

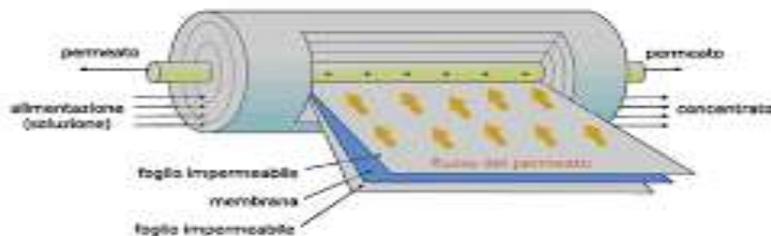


UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE DIPARTIMENTO SCIENZE DELLA VITA E DELL'AMBIENTE

SFIDE E TENDENZE NELL'IMPLEMENTAZIONE DELLA TECNOLOGIA A MEMBRANA PER LA PURIFICAZIONE DELLE ACQUE TRATTATE

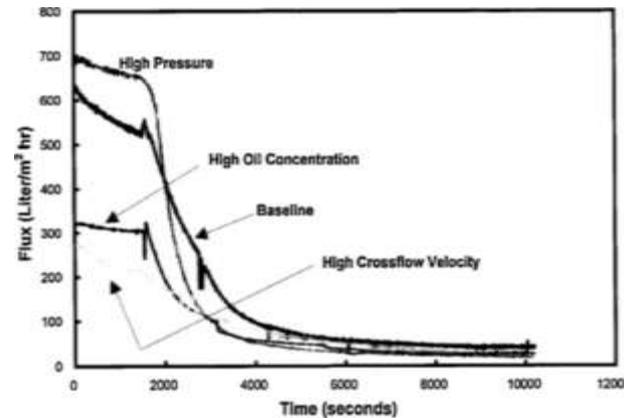
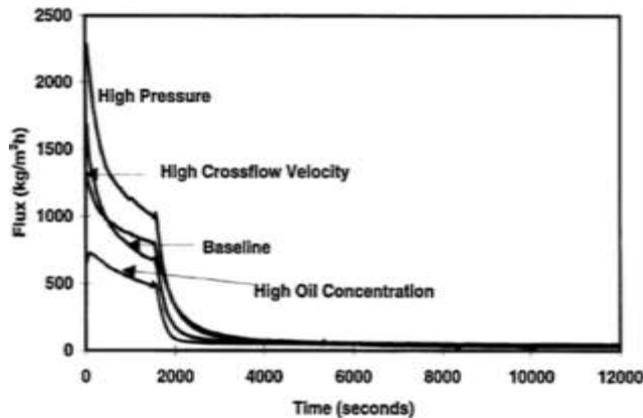
SALEM ALZHRANI, ABDUL WAHAB MOHAMMAD

L'uso della tecnologia a membrana per la depurazione delle acque contaminate iniziò nel ventesimo secolo, e iniziò all'interno dell'industria petrolifera: l'anno zero fu il 1950, nel quale avvenne la prima separazione tra alcuni gas. Dal 1977 al 1993, vi furono le installazioni di centinaia di membrane nelle raffinerie di tutto il mondo, nelle quali vennero sperimentati, fino ad arrivare al momento presente, i processi di produzione e rimozione dell'azoto, rimozione dell'idrogeno, recupero dell'olio filtrato tramite CO₂ e i processi di nanofiltrazione tramite solventi organici e pervaporazione.

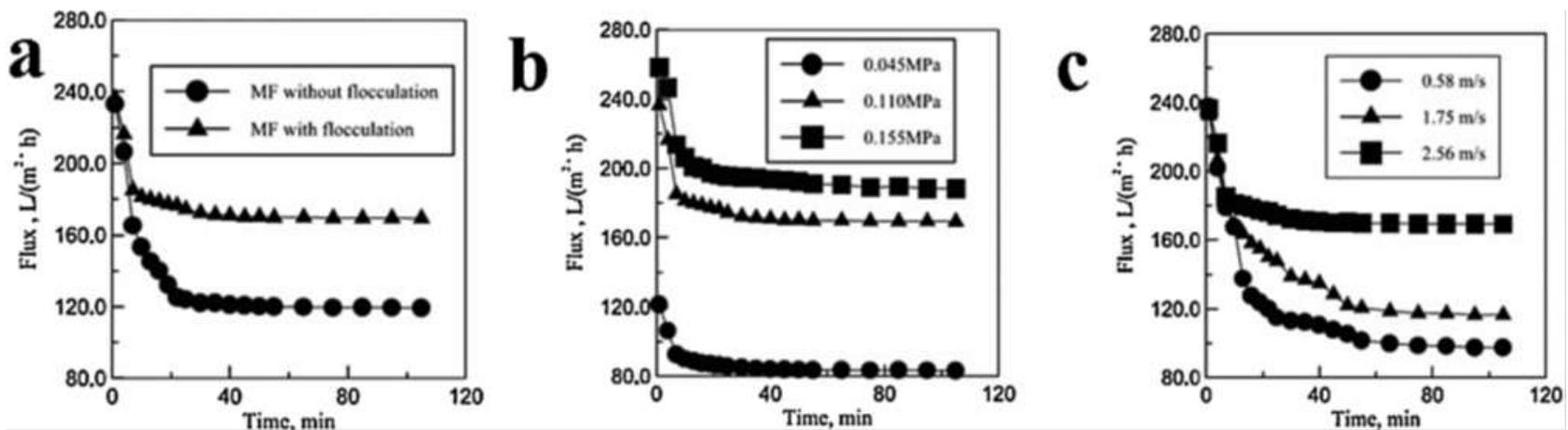


la membrana ad osmosi inversa usata nel 1998 era solvente resistente e composta da Matrimid, ovvero una membrana di poliammide resistente fino a 305° gradi e in grado di rimanere inalterata durante tutta la procedura del filtraggio depurativo.

- **Le prime applicazioni essenziali separative liquido-liquido e liquido-solido avvennero nel 1998, a Beaumont, in Texas, grazie ad una membrana ad osmosi inversa (iperfiltrazione, per le molecole di metil-etil chetone miste ad oli), dalla quale avvenne anche la prima applicazione di membrana a pressione per separare contaminanti organici dagli oli nell'industria petrolifera. Da quel momento sulle tecnologie a membrana per la depurazione dell'acqua da parte degli oli lubrificanti nelle industrie chimiche e petrolifere, iniziarono studi specifici di importanza storica , e test per verificare le prestazioni delle varie tipologie idealizzate e la loro utilità effettiva sul concreto.**



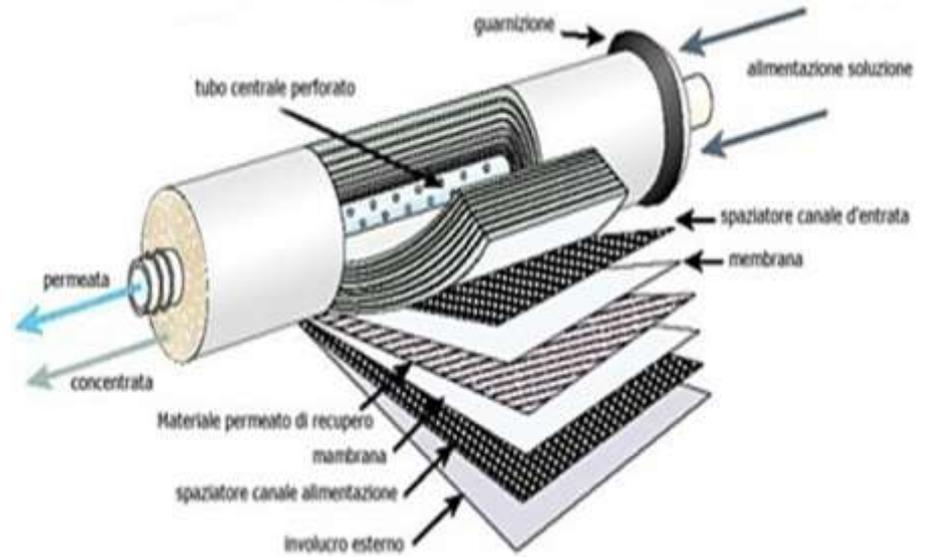
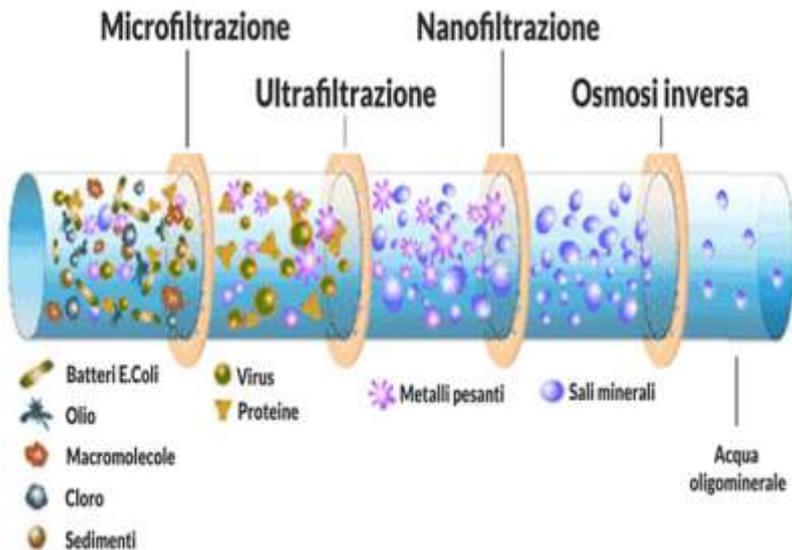
Il declino delle curve dei flussi per le membrane ceramizzate microfiltranti con pori di 0,8 e 0,2 nanometri durante il trattamento per la produzione di acqua contenente dai 250-1000 mg/L di oli alla pressione di 0,69 bar , a 40° gradi alla velocità media di flusso incrociato di 0,24 m/s. **Indicatori nelle curve: alta pressione, alta velocità di flusso incrociato, linea basale, alta concentrazione dell'olio.**



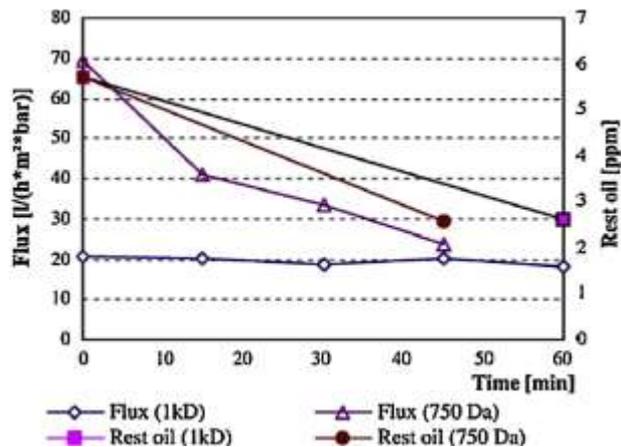
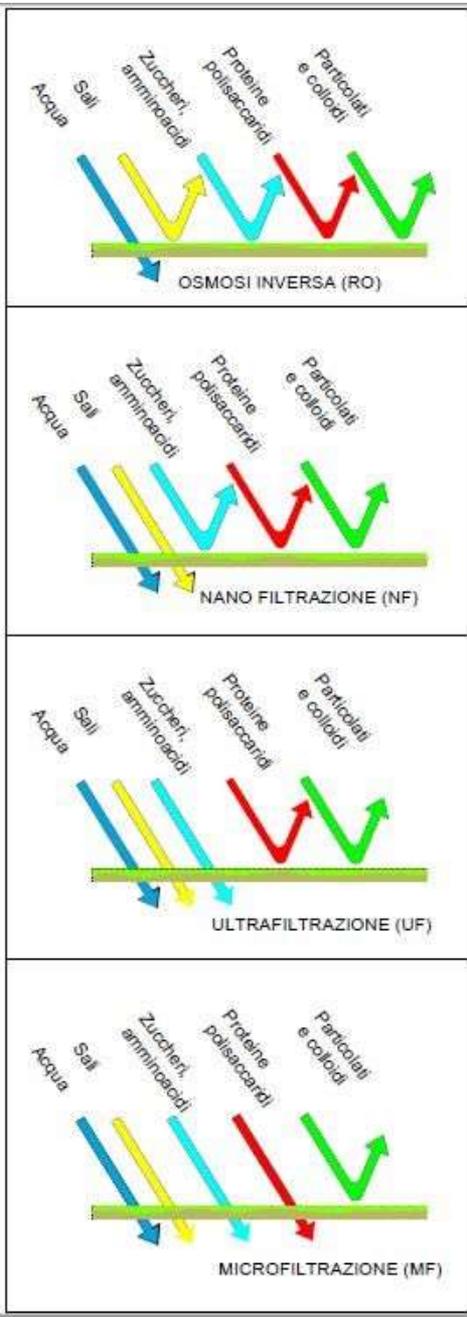
L'effetto della flocculazione nel pre-trattamento (a), la pressione transmembrana (b), e (c) la velocità del flusso incrociato nella performance della membrana microfiltrante durante il trattamento per produrre acqua trattata contenente 200 mg/L di olio. Parametri della microfiltrazione con (triangolo) e senza (cerchio) flocculazione.

