

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II



SCUOLA POLITECNICA E DELLE SCIENZE DI BASE
CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO

Tesi di Laurea

**LINEE GUIDA PER LA COSTRUZIONE DI UN IMPIANTO
FOTOCATALITICO SOLARE SU SCALA PILOTA**

Relatore

Ch.mo Prof.

ANDREOZZI ROBERTO

Candidato

ANTONIO LUBRANO

MATRICOLA N49000322

ANNO ACCADEMICO 2016/2017



Negli ultimi decenni molti paesi industrialmente avanzati hanno dovuto fronteggiare enormi problemi ambientali relativi alla bonifica di rifiuti pericolosi e acque di falda contaminate.

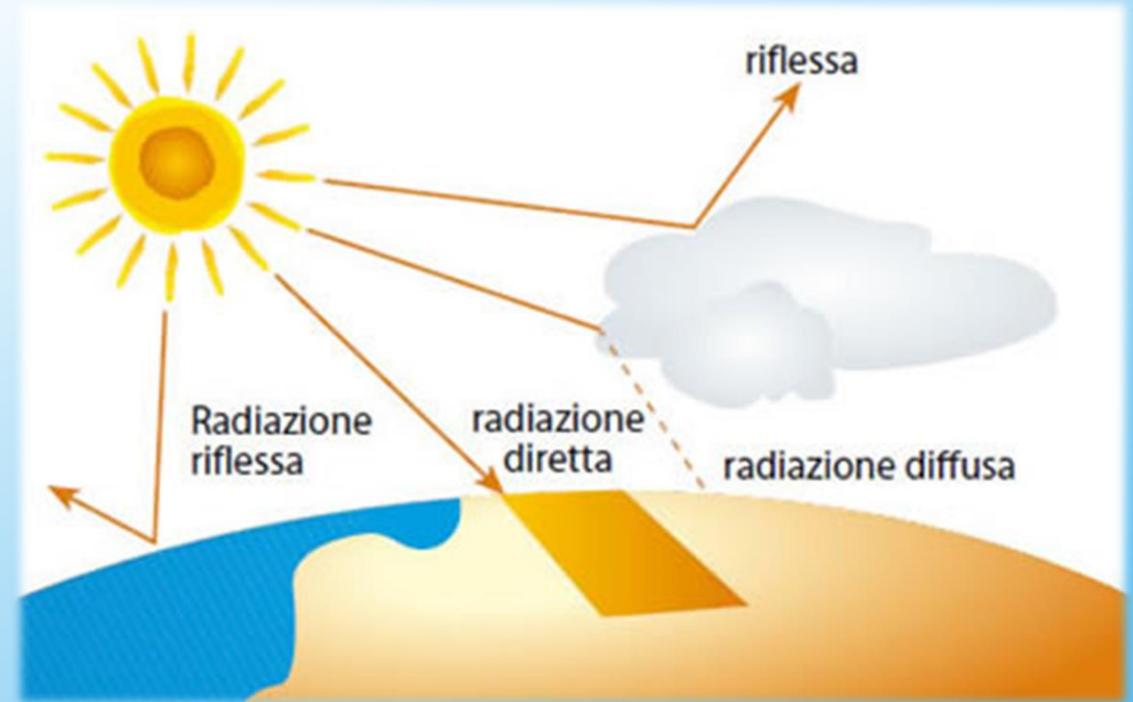


Radiazione solare

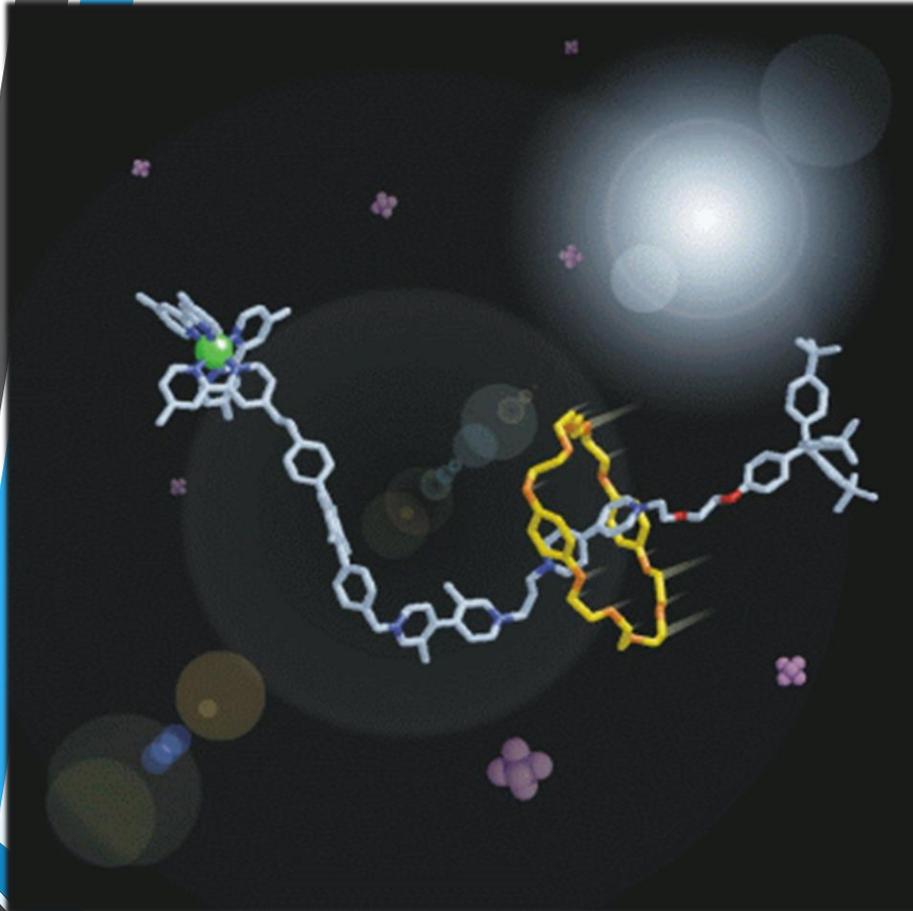
La radiazione solare è un'onda elettromagnetica e varia in un range di lunghezze d'onda compreso tra $0.3 \cdot 10^{-6}$ e $4.0 \cdot 10^{-6}$.

In fotochimica un'indicatore di efficienza del sistema è il Quantum Yield $\Phi = \frac{\Delta n}{N_a}$ definito come il rapporto tra il n di molecole che reagiscono e il n di fotoni assorbiti dal sistema.

Il rapporto favorevole è con Φ prossimo a 1.



