



CONDENSATORI A MEMBRANA: USI E PROSPETTIVE

I condensatori a membrana sono dei processi innovativi che sfruttano la natura idrofobica di membrane microporose per favorire la condensazione e il recupero selettivo del vapore acqueo contenuto nei flussi gassosi. In questo lavoro viene introdotto e analizzato il condensatore a membrana con il suo principio di funzionamento e le potenziali possibili applicazioni.

L'ingegneria alla base dei processi a membrana ha già fornito diverse ed interessanti soluzioni ad alcuni dei principali problemi della società moderna [1-3]. Le tecnologie a membrana sono, infatti, ampiamente utilizzate in una vasta gamma di applicazioni, che spaziano dal trattamento di acqua potabile alla produzione di energia, fino alla produzione farmaceutica. Negli ultimi anni è stata sviluppata una nuova e innovativa operazione a membrana in grado di affiancarsi alle convenzionali tecnologie al fine di recuperare acqua pulita dagli scarichi gassosi dei processi industriali e rimuovere gli eventuali inquinanti presenti in essi (ad esempio i VOC, *Volatile Organic Compounds*). Tale processo è chiamato condensatore a membrana, il cui funzionamento è basato sull'utilizzo di membrane idrofobiche microporose. Il condensatore a membrana promuove il recupero dell'acqua mediante la condensazione del vapore contenuto nei flussi gassosi in uscita da centrali elettriche, torri di raffreddamento, ecc. [4-9]. Così facendo è possibile il recupero delle acque dai gas di scarto industriali e il controllo della composizione dell'acqua recuperata rimuovendo eventuali sostanze chimiche e particelle presenti. In Fig. 1 è riportato lo schema semplificato di un impianto di condensazione a membrana. In particolare, la corrente gassosa viene alimentata, attraverso un MFC (Mass Flow Controller), all'ingresso del modulo contenente la membrana idrofobica. Il modulo a membrana, posto all'interno di una camera climatica, viene mantenuto, quindi, ad una temperatura costante. Nel modulo, la natura idrofobica del-

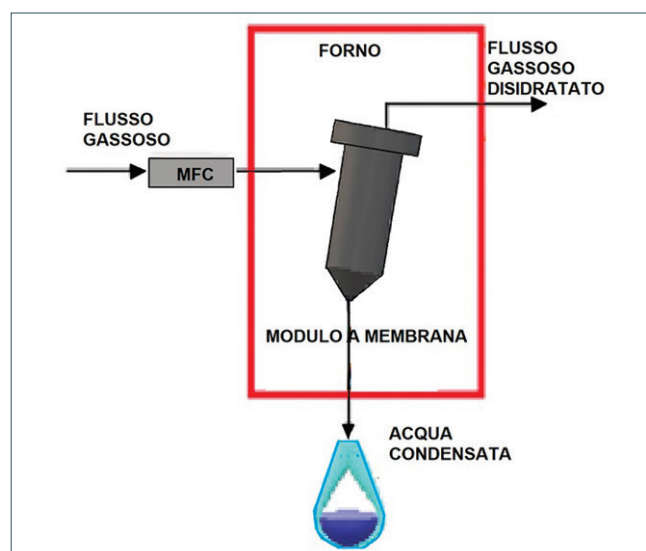
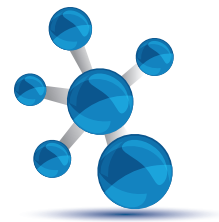


Fig. 1 - Schema dell'impianto di un condensatore a membrana semplificato

la membrana impedisce la penetrazione del liquido nei pori, lasciando invece passare i gas disidratati (in percentuale variabile a seconda delle condizioni operative). Pertanto, l'acqua liquida è recuperata sul lato retentato, mentre gli altri gas sul lato permeato dell'unità a membrana. I parametri che controllano il processo sono la portata di alimentazione (Q_{Feed}), l'area della membrana (A_{Membrane}), il rapporto fra i due precedenti parametri $Q_{\text{Feed}}/A_{\text{Membrane}}$, oltre alla differenza di temperatura (ΔT) tra l'alimentazione T_{feed} e quella del modulo contenente la membrana. Il rapporto fra la portata di alimentazione e l'area di membrana ($Q_{\text{Feed(dry)}}/A_{\text{Membrane}}$) fornisce un parametro che



consente di calcolare l'area della membrana al fine di avere le migliori prestazioni del sistema. La proprietà fondamentale che deve mostrare la membrana utilizzata nei condensatori a membrana è un'elevata idrofobicità che eviti la penetrazione dell'acqua liquida nei pori della membrana e quindi favorisca la separazione della fase liquida da quella gassosa recuperata sul lato permeato. Agenti contaminanti possono ridurre l'idrofobicità di una membrana andando a danneggiarne le proprietà chimico-fisiche. Oltre alla già citata idrofobicità, le membrane da utilizzare nel condensatore a membrana devono possedere determinate caratteristiche quali: pori piccoli con distribuzione delle dimensioni stretta, resistenza ad alcoli, tensioattivi e prodotti chimici (come acidi e basi), porosità tra il 70 e l'80% e alta conducibilità termica [10]. Questi sono parametri fondamentali nel calcolo del rendimento termico e, quindi, dei consumi energetici [4]. Per tale motivo la sfida principale è identificare i materiali per la realizzazione di membrane che mostrino un'eccellente resistenza e stabilità. Le configurazioni delle membrane utilizzate sono in genere a fibra cava o piane. In Fig. 2 viene riportato un esempio di modulo metallico contenente membrane a fibra cava utilizzate nell'ambito del progetto MATCHING [4]. Le membrane maggiormente utilizzate nel condensatore sono in genere polimeriche. In letteratura è possibile trovare anche altre tipologie di membrane come quelle ceramiche dove, per esempio, Kim *et al.* [11], hanno sviluppato membrane ceramiche idrofile per il recupero dell'acqua dai gas di combustione. Al contrario delle precedenti membrane idrofobiche, nel caso delle membrane idrofile i vapori d'acqua sono in grado di passare attraverso

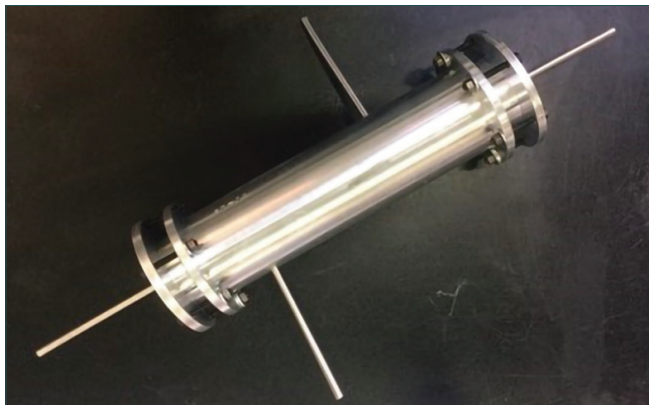


Fig. 2 - Modulo a membrana utilizzato nell'ambito del progetto MATCHING [4]

la membrana tramite condensazione capillare e raccolta sul lato permeato. In generale, questa applicazione può essere utilizzata per il recupero dell'acqua dai gas di scarico dalle torri di raffreddamento [12]. Invece, fra i materiali polimerici più utilizzati per la preparazione di membrane idrofobe, abbiamo il PP (polipropilene) e il PVDF (polivinilidene fluoruro) a cui spesso vengono aggiunti altri materiali superidrofobici come grafene, hyflon, teflon, nanotubi di carbonio ecc. [13-16]. L'aggiunta di questi materiali (alquanto costosi) permette di avere membrane composite dove lo strato idrofobo, depositato su un supporto più economico, può portare a membrane con un aumento della stabilità a lungo termine a costi contenuti. Inoltre, essi migliorano la produttività e l'efficienza del processo attraverso la migliore resistenza alla bagnabilità e alla polarizzazione termica.

La quantità di acqua recuperata varia anche in funzione dell'umidità della corrente gassosa da trattare e della differenza di temperatura tra il flusso gassoso e la superficie della membrana [17].

Al fine di evidenziare i vantaggi dell'innovativo processo a membrana è bene confrontare il condensatore con le tradizionali tecniche di condensazione già presenti in letteratura (Tab. 1) quali:

- scambiatore di calore (processo molto semplice ma il cui principale limite è la corrosione causata dagli inquinanti acidi spesso presenti nelle correnti gassose di scarico);
- adsorbimento liquido e/o solido (valida alternativa che presenta però diversi inconvenienti quali: perdite di essiccante e rigenerazione dell'adsorbente con relativi costi, bassa qualità dell'acqua prodotta);
- separazione criogenica (processo con alti consumi energetici e quindi molto costoso, non conveniente nei processi di disidratazione a causa dell'elevata differenza di punto di ebollizione tra i gas e l'acqua);
- processi di separazione con membrane dense (presentano elevati consumi energetici a causa delle alte pressioni necessarie per il recupero del vapore acqueo dalle correnti gassose).

Dal confronto si evince come il condensatore a membrana sia un processo meno incline a corrosione e sporcamento e presenti un basso consumo energetico. Per quanto riguarda poi la qualità dell'acqua prodotta dal condensatore a membrana, questa, nel peggiore dei casi, è sufficiente per le torri di raffreddamento o per le caldaie.

	Recupero di acqua (%)	Purezza dell'acqua (%)	Manutenzione e durabilità	Aspetti ambientali	Costi degli investimenti	Sostenibilità economica (euro m ⁻³)
Assorbimento liquido e/o solido [20]	22-62	>95	Corrosione e formazione di cristalli di sale a causa della presenza di essiccanti salini e O ₂ nei fumi	Aumento delle emissioni di CO ₂ Riduzione delle emissioni di SO _x Perdite di CaCl ₂	5,8x10 ⁶ \$ (2006) + 200.000 \$/anno (2006) come costi operazionali	4,4 \$ m ⁻³
Scambiatori di calore [21]	<70	Sufficiente per la composizione della torre di raffreddamento. Contaminanti nell'acqua	Corrosione dovuta alla formazione di un sottile strato liquido di acidi diluiti e depositi di ceneri volanti	La co-cattura di SO _x e NO _x potrebbe portare a un profitto ambientale riducendo i sistemi DENO _x e FGD	6,4x10 ⁶ euro (2011)	1,5 ⁻²
Membrane dense [22]	20-40	>95	Rimozione delle ceneri e FGD necessari per evitare il danneggiamento della membrana	Operazione di bonifica	N/A	1,5 per zone umide;
Condensatori a membrana [5]	>70	Sufficiente per la composizione della torre di raffreddamento. Contaminanti nell'acqua	Rimozione della cenere per evitare il danneggiamento della membrana	Operazione di bonifica	N/A	1,5-2,5 ^{a)}

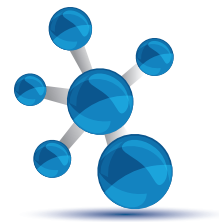
a) Considerando solo i costi relativi al fabbisogno energetico e ai moduli a membrana

Tab. 1 - Confronto fra le tecniche tradizionali e il condensatore a membrana [5]

Data la dipendenza del recupero d'acqua dalla differenza di temperatura ΔT , necessario per raffreddare e condensare il vapore, è possibile diversificare e ottimizzare il processo cambiando e gestendo le modalità di raffreddamento del sistema [7, 21]. In tal maniera è possibile distinguere diverse configurazioni per il condensatore a membrana come di seguito riportato [22]:

1. Configurazione 1: il flusso di alimentazione viene raffreddato esternamente prima dell'ingresso nel modulo a membrana mediante una corrente fredda (ad esempio utilizzando acqua di raffreddamento) [22]. Il flusso gassoso sovrasaturo entra in contatto con le superfici della membrana, dove l'acqua liquida rimane nel lato retentato;
2. Configurazione 2: il flusso di alimentazione viene raffreddato all'interno del modulo a membrana da un gas freddo posto nel permeato, in controcorrente al flusso principale. In questo caso, per un calcolo dei consumi energetici del processo è necessario considerare anche la potenza necessaria per spingere il gas freddo al fine di compensare le perdite di carico nell'intero sistema [22];
3. Configurazione 3: in quest'ultimo caso si ha l'u-

nione delle due configurazioni precedenti. Il flusso di alimentazione viene inizialmente raffreddato parzialmente tramite un mezzo esterno (come in Configurazione 1) e successivamente all'interno del modulo a membrana tramite un gas in controcorrente (circa 20 °C) (come in Configurazione 2) [22]. Ciò consente di aumentare la quantità di acqua recuperata riducendo il consumo di energia. Ovviamente nelle ultime due configurazioni, la quantità di acqua liquida recuperata è dipendente dalla temperatura del gas in controcorrente utilizzato per il raffreddamento. Per un confronto fra le varie configurazioni citate, è stata considerata una corrente gassosa di scarico tipica dei processi industriali. In Tab. 2 sono riportate le condizioni operative del processo simulato, le caratteristiche del modulo a membrana e le caratteristiche del gas utilizzato. Da una prima analisi di confronto è possibile osservare come la Configurazione 1 mostri il consumo energetico più elevato [22], mentre la Configurazione 2 mostra i consumi più bassi. Per quanto riguarda il recupero dell'acqua, la Configurazione 2, mostra un fattore più elevato rispetto a quello della Configurazione 1. In ogni caso, la Configurazione 3 mostra la più alta



Recupero di acqua (%)	Purezza dell'acqua (%)
Umidità relativa, %	100
Temperatura del gas di scarto, °C	55,5 per configurazione 2 e 3, 50<T<90 per configurazione 1
Pressione di alimentazione, bar	1
Portata di alimentazione, m ³ h ⁻¹	0,03
Composizione del flusso di alimentazione, % molare	N ₂ :CO ₂ :O ₂ =78:17:5
Area membrana, m ²	0,0013
Porosità membrana,	0,8
Porosità media della membrana, nm	10 ⁻⁴

Tab. 2 - Condizioni operative, caratteristiche del modulo a membrane e caratteristiche del flue gas utilizzato per la simulazione delle differenti configurazioni del condensatore a membrana

quantità di acqua liquida recuperata (escludendo i casi limite in cui si hanno consumi troppo elevati), mentre il consumo di energia è inferiore alla Configurazione 1 ma superiore alla Configurazione 2. In particolare, la quantità massima di acqua liquida recuperabile era di circa il 46,8% con un raffreddamento esterno ΔT_{est} pari a 6 °C.

Il condensatore a membrana è stato inizialmente sviluppato nell'ambito del progetto FP7 "CAPWA" (Capture of evaporated water with novel membranes), e successivamente sviluppato nel progetto H2020 "MATCHING" (Materials & Technologies for Performance). Nei due progetti elencati il condensatore a membrana è stato testato teoricamente e sperimentalmente per il recupero di acqua e sostanze chimiche da un gas di scarico sintetico. In questo modo è stato possibile stabilire le condizioni operative minime per un recupero efficace di acqua liquida pura al fine di ridurre il consumo di energia del processo. La qualità dell'acqua liquida recuperata dal condensatore a membrana nel caso di contaminanti all'interno del gas di alimentazione è strettamente influenzata da diversi parametri che influenzano il contenuto finale di contaminanti. Come accennato precedentemente, il condensatore a membrana può essere utilizzato anche per controllare la concentrazione di contaminanti nell'acqua liquida recuperata. Test preliminari sono stati effettuati considerando la

presenza di NH₃ nella corrente gassosa, in quanto è un contaminante normalmente presente in vari scarichi industriali. Le analisi sperimentali eseguite considerando la presenza di NH₃ nella corrente gassosa alimentata hanno confermato che la concentrazione di NH₃ nell'acqua liquida recuperata aumenta al crescere del ΔT . Pertanto, oltre al recupero dell'acqua, un altro importante vantaggio del condensatore a membrana è la possibilità di recuperare le sostanze chimiche necessarie nell'impianto e, allo stesso tempo, di ridurre le emissioni. Questi sono aspetti fondamentali di cui tenere conto in realtà altamente industrializzate dove i problemi legati alla scarsità d'acqua e all'inquinamento atmosferico sono sempre più pressanti. Mentre in CAPWA e in MATCHING, il condensatore a membrana era utilizzato solo per il recupero dell'acqua da flussi gassosi di scarto, una nuova applicazione può essere come fase di pretrattamento per successive unità di separazione per ridurre al minimo il contenuto di contaminanti di vari flussi gassosi, rimuovendo, nel frattempo, parte del vapore acqueo contenuto. Questo aspetto è talvolta essenziale quando il gas deve subire ulteriori processi di separazione, come, ad esempio, nella separazione dell'anidride carbonica. In effetti, i vincoli e le normative attuali sulle emissioni di CO₂ delle centrali elettriche hanno costretto produttori e ricercatori a concentrarsi sulla separazione della CO₂ dai flussi di gas di combustione e a sviluppare specifiche tecnologie di cattura della CO₂. Queste possono essere adattate alle centrali elettriche esistenti e progettate in nuovi impianti con lo scopo di raggiungere il 90% della cattura di CO₂ limitando l'aumento del costo dell'elettricità a non più del 35%.

Attualmente, le principali strategie per la cattura dell'anidride carbonica in un processo di combustione di combustibili fossili presentano problemi tecnici legati al fatto che le membrane polimeriche non possono sopportare temperature elevate e/o condizioni chimicamente difficili. I flussi di gas di raffineria contengono impurità come vapore acqueo, gas acidi, olefine, aromatici e altri organici. Gli idrocarburi pesanti possono essere presenti anche negli impianti petrolchimici e nel trattamento del gas naturale, rappresentando un problema, principalmente nei moduli a fibra cava. A concentrazioni relativamente basse, queste impurità provocano la plastificazione della membrana e la perdita di selettività, mentre a

concentrazioni più elevate possono condensare sulla superficie della membrana. Un altro problema è l'invecchiamento fisico, che influisce negativamente sulle proprietà di polimeri (come poli[1-(trimetilsilil)-1-propino] (PTMSP), polimeri a microporosità intrinseca (PIMs), ecc.), limitandone l'applicabilità. La soluzione per il buon funzionamento dei moduli polimerici è un'attenta selezione del pretrattamento dell'alimentazione. In questo campo, i condensatori a membrana possono essere considerati una soluzione adeguata per pretrattare i flussi di fumi che devono essere alimentati ad un'altra unità a membrana utilizzata per la separazione della CO₂. Quest'ultima risulterà notevolmente ridotta nelle dimensioni e la sua durata sarà prolungata rispetto a quella prevista senza l'utilizzo del condensatore.

Un caso particolare può essere costituito anche dall'abbattimento del particolato contenuto, in genere, nei flussi gassosi di scarico. Morfologia, struttura e proprietà di trasporto di massa della membrana, unitamente alle caratteristiche della corrente gassosa e delle particelle in essa contenute, determinano la capacità del condensatore di trattenere le particelle. La reiezione del particolato è fortemente dipendente dalla velocità del flusso permeante soprattutto nel caso di particelle con diametro molto piccolo (ad esempio >0,3 µm) e dallo spessore della membrana il quale influisce negativamente soprattutto per le particelle piccole [23]. La densità delle particelle e la temperatura del condensatore non condizionano in modo significativo le performance della membrana, dove la percentuale di reiezione decresce all'aumentare del diametro medio dei pori della membrana. Per avere un efficace abbattimento delle particelle è quindi fondamentale disporre di membrane con una distribuzione dei pori stretta.

BIBLIOGRAFIA

- [1] F. Macedonio, E. Drioli, *Engineering*, 2017, **3**, 290.
- [2] C.A. Quist-Jensen, A. Ali *et al.*, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2019, **94**, 129.
- [3] A. Ali, E. Drioli, F. Macedonio, *Appl. Sci.*, 2017, **7**, 1026.
- [4] F. Macedonio, M. Frappa *et al.*, *Environ. Eng. Res.*, 2019, **25**, 222.
- [5] A. Brunetti, S. Santoro *et al.*, *CLEAN - Soil, Air, Water*, 2014, **42**, 1145.
- [6] M.F. Macedonio, F.E. Drioli, *J. Membr. Sci. Res.*, 2019.
- [7] F. Macedonio, A. Brunetti *et al.*, *Procedia Eng.*, 2012, **44**, 202.
- [8] D. Wang, A. Bao *et al.*, *Appl. Energy*, 2012, **91**, 341.
- [9] Z.M. Wan, J.H. Wan *et al.*, *Appl. Therm. Eng.*, 2012, **42**, 173.
- [10] F. Macedonio, M. Cersosimo *et al.*, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, 2014, **86**, 196.
- [11] J.F. Kim, A. Park *et al.*, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2018, **6**, 6425.
- [12] M.M. DeBusk, B. Bischoff *et al.*, *Ceramic Transactions Series*, F. Dogan, T.M. Tritt *et al.* (Eds.), 2014, vol. 246, ch. 16, 141.
- [13] M. Frappa, A.E. Del Rio Castillo *et al.*, *Nanoscale Adv.*, 2020, **2**, 4728.
- [14] Z. Cui, J. Pan *et al.*, *Sep. Purif. Technol.*, 2020, **247**, 116992.
- [15] D. Hou, H. Fan *et al.*, *Sep. Purif. Technol.*, 2014, **135**, 211.
- [16] A. Kyoungjin An, E.-J. Lee *et al.*, *Sci. Rep.*, 2017, **7**, 41562.
- [17] F. Macedonio, M. Cersosimo *et al.*, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, 2014, **86**, 196.
- [18] A. Ito, *J. Memb. Sci.*, 2000, **175**, 35.
- [19] B.C. Folkedahl, G.F. Weber, M.E. Collings, *Water Extraction from Coal-Fired Power Plant Flue Gas*, Pittsburgh, PA, and Morgantown, WV, 2006.
- [20] C. Isetti, E. Nannei, A. Magrini, *Energy Build.*, 1997, **25**, 185.
- [21] F. Macedonio, A. Brunetti *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52**, 1160.
- [22] F. Macedonio, A. Brunetti *et al.*, *Sep. Purif. Technol.*, 2017, **181**, 60.
- [23] M. Frappa, A. Brunetti *et al.*, *J. Membr. Sci. Res.*, 2020, **6**(3), 269.

Membrane Condenser: Uses and Perspectives

Membrane condensers are innovative processes that exploit the hydrophobic nature of microporous membranes to promote the condensation and the selective recovery of the water vapor from waste gaseous streams. In this work, the membrane condenser is therefore introduced and analysed with its operating principle and the potential applications.