



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
DI PALERMO



**Scuola Politecnica**

*Dipartimento di Ingegneria Chimica, Gestionale, Informatica, Meccanica*

# **Ciclo integrato per la produzione di acqua dissalata, sale, minerali ed energia: l'esperienza di Trapani**

**Andrea Cipollina**  
[andrea.cipollina@unipa.it](mailto:andrea.cipollina@unipa.it)

**Produzione di Energia Elettrica da gradienti salini: il prototipo REAPower di UNIPA, primo impianto pilota in Italia.**

**13 Marzo 2014, Palermo - Scuola Politecnica**

# INTRODUZIONE

---

Le strategie di progettazione ed esercizio dei moderni impianti di dissalazione sono sempre più vincolate ai problemi di carattere ambientale legati allo smaltimento delle salamoie.

Due possibili soluzioni sono, ad oggi, proposte:

- Efficaci strategie di diluizione/dispersione a mare delle salamoie che minimizzino l'impatto ambientale
- Riutilizzo e sfruttamento delle salamoie come fonte non-convenzionale di minerali ed energia



# Strategie alternative per lo smaltimento ...

---

## Risorse potenzialmente recuperabili dalle salamoie:

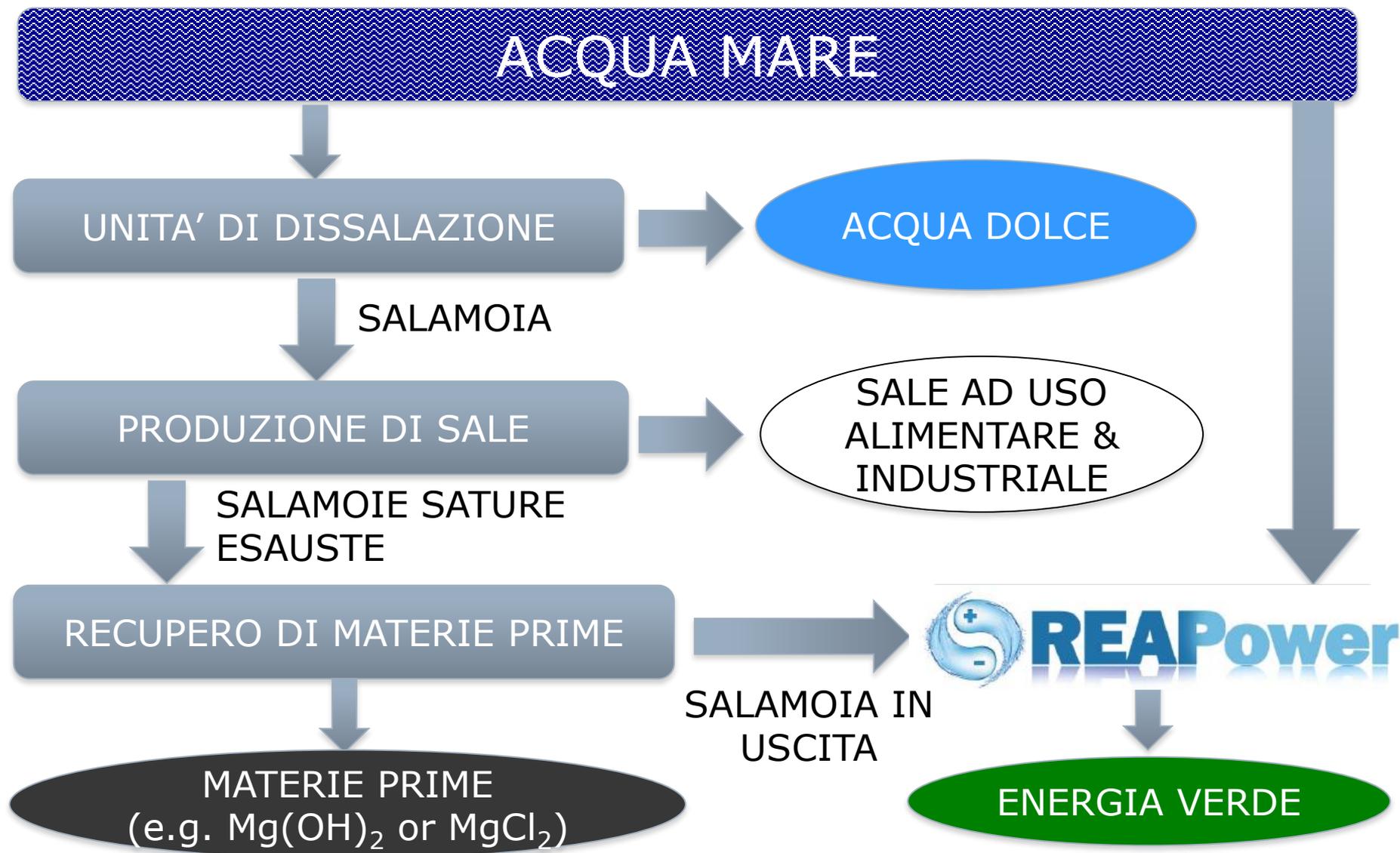
### ❖ **Recupero di materie prime:**

- Per la produzione di sale commerciale ad uso alimentare;
- Per la produzione di sale commerciale ad uso industriale;
- Per la produzione di minerali ad alto valore (e.g. Magnesio);

### ❖ **Recupero di energia attraverso il "Salinity Gradient Power":**

- Processi osmotici (e.g. Osmosi diretta ritardata da pressione);
- Processi elettrochimici (e.g. Elettrodialisi inversa, Miscelamento capacitivo);