Processi fotochimici



Fotolisi del Perossido di Idrogeno e dell'ozono

Priva di rischi per la sicurezza e dal costo contenuto

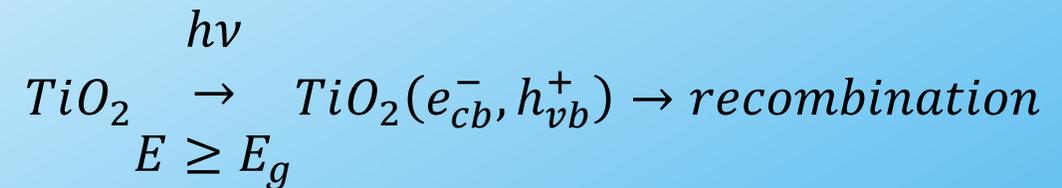
Necessità però, di avere una concentrazione alta per avere una certa quantità di OH

Fotocatalisi omogenea

I vantaggi sono la capacità di sfruttare la radiazione solare, gli svantaggi sono i bassi valori di pH richiesti. Ad esempio il Foto-Fenton (ioni ferro, acqua ossigenata e radiazione solare).

Fotocatalisi eterogenea

Una volta che il semiconduttore riceve un'energia sufficiente, si ha la produzione di una specie in grado di ossidare le specie organiche.



Fotocatalisi sacrificale

A volte è necessario rimuovere le sostanze ridotte dai fotoelettroni, ad esempio la rimozione di metalli pesanti dalle acque contaminate.

Biossido di titanio

Il biossido di titanio TiO_2 può cristallizzare in diverse forme: rutilio, anatasio e brookite.

L'anatasio si presta maggiormente alla fotocatalisi per la sua efficienza nella riduzione e per la sua reversibilità nell'assorbimento dell'ossigeno.

