione perché il dimensionamento cambia in maniera significativa con il recupero energetico. Tutto quello che conviene fare è una stima iniziale ragionevole del numero di stadi. Fatto questo, si calcolano i flussi di calore e si va avanti con la progettazione. In generale, la massima temperatura negli evaporatori è determinata dal rischio di decomposizione del prodotto o di formazioni di incrostazioni sulle superfici della apparecchiatura. Quindi la massima pressione deve essere bassa abbastanza da non avere temperatura di ebollizione superiore al limite suddetto. La pressione più bassa in genere si sceglie in modo da poter condensare l'ultima corrente con quelle di acqua o aria di raffreddamento disponibili (probabilmente a temperatura ambiente), cioè il vapore finale non deve essere più freddo

delle correnti a temperatura bassa disponibili per condensarlo. Se invece non ci sono problemi di decomposizione o incrostazioni, allora la pressione massima deve essere tale che il primo stadio possa evaporare con il vapore disponibile (cioè non abbia temperatura di evaporazione troppo alta) e l'ultimo sia, come prima, con vapori condensabili.

Un altro fattore che può essere importante nel progettare l'evaporatore è la condizione della alimentazione. Se questa è fredda, allora il controcorrente ha il vantaggio che un minor quantitativo di liquido deve essere riscaldato alle temperature più alte, dove arriva la corrente più piccola. Resta comunque il fatto che questi sono solo alcuni esempi, ma gli aspetti di cui tener conto sono moltissimi e la cosa deve essere affrontata in un corso di impiantistica.