# L'idea di un ciclo integrato



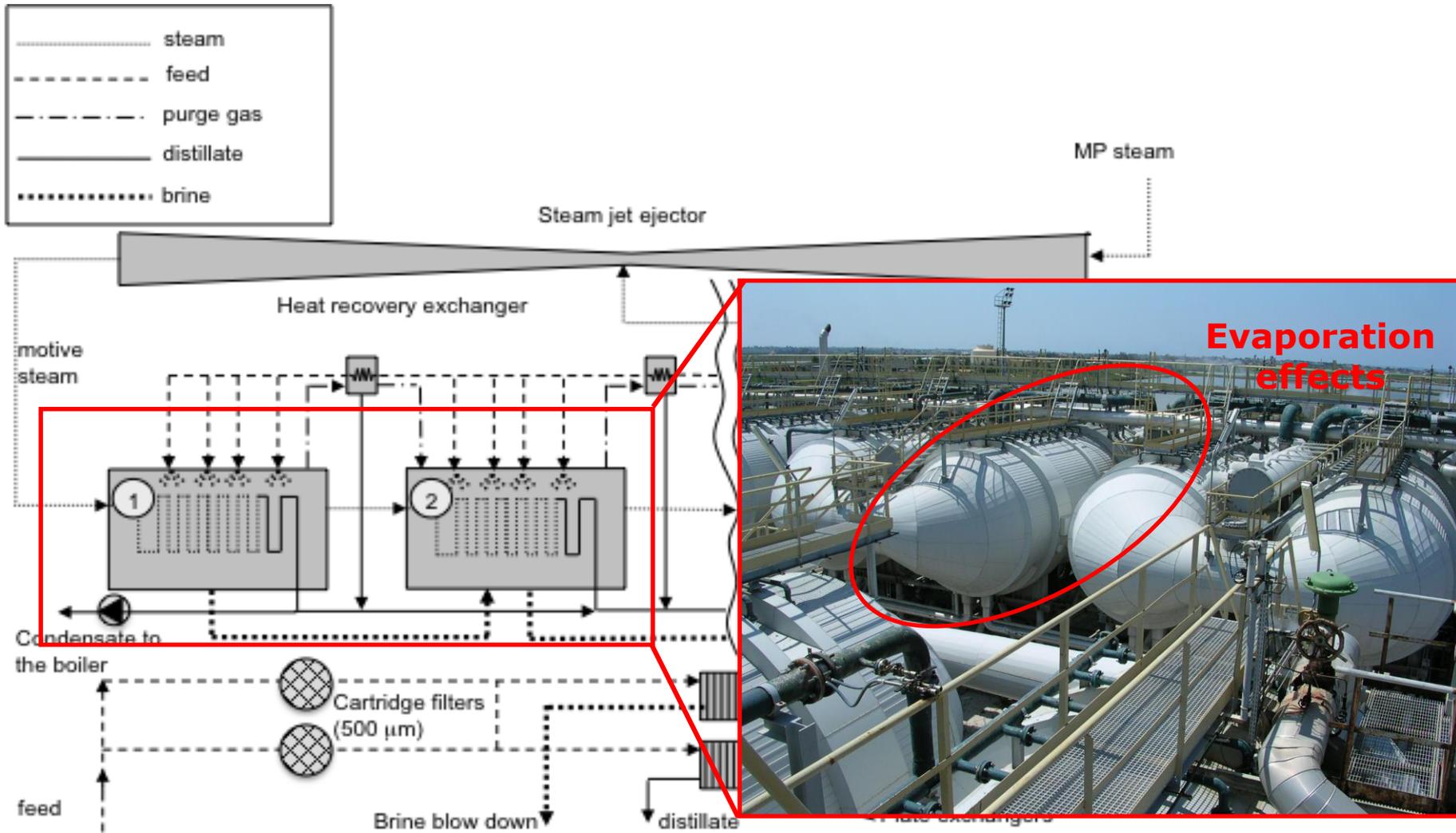


# Impianto di dissalazione MED-TVC

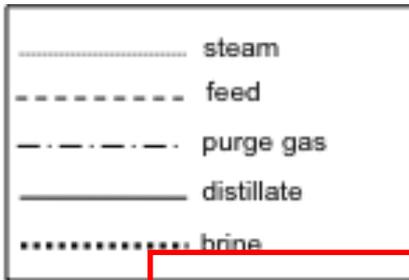
---

- Nel 1995 4 unità MED-TVC furono avviate con una capacità nominale di 9000 m<sup>3</sup>/d ciascuna;
- Ogni unità è costituita da 12 effetti evaporativi con Thermal Vapor Compression;
- La temperatura del primo effetti è di 65° C ed il Rapporto di Performance nominale dell'impianto è di 16 kg di dissalato/kg di vapore di alimento;

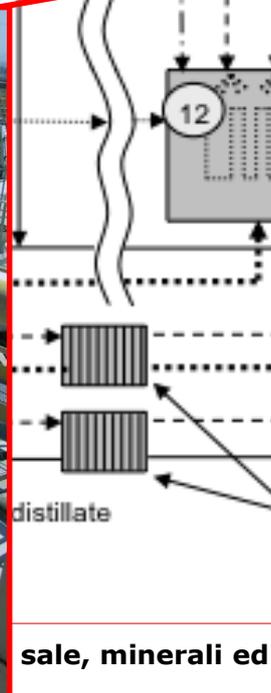
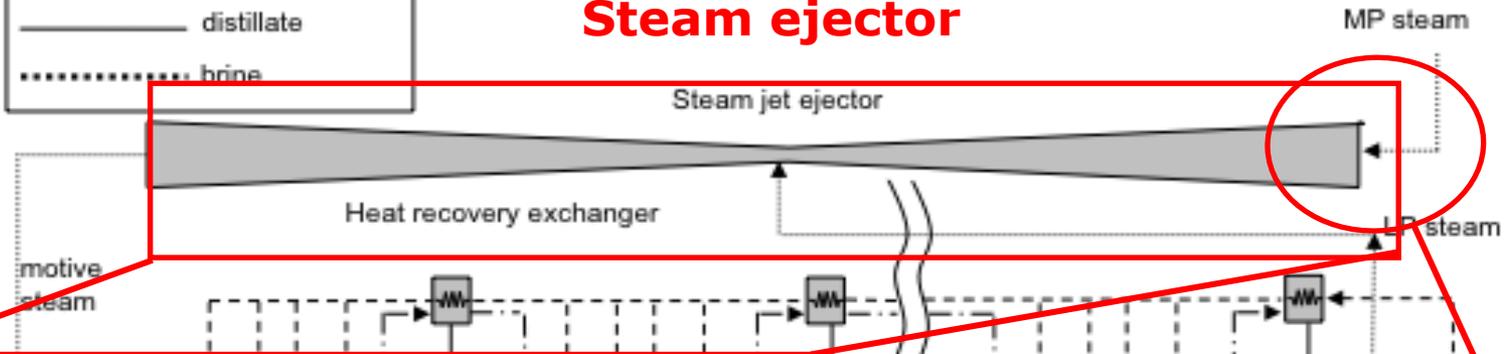
# Impianto di dissalazione MED-TVC



# Impianto di dissalazione MED-TVC

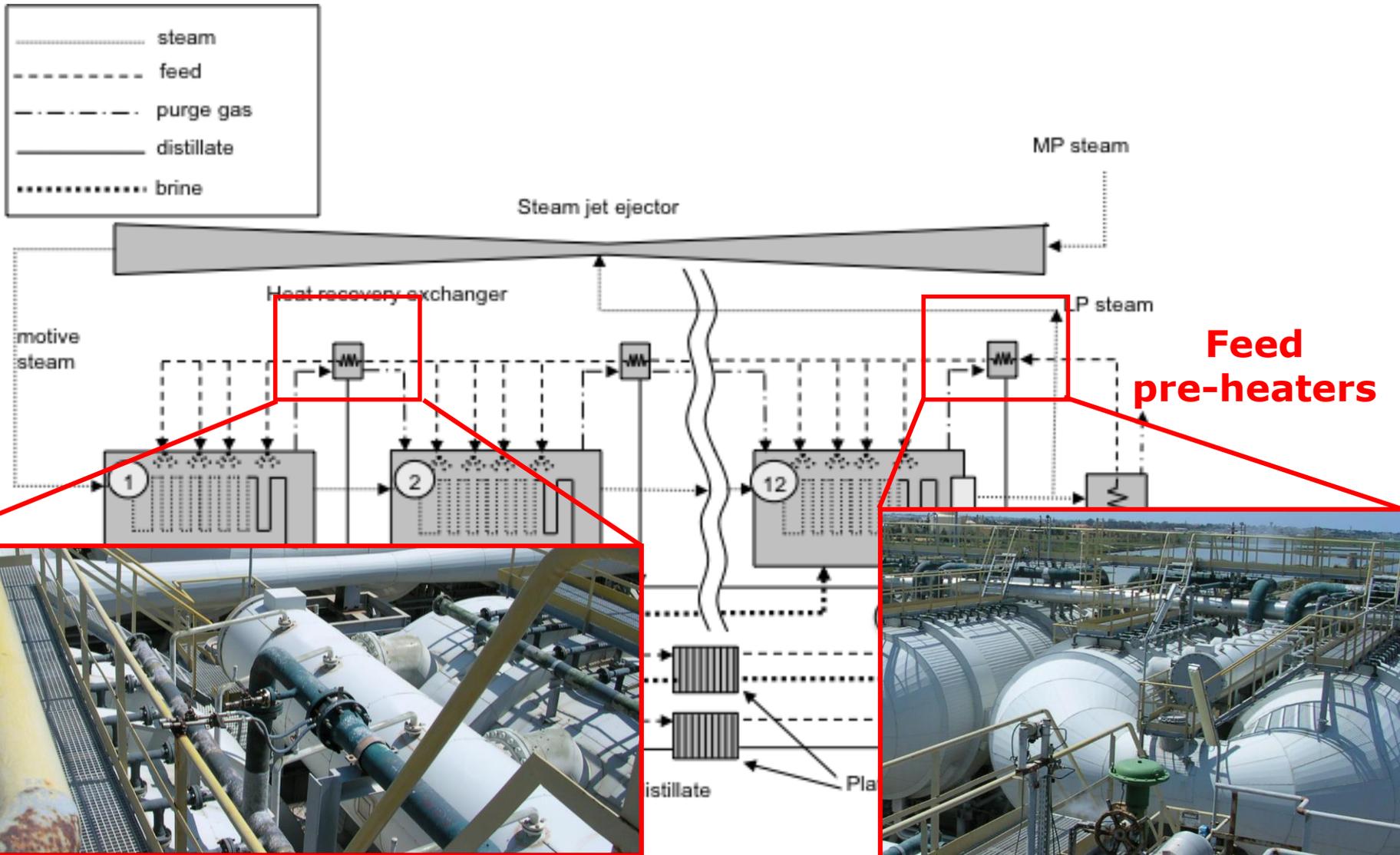


## Steam ejector



sale, minerali ed

# Impianto di dissalazione MED-TVC



# Impianto di dissalazione MED-TVC

## Principali parametri operativi e di performance

Consumi		Caratteristiche salamoia di scarto			
En. El. (kWh/m <sup>3</sup> )	Vapore (kg/m <sup>3</sup> )	Rapp. di conv.	portata (m <sup>3</sup> /d)	Conc. (gr/lt)	Temp. (° C)
2 ÷ 2.5	60 ÷ 80 (45bar)	≈ 30%	≈ 80,000	≈ 53-55	≈ 35-38

Gli additivi chimici utilizzati nel processo sono:

- Anti-schiuma: pochi ppm nell'alimentazione;
- Anti-incostante: pochi ppm nell'alimentazione;
- Disinfettante: Ipoclorito di sodio, in origine generato *in situ* ed iniettato ad intermittenza in prossimità della presa a mare (negli ultimi anni l'impianto ha operato senza alcuna disinfezione dell'acqua mare di alimentazione)