I radicali OH si generano per reazione della buca con l'acqua o con i suoi radicali ossidrili



Successivamente essi ossidano la sostanza organico con una reazione tipo



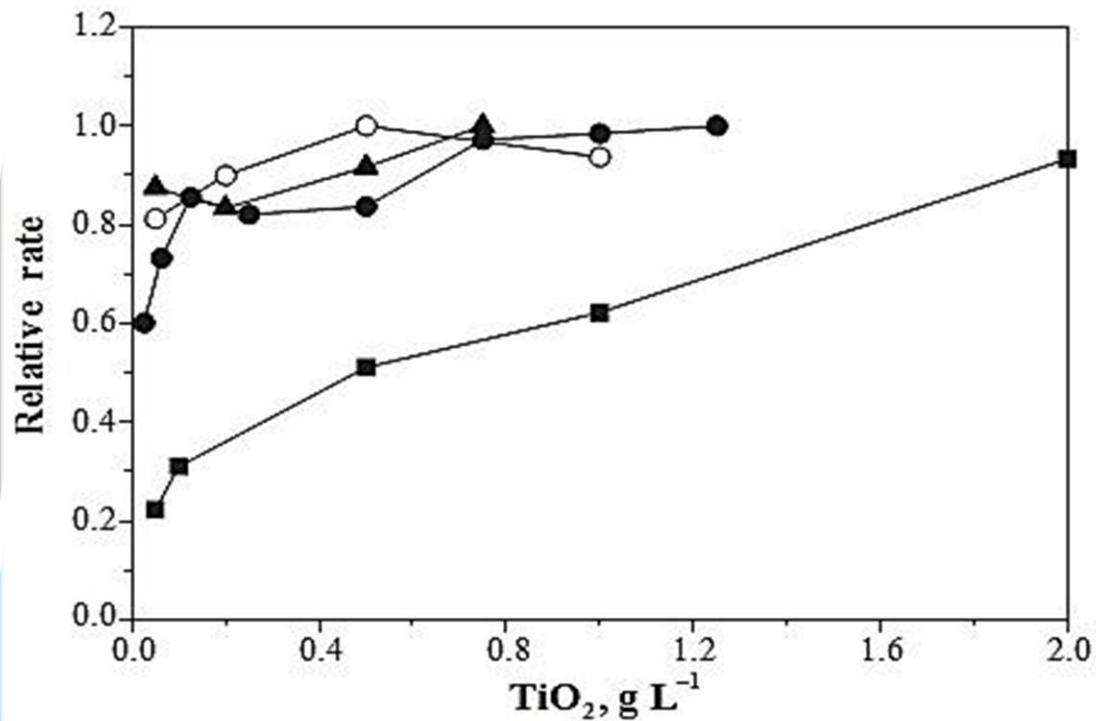
Variabili del processo

pH: influenza la dimensione delle particelle e la loro carica

Carico del catalizzatore: è direttamente proporzionale alla velocità iniziale di degradazione delle sostanze da ossidare

Temperatura: influenza marginalmente i fotoreattori

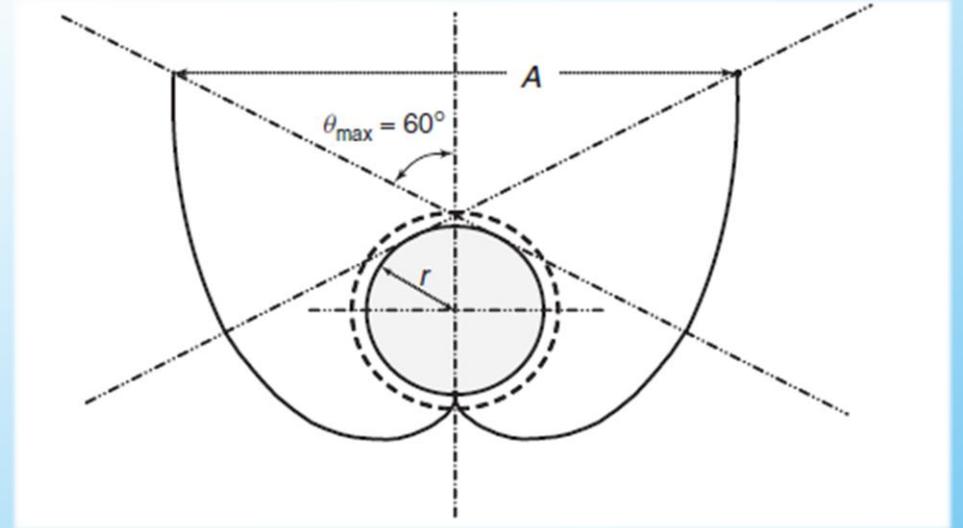
Condizioni di moto del liquido da trattare: per massimizzare l'efficienza è necessario il moto laminare nei catalizzatori adesi ed il moto turbolenti in quelli sospesi