Facendo un ulteriore passo avanti, differenti tipi di membrane ultrafiltranti furono studiate da Li, modificando una resina di fluoropolimero termoplastico altamente inerte chimicamente (PVDF): utilizzando due membrane ultrafiltranti non modificate e una membrana UF modificata con particelle di alluminio nanometriche, si è riscontrato che nel caso della membrana modificata, l'efficienza di rimozione per quanto riguarda il petrolio, i solidi sospesi e il carbonio organico è stata rispettivamente del 98,02%, del 98,7% e del 98% (i vantaggi riscontrati consistevano in prestazioni antivegetative migliorate, un flusso permeato elevato e un recupero più rapido del flusso dopo aver testato le soluzioni detergenti chimiche).

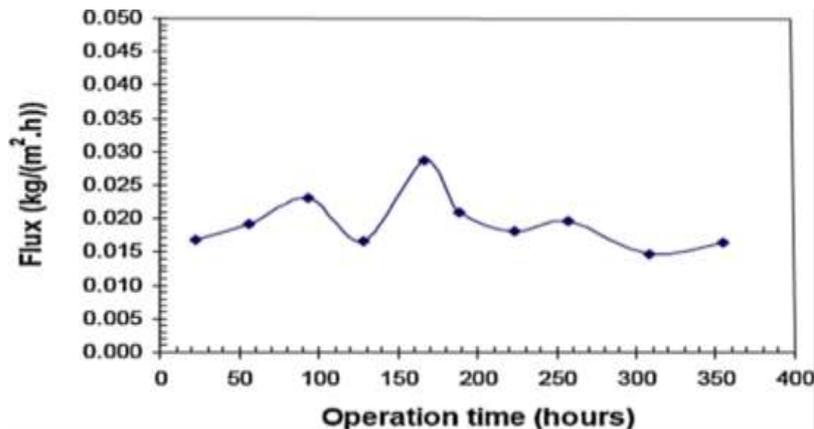
Con la variazione delle condizioni operative (velocità del flusso, pressione), è stato dimostrato tramite il metodo taguchi, si è verificato anche il calo delle prestazioni da parte delle membrane testate e il relativo aumento della formazione delle incrostazioni a torta intermedie nei pori, e grazie a studi precedenti effettuati da Ebrahimi, riguardanti membrane ultrafiltranti composte da biossido di titanio e ossido di alluminio, è stato possibile verificare che il massimo della rimozione dei contaminanti organici (78,2%) è stato possibile grazie ad una pressione di 2 bar.



Le membrane di ultrafiltrazione dispongono di un' elevata superficie filtrante e garantiscono elevata qualità del permeato a vantaggio dell'efficienza funzionale ed economica. Esse sono costituite da un materiale idrofilico, il polietersulfone modificato (PES). Il PES modificato ha una maggiore resistenza al cloro, cloroammine ed acqua ossigenata, ossidanti tipicamente utilizzati durante i cicli di lavaggio delle membrane questo è a vantaggio della durata media di vita delle membrane stesse.

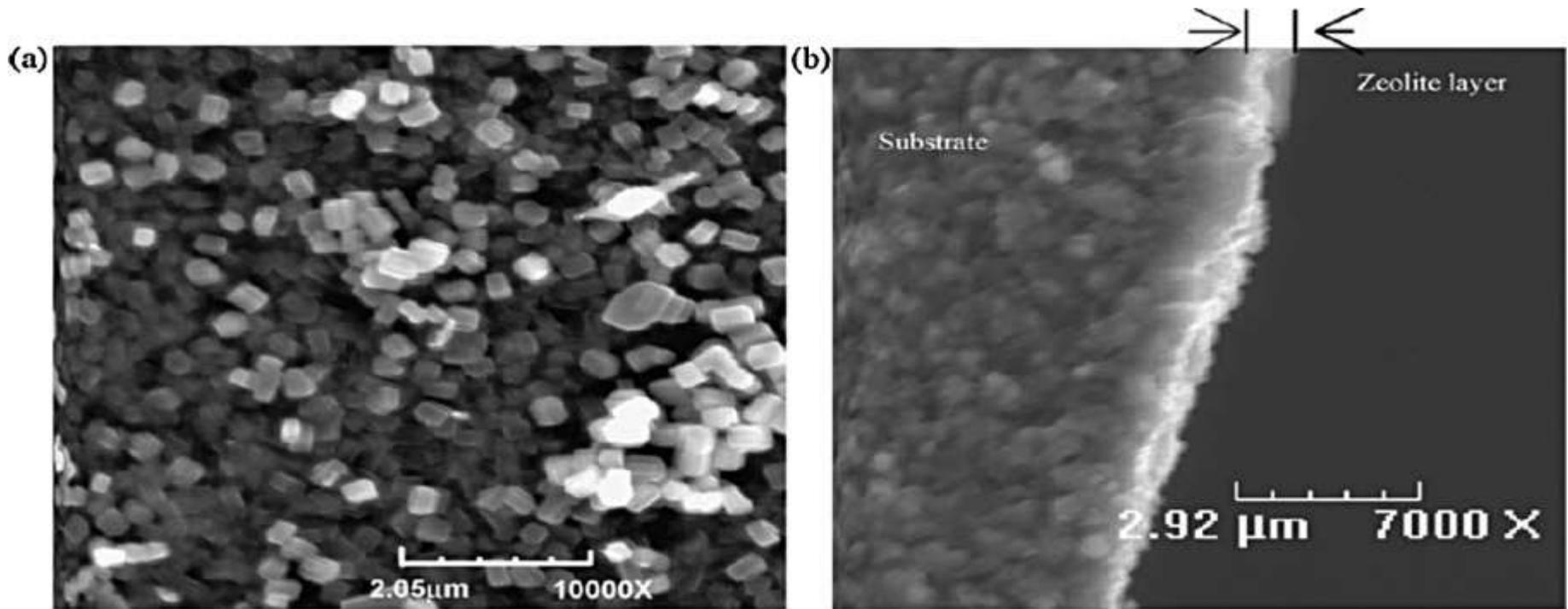


L'Efficienza di rimozione della membrana ceramizzata NF e I risultati delle prestazioni di stabilità del flusso per il trattamento dell'acqua prodotta transmembrana alla pressione di 1 Bar e alla temperatura di 60° gradi. Indicatori dei flussi dell'acqua e delle quantità d'olio rimasto dopo la rimozione.

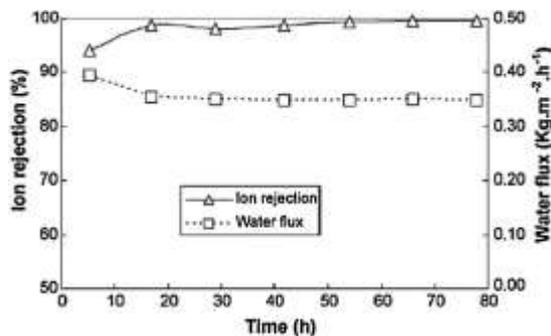


Valutazione delle prestazioni del flusso della membrana RO fabbricata in zeolite, durante il dissalamento dell'acqua contenente 181,600 mg/L di TDS.

Membrane ad osmosi inversa

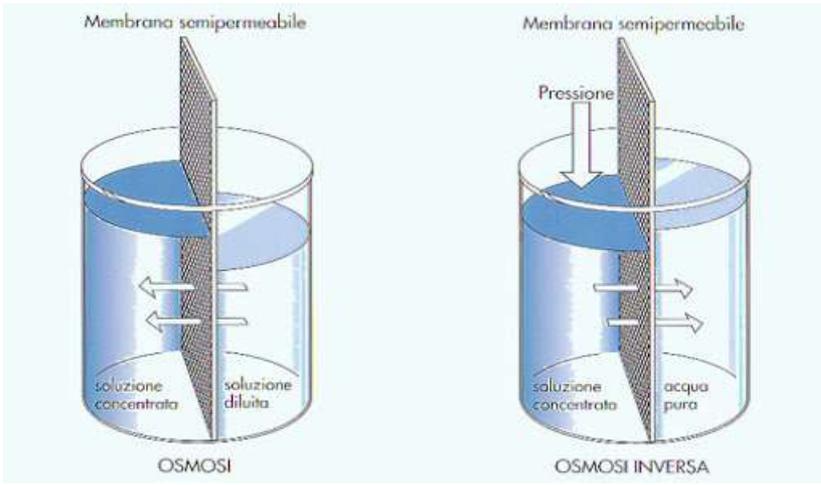


Zeolite, fluoruro di polivinilidene, polietersulfone, e poliammide sono diversi materiali usati per costruire le membrane RO: Liu è riuscito a sviluppare una membrana RO in silicato di zeolite, e testandola è stato constatato che il rifiuto della miscela organica presente era del 96,5 % a 27,6 Bar. Per quanto riguarda i Sali, la membrana di zeolite respingeva il 99,4% di NaCl 0,1 M.



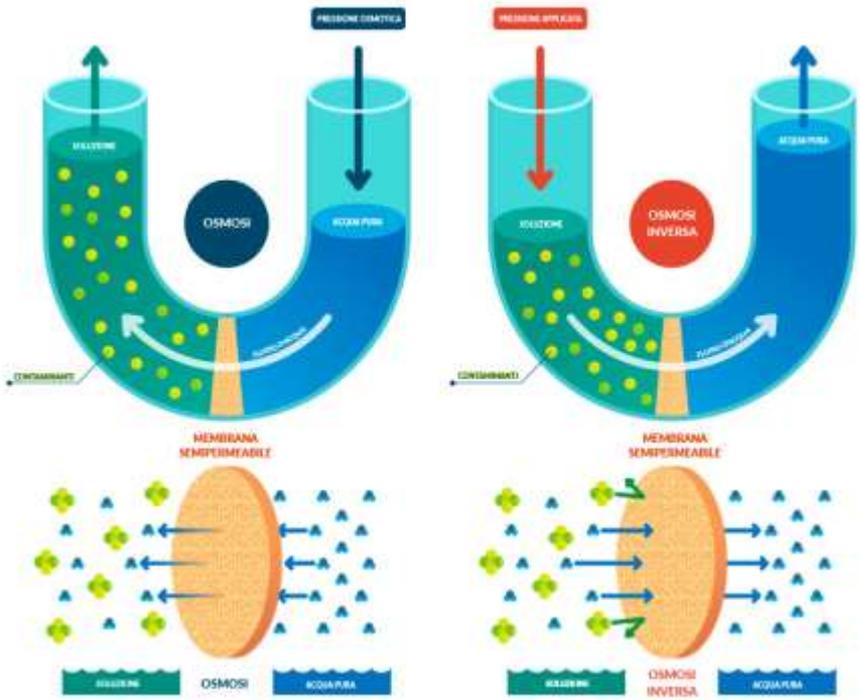
Performance della membrana RO in silicato di zeolite nella depurazione dell'acqua trattata con il rigetto degli ioni di NaCl 0,1 M. **Nell'asse delle ordinate, il rigetto ionico della membrana e il flusso dell'acqua da depurare, in quello delle ascisse, il tempo dell'operazione.**

Mondal e Wickramasinghe hanno studiato ed applicato la capacità della membrana RO-BW30 di ridurre le concentrazioni di 136,4 e 2090 mg/L di TOC e di TDS in un'acqua contaminata rispettivamente fino ad un terzo e della metà. Anche Murray-Gulde ha impiegato una membrana polimerica RO per trattare un'acqua destinata al riutilizzo per risanare una zona umida ricostruita: le concentrazioni di TOC e di TDS da 77,4 e 6554 mg/L sono state ridotte rispettivamente a 18,4 e a 295 mg/L.



Riutilizzo dell'acqua prodotta nell'industria petrolifera utilizzando la tecnologia a membrana:

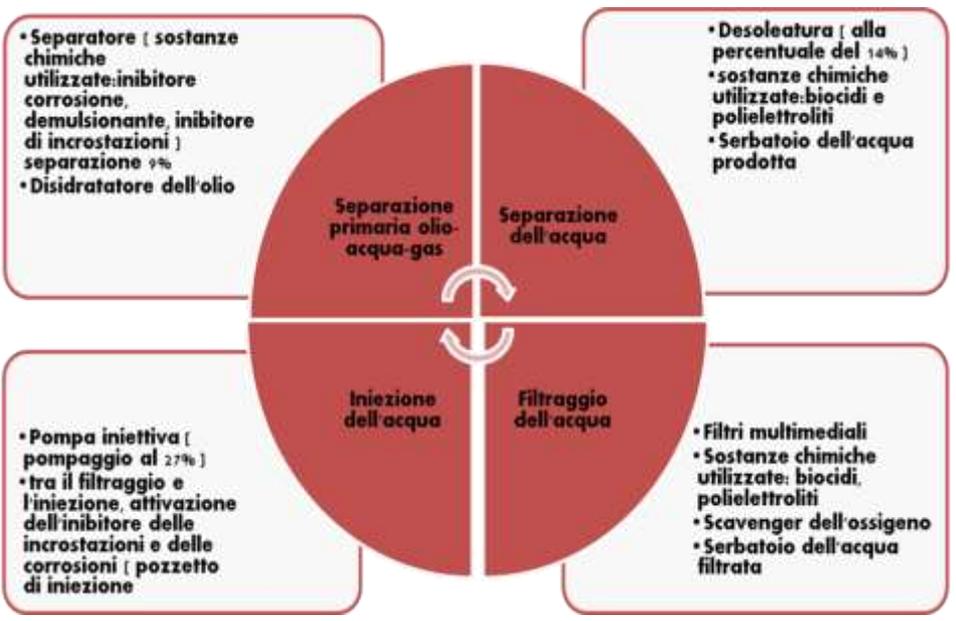
Secondo uno studio del 2011, 662 raffinerie in tutto il mondo, con una capacità produttiva di 88 milioni di barili di petrolio al giorno, hanno utilizzato una varietà di 150 processi nanofiltrativi per garantire la più alta qualità possibile dell'acqua depurata trattata negli impianti.



I processi sono stati guidati da un forte desiderio di superare la carenza di approvvigionamento idrico attraverso il riciclaggio prodotto rispettando le normative ambientali. Il concetto di sostenibilità delle risorse idriche ha visto con il tempo varie operazioni di importanza enorme per il risanamento dei bacini idrici sotterranei e per la diminuzione della carenza idrica del territorio interessato: in Texas, sono stati trattati 25000 barili d'acqua ogni giorno per studiare la possibilità di usare membrane UF integrate come fase post-trattamento, allo stesso modo il giacimento Wellington Oilfield ha convertito acqua trattata giornalmente in acqua potabile per la cittadina di Wellington (nel 2007 la resa totale dell'acqua era rappresentata per il 98,5% da quella prodotta dal giacimento; circa 3000 barili di acqua fresca ogni giorno con le tecnologie MF e RO) e trasformato i costi di inquinamento in risorse utilizzabili per risanare i bacini del territorio circostante.



Schema illustrativo dei principali usi dell'acqua prodotta tramite le tecnologie a membrana.

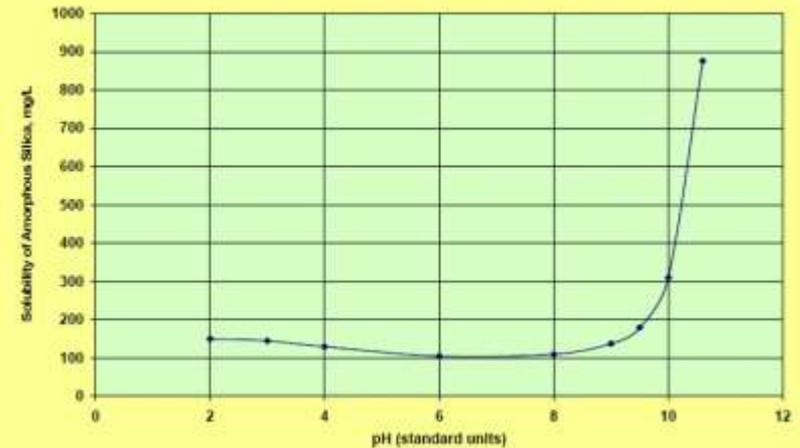


Schema delle tipiche procedure produttive dell'acqua depurata trattata nei processi a monte delle raffinerie.

Boron Rejection vs pH - San Ardo Produced Water



Solubility of Silica



Per quanto riguardano gli studi dei contenuti contaminanti totali nelle acque trattate, per le tecnologie a membrana quelle più difficili da depurare sono quelle contenenti una concentrazione di olio pari a **200 ml/L**, il parametro più critico da abbassare. Per quanto riguarda il contenuto di boro invece, è stato necessario introdurre il meccanismo di scambio ionico con conseguente innalzamento del Ph alle membrane UF, NF e RO testate nei processi di carattere primario (vasca di sedimentazione con regolatore della temperatura e dell'acidita').

Efficienza performativa: Le membrane più utilizzate per la loro altissima efficienza depurativa, sono le membrane RO, seguite da quelle NF. Le membrane UF vengono utilizzate come pretrattamento verso la depurazione tramite le membrane ad osmosi inversa. L'ampliamento dei trattamenti primari e secondari usati come pretrattamenti e post-trattamenti per incrementare le percentuali di inquinanti organici e non depurate dalle membrane UF e RO, hanno portato fino al 95% l'efficienza di smaltimento del TOC e del COD.

BIOCIDI

- USATI (2584)
- INIETTATI (2446)
- SCARICATI (81)

- **PURIFICATORI DI OSSIGENO**
- USATI (1277)
- INIETTATI (1241)
- SCARICATI (22)

INIBITORI DELLA CORROSIONE

USATI (2471)
INIETTATI (0)
SCARICATI (216)

DEMULSIONANTI

USATI (444)
INIETTATI (21)
SCARICATI (9)

COAGULANTI/DISOLEATORI

USATI (222)
INIETTATI (17)
SCARICATI (189)

INIBITORI DELLA CORROSIONE

USATI (1727)
INIETTATI (515)
SCARICATI (1143)

ANTISCHIUMA

USATI (144)
INIETTATI (33)
SCARICATI (0)

FLOCCULANTE

USATI (203)
INIETTATI (4)
SCARICATI (108)

CONTROLLO DELLA PERDITA DI FLUIDO

USATI (103)
INIETTATI (0)
SCARICATI (15)

VISCOSIFICANTI

USATI (24)
INIETTATI (0)
SCARICATI (10)

TENSIOATTIVI

USATI (24)
INIETTATI (0)
SCARICATI (24)

DETERGENTI

USATI (92)
INIETTATI (0)
SCARICATI (87)

TRATTAMENTO GAS

USATI (9307)
INIETTATI (2800)
SCARICATI (2846)

PARAFFINA

USATI (202)
INIETTATI (0)
SCARICATI (0)

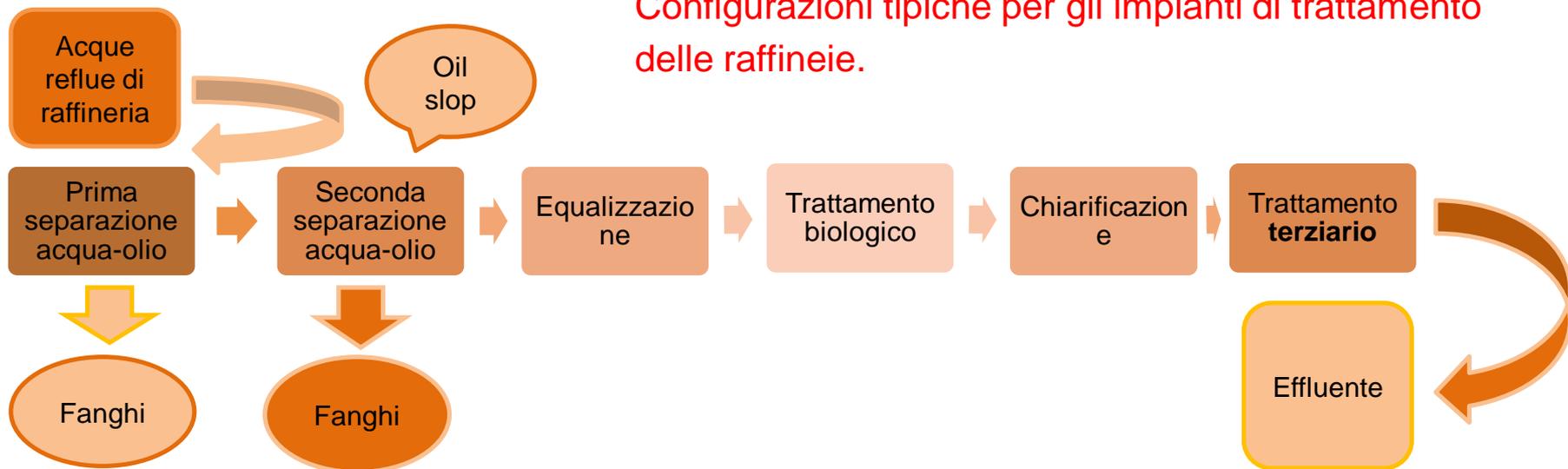
**ESEMPI DI ADDITIVI CHIMICI
UTILIZZATI E SCARICATI CON
L'ACQUA PRODOTTA IN NORVEGIA
NEL MARE DEL NORD
(UNITA' IN TONNELLATE/ANNO)**

Presenza e controllo incrostazioni: I foulants più abbondanti che possono contribuire alle più diverse degenerazioni sulle membrane sono quelli di natura organica (TOC in particolare). A differenza delle acque reflue municipali, che contengono prevalentemente materia organica naturale, tensioattivi e acidi grassi, quelle comunali e quella di mare, contengono molti additivi chimici, acidi organici molto concentrati e inquinanti inorganici come l'idrossido ferrico e la silice, che provocano formazioni colloidali polarizzate

Presenza e controllo incrostazioni: I foulants più abbondanti che possono contribuire alle più diverse degenerazioni sulle membrane sono quelli di natura organica (TOC in particolare). A differenza delle acque reflue municipali, che contengono prevalentemente materia organica naturale, tensioattivi e acidi grassi, quelle comunali e quella di mare, contengono molti additivi chimici, acidi organici molto concentrati e inquinanti inorganici come l'idrossido ferrico e la silice, che provocano formazioni colloidali polarizzate. Sono state così messe a punto diverse tecnologie di pulizia.

Fattore economico: Da un punto di vista industriale, il costo stimato della gestione dell'acqua prodotta in un impianto di raffinazione (capacità produttiva di 20000-200000 barili al giorno), arriva a costare 0,578 dollari al barile. Il costo include tutte le spese aggiuntive e i trattamenti primari e secondari, oltre al pompaggio e all'iniezione nei pozzi. Il costo può arrivare a 0,97 dollari con l'utilizzo delle membrane RO e aggirarsi tra 0,62-0,71 dollari con i sistemi di trattamento a membrana ibridi. **Per quanto riguarda l'acqua potabile (processi a valle), il costo unitario di produzione non è eccessivo come si può pensare: si attesta un incremento di 0,47 dollari a barile nell'industria petrolifera canadese. La tecnologia a membrana offre scelte praticabili che possono ridurre drasticamente i costi operativi e il fabbisogno energetico.**

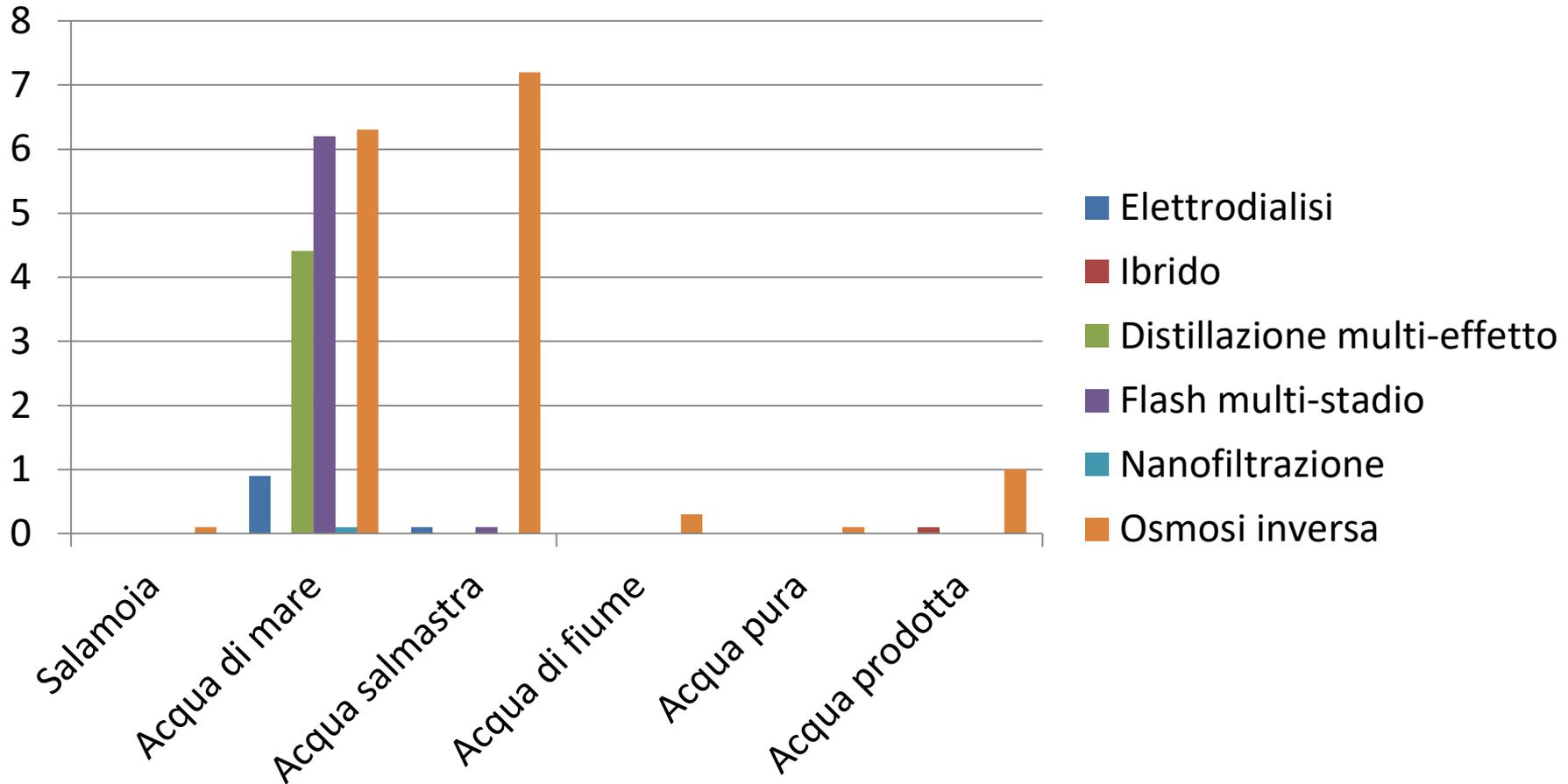
Configurazioni tipiche per gli impianti di trattamento delle raffinerie.



Potenzioli future applicazioni della tecnologia a membrana: (processi a monte)

Diverse tecniche sono attualmente utilizzate per ridurre al minimo la produzione di acqua ridotta dai giacimenti petroliferi. I produttori di petrolio sono diffidenti nel gestire l'acqua prodotta, soprattutto in giacimenti dove la quantità di acqua richiesta è sempre maggiore con il passare del tempo (l'iniezione di grandi quantità di acqua genera danni enormi alle tubazioni come la formazione di incrostazione e la successiva corrosione, oltre alla possibile uccisione di pozzi estrattivi attivi).

Confronto delle diverse tecnologie applicate nell'industria petrolifera e delle tecnologie a membrana rispetto al tipo di acqua grezza



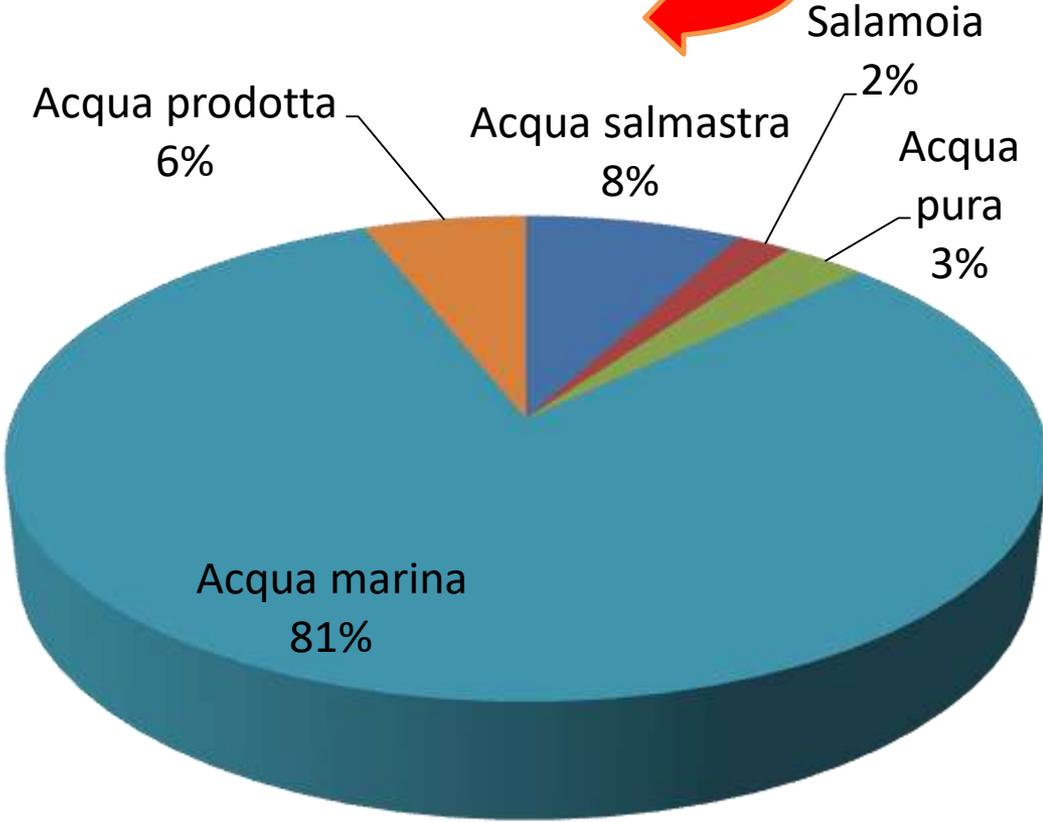
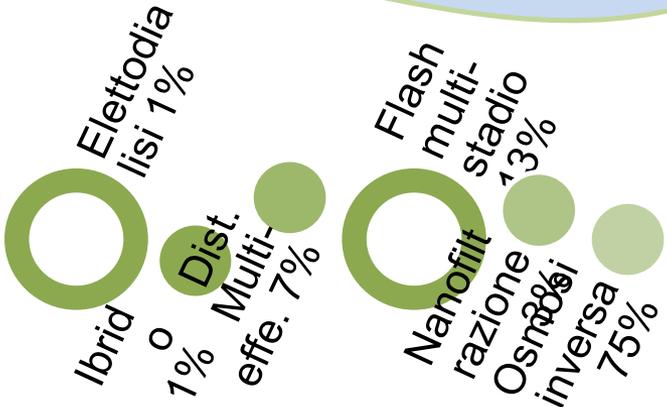
(Processi a valle):

Una raffineria di Los Angeles ha utilizzato acque reflue bonificate per l'alimentazione delle proprie torri di raffreddamento. Al contrario, una raffineria nella San Francisco Bay Area, ha utilizzato acqua potabile come alimentatore per le torri: a seguito di alcuni studi dettagliati, è stata valutata l'importanza di riutilizzare acqua prodotta di altissima qualità invece di consumare acqua fresca, grazie al trattamento secondario dell'addolcimento con il carbonato di sodio (evitando così il rischio di corrosione, formazione di incrostazioni e di biofouling).

Capacità totale delle tecnologie a membrana RO nell'industria petrolifera per ogni tipo d'acqua trattata



Confronto delle capacità totali per le tecnologie a membrana convenzionali applicate nell'industria petrolifera e le membrane RO e NF per la desalinizzazione.



L'attuale applicazione della tecnologia a membrana è alla fase finale del trattamento delle acque prodotte: separazione primaria e secondaria olio/acqua, trattamento biologico secondario, chiariflocculazione e trattamento terziario. Un tentare di standardizzare l'integrazione della tecnologia a membrana è però una sfida ardua perché ogni raffineria ha un sistema di depurazione leggermente differente: proprio per questo le future applicazioni delle membrane dipenderanno principalmente dall'equalizzazione dei loro principi base di funzionamento.

Tendenze attuali e prospettive future:

L'implementazione della tecnologia a membrana nell'industria petrolifera su larga scala è l'obiettivo numero uno che bisogna raggiungere per il prossimo futuro, anche se nello stato attuale delle cose, solamente 655 raffinerie in tutto il mondo, utilizzano questo tipo di tecnologia: quando si confrontano le capacità delle applicazioni RO per la desalinizzazione negli impianti industriali e quelle delle applicazioni di membrana RO e NF nell'industria petrolifera, queste ultime riescono a gestire 1,57 milioni di m³ al giorno di acqua, contro i 39 milioni della desalinizzazione. Inoltre dal 1954 al 2014, soprattutto a partire dagli inizi degli anni novanta, per i processi di elettrodialisi, distillazione multi-effetto, flash muti-stadio e per processi di tecnologia ibrida.

Conclusioni:

L'implementazione della tecnologia a membrana nell'industria petrolifera è all'inizio della sua vita. Numerose sfide devono ancora essere affrontate con successo totale: come le incrostazioni sulla membrana, che si verificano a causa dei numerosi contaminanti presenti nell'acqua, compresa la materia organica, il boro e la silice, ma anche per l'assenza di sistemi di pulizia equamente adeguati a tutti i tipi di inquinanti: con sufficienti fasi di pre-trattamento, lo sviluppo e la modifica di nuovi tipi di materiali per le membrane e l'uso di nanoparticelle per l'ottimizzazione e l'equalizzazione delle procedure di pulizia (oltre che ad investimenti mirati alla costruzione di membrane anti-fouling e di nuovi detergenti) si potrà ridurre notevolmente il costo globale associato per la depurazione delle acque trattate e generare una quantità sufficiente d'acqua pura per la sostenibilità delle risorse.

Riconoscimento: questo progetto e' stato supportato da tecnologie strategiche NSTIP pro-grammi (numero 12-WAT2623-02) nel Regno dell' Arabia Saudita.

Parole chiave articolo: Acqua prodotte, Applicazione della tecnologia a membrana, Fabbricazione delle membrane, Incrostazioni sulle membrane, Riutilizzo acque reflue.

Sitografia:

<https://www.filtriacquashop.it>, <https://www.systemlife.it>, <https://acquepureitalia.com>,
www.acqua2o.com, <https://depuratoriacqualife.it>, <https://www.acquamaya.com>,
<https://www.professioneacqua.it>.

Tesi di laurea di Iachini Enrico, matricola 1079195
Docente Referente Chiar.mo Prof. Francesca Beolchini