# Impianto di dissalazione MED-TVC

---



# La salina "Mariastella"

**Salina**  
**≈ 150,000 m<sup>2</sup>**



**Impianto  
MED-TVC**

# La salina "Mariastella"

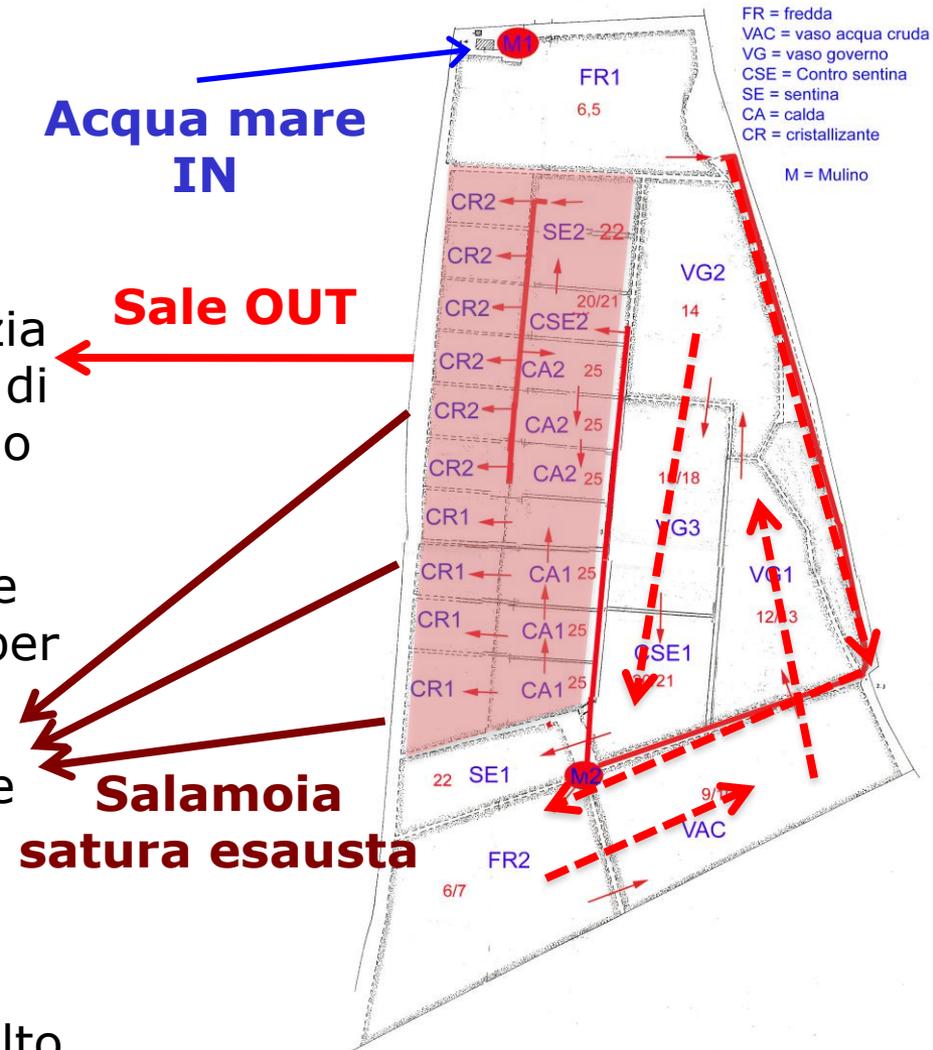
---



# La salina "Mariastella"

## Schema di processo nell'assetto "tradizionale":

- L'acqua mare entra nella prima vasca (FR1), inizia ad evaporare/concentrarsi scorrendo lungo le vasche;
- Nelle vasche centrali (VG2 & VG3) inizia la precipitazione di Solfati e Carbonati di Calcio, rimuovendo quantitativamente lo ione  $\text{Ca}^{2+}$  dalla salamoia;
- La salamoia passa attraverso le "vasche calde" (CSE1, CSE2, CA) preparatorie per le "cristallizzanti";
- La salamoia satura viene raccolta nelle "vasche di sentina" (SE1 and SE2);
- Le "vasche di sentina" alimentano le "vasche cristallizzanti" (CR), dove il Cloruro di Sodio precipita e viene raccolto





# La salina "Mariastella"

## VANTAGGI DEL NUOVO ASSETTO OPERATIVO DELLA SALINA:

ASSETTO PRODUTTIVO TRADIZIONALE:

Production historical data										
Year	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
Prod. (ton)	2370	0	1941	1934	1694	1630	1765	1686	2000	2000

NUOVO ASSETTO:

Salamoia in  $\approx 600 \text{ m}^3/\text{d}$

2008



**2900 t\***

2009-  
2010



**???**

2011



**2500 t**

2012



**3000 t\***

**Osservato un aumento della produzione del 20-30%!!!**

\*un generale aumento di produzione del 10-20% è stato registrato anche nelle altre saline tradizionali, grazie alle condizioni meteo favorevoli

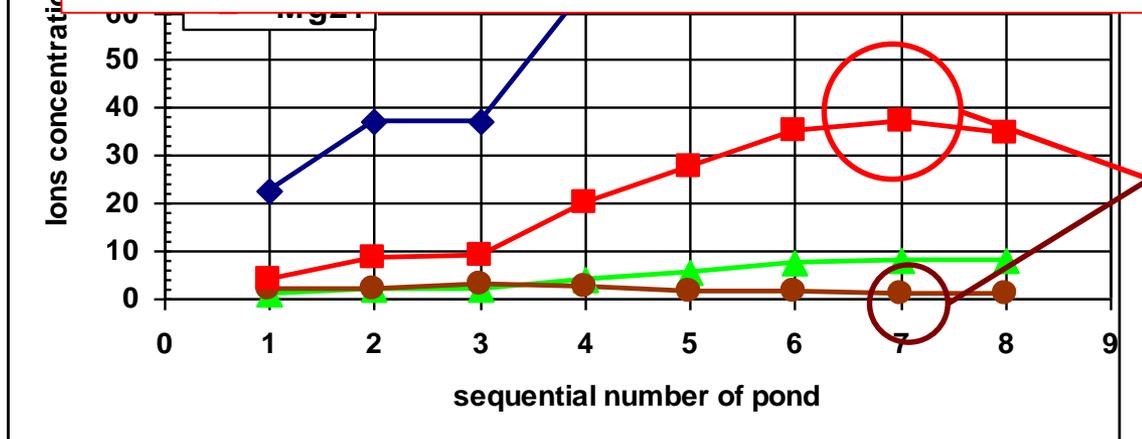
**Nessuna variazione osservata nella qualità del sale;**

**Il delicato ecosistema delle saline non ha risentito della variazione nel tipo di alimentazione**

# La salina "Mariastella"

La concentrazione degli ioni nelle acque di processo aumenta da una vasca alla successiva (campioni del 27 Maggio 2008)

**La concentrazione di alcune specie aumenta fino a 30 volte rispetto a quella dell'acqua di mare!**



Più di  
**35 gr/l** di  $Mg^{2+}$   
(privo di  $Ca^{2+}$ )  
pronto ad essere  
recuperato

# Mg come "critical raw material" per l'EU

## Production concentration of critical raw mineral materials

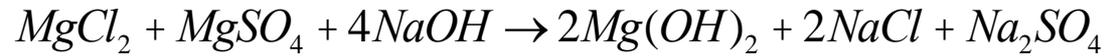


# Recupero di Magnesio da salamoie

## Procedure sperimentali per le prove batch

50 ml salamoia + 50 ml H<sub>2</sub>O

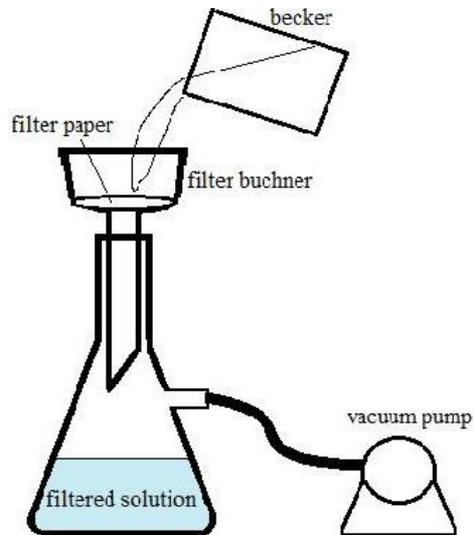
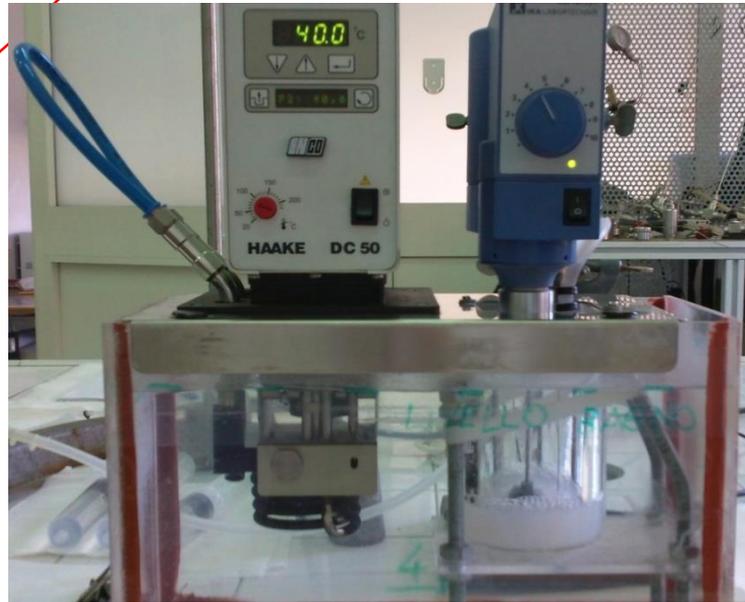
Soluzioni di NaOH legg. sovrastechiometrico



miscelazione

Precipitazione e filtrazione di Mg(OH)<sub>2</sub>

Analisi dei campioni solidi e delle soluzioni



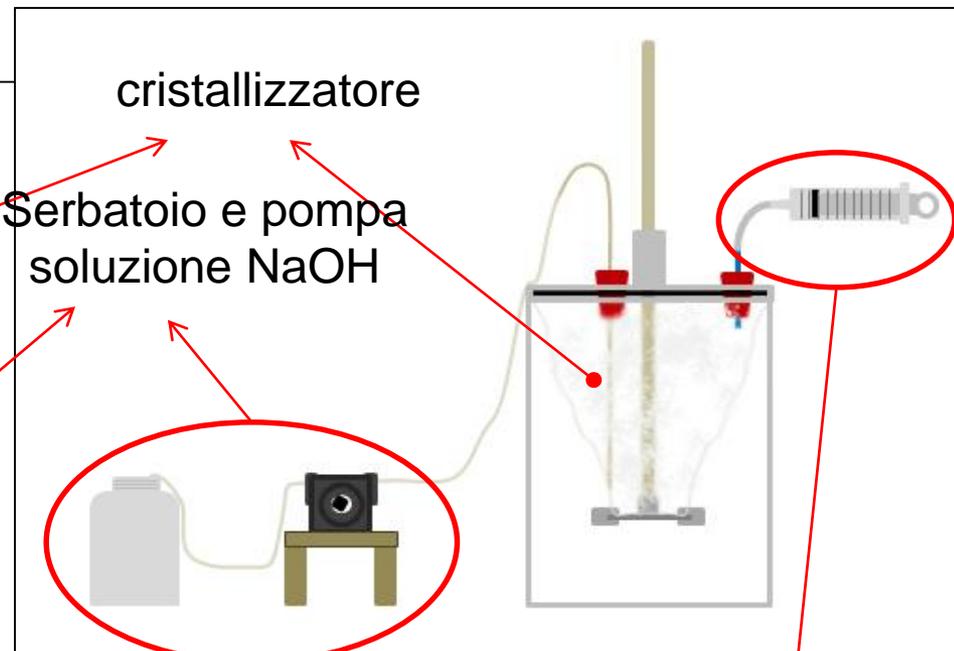
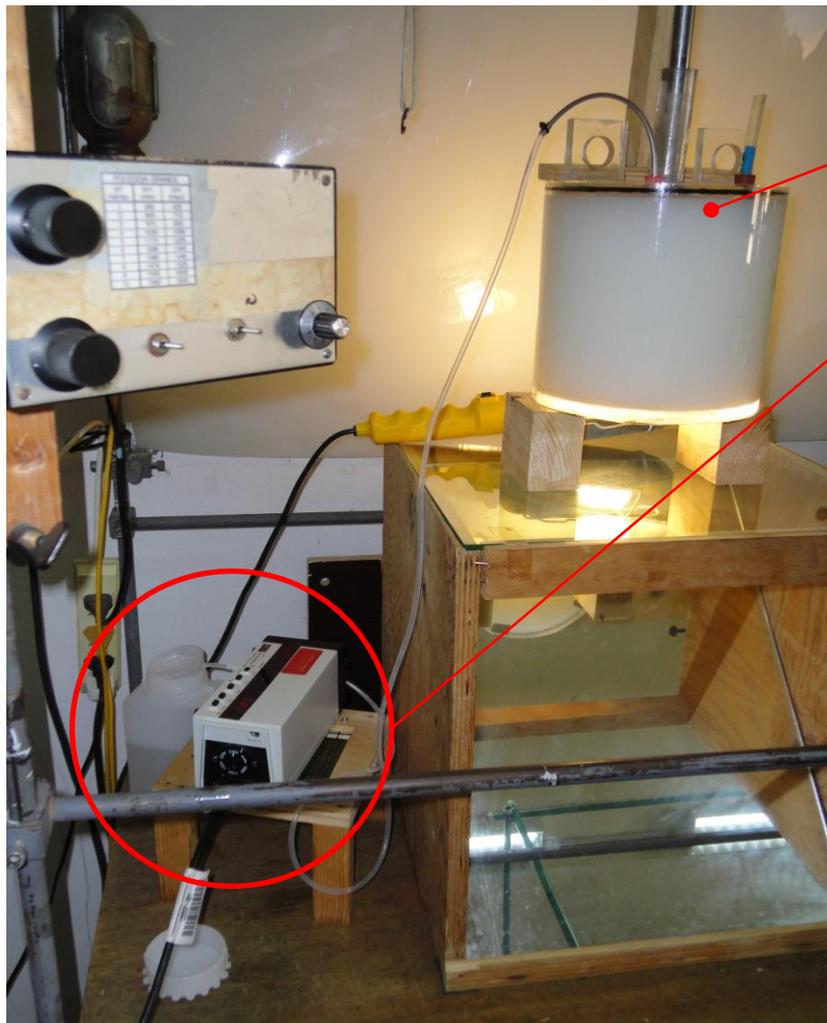
Precipitato



Soluzioni filtrate

# Recupero di Magnesio da salamoie

## Scale-up delle prove batch



cristallizzatore

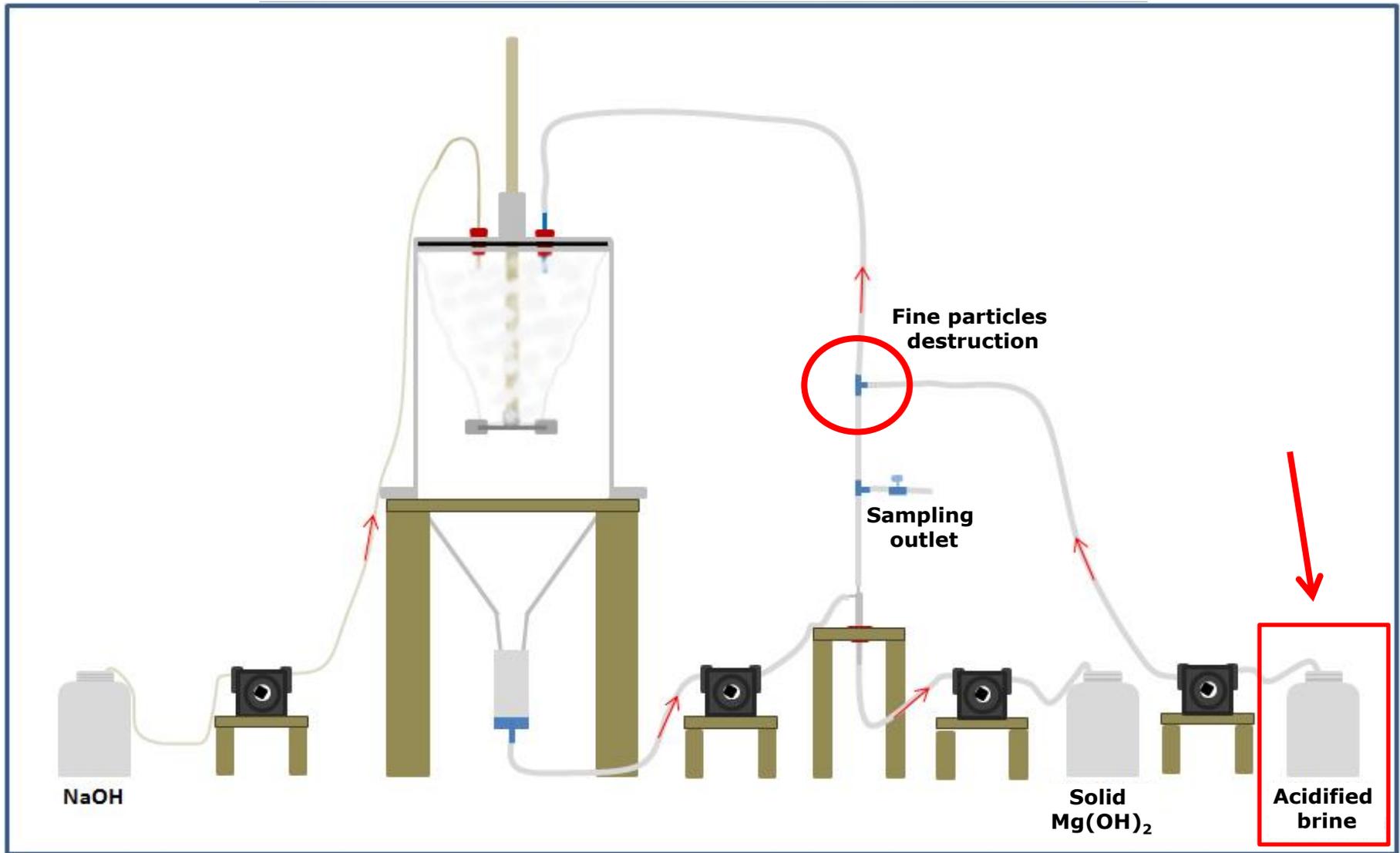
Serbatoio e pompa  
soluzione NaOH

Siringa di  
campionamento



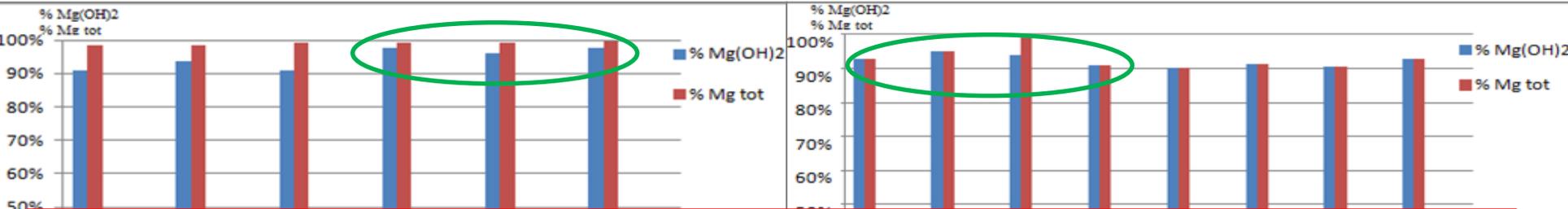
# Recupero di Magnesio da salamoie

Impianto pilota per la cristallizzazione in continuo di  $\text{Mg}(\text{OH})_2$



# Recupero di Magnesio da salamoie

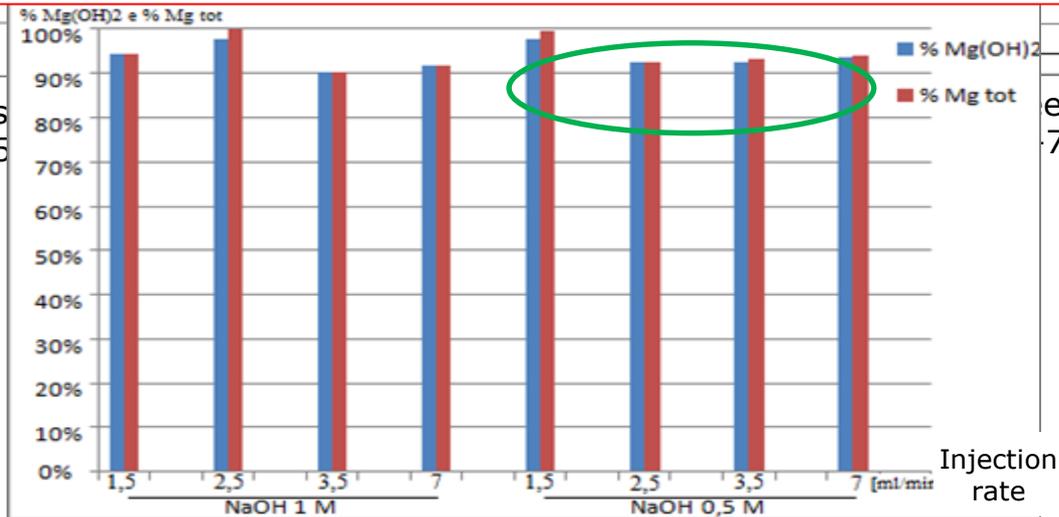
## Risultati delle prove batch: purezza del prodotto



**Purezze fino al 99% sono state raggiunte in condizioni operative ottimali**



T= 25° C; impeller speed: 570 RPM; NaOH injection rate: 3,5 ml/min



T= 40° C; impeller speed: 570 RPM; NaOH injection rate: 1,5-2,5-3,5-7 ml/min

NaOH injection rate: 2,5, 3,5, 7 [ml/min]  
NaOH 1 M  
ed: 570 RPM; NaOH injection rate: 7 ml/min

# Recupero di Magnesio da salamoie

---

## Risultati dell'impianto pilota: purezza e resa del prodotto

**Pilot test n.1**

Normalised time	Mg purity (%)	$\eta_{\text{yield}}$ (%)
0	99.0	100
0.8	100	100
1.6	100	100
2.4	100	100
3.2	99.0	100

**Purezza Mg (%)**

**99 – 100 %**

**Resa in Mg**

**100%**

**Pilot test n.2**

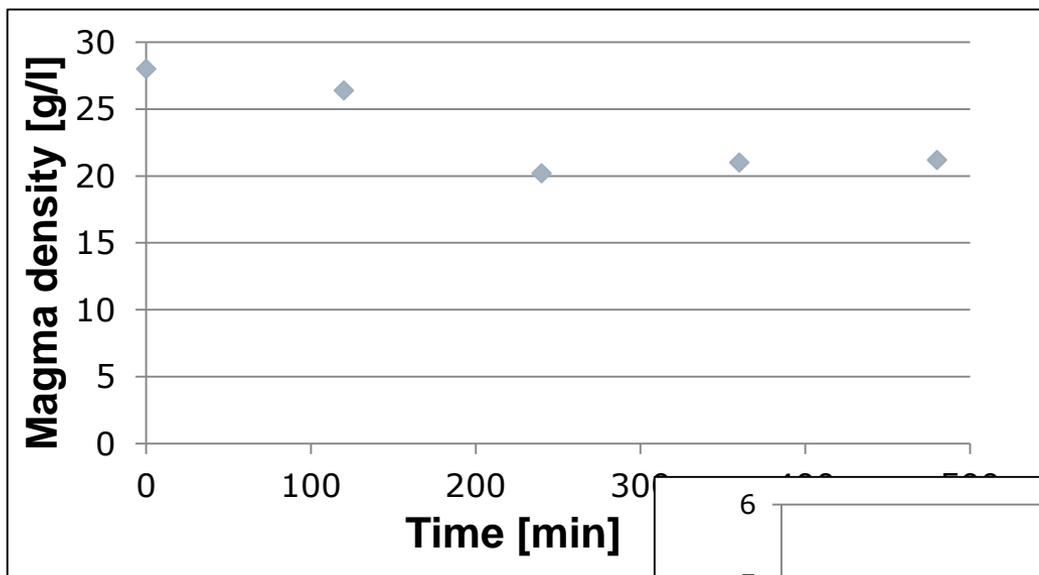
Normalised time	Mg purity (%)	$\eta_{\text{yield}}$ (%)
0	99.9	100
1.1	99.9	100
2.2	99.9	100
3.3	100	100

**Pilot test n.3**

Normalised time	Mg purity (%)	$\eta_{\text{yield}}$ (%)
0	99.9	100
1.1	99.9	100
2.2	99.8	100
3.3	99.9	100

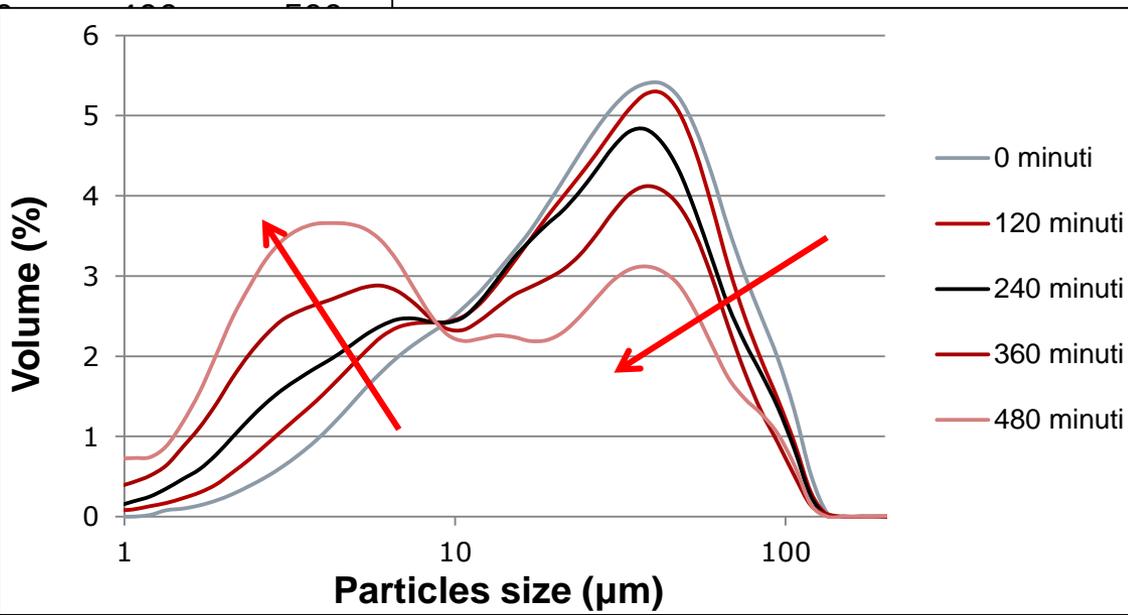
# Recupero di Magnesio da salamoie

## Risultati dell'impianto pilota: densità particellare e granulometria



Lo stazionario è stato raggiunto per la densità particellare

Condizioni di continuo transitorio osservate per la granulometria delle particelle



# Final considerations on the Mg production potential

Paese	Fonte di Mg	MgO equivalente Prodotta
Cina	Magnesite	4,18 mln tonn/anno
Russia	Magnesite	2,55 mln tonn/anno
USA	Magnesite e Acqua di Mare	526 000 tonn/anno
Italia	Magnesite	25 000 tonn/anno
...	...	...
Totale	Magnesite e Acqua di Mare	11,4 mln tonn/anno

La produzione di sale marino in Italia è  $\approx 10^6$  ton/anno con  $\approx 3 \cdot 10^6$  m<sup>3</sup>/anno di salamoia esausta

SE [Mg<sup>2+</sup>]  $\approx 30$  g/l e resa  $\approx 100\%$ :  
Il potenziale di produzione di MgO equivalente sarebbe di:

**150000 ton/anno MgO**

$\approx$  **10 volte di più** guardando al potenziale del **bacino Mediterraneo**



$\approx$  **1,5 mln tonn/anno**



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
DI PALERMO



---

# Grazie

**Ciclo integrato per la produzione di acqua dissalata, sale,  
minerali ed energia: l'esperienza di Trapani**

**A. Cipollina**