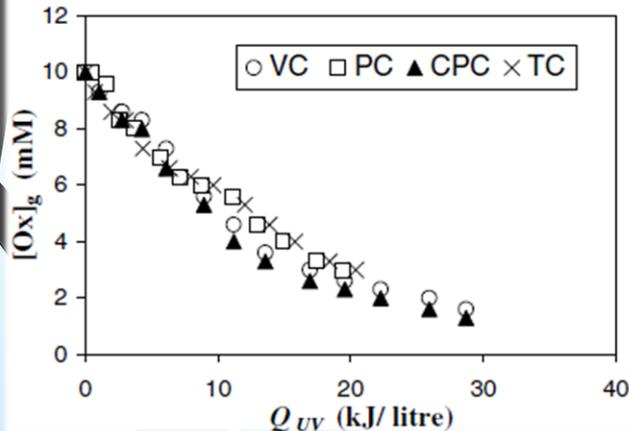
Fotoreattori e Confronto



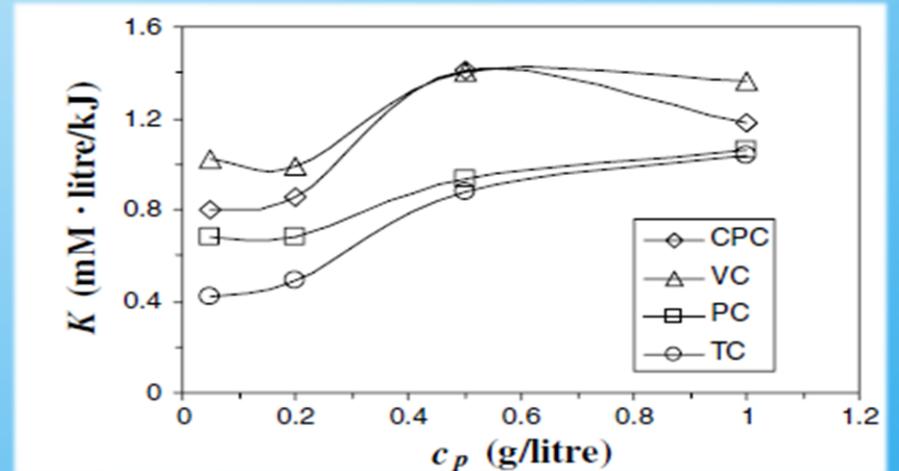
Fotoreattore PTC



Fotoreattore CPC



A sinistra confronto dell'efficienza con test di fotodegradazione sull'acido ossalico, a destra confronto della velocità iniziale di degradazione

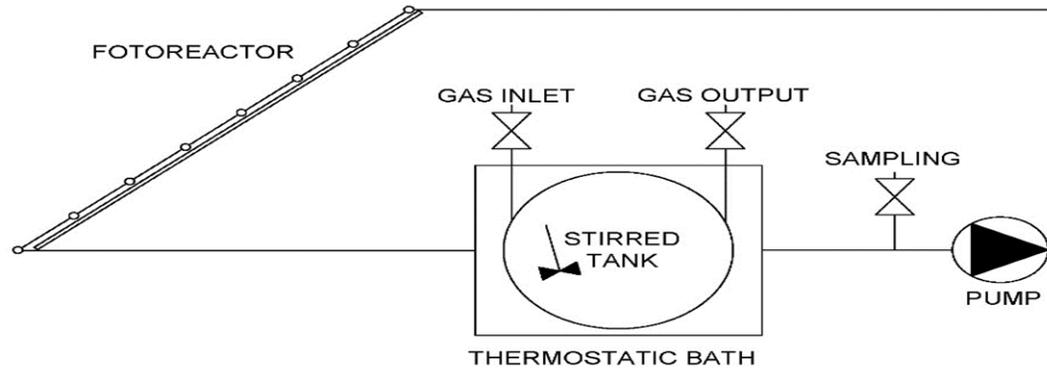


Materiali per la costruzione



- Reattore: il materiale indicato deve essere trasparente alle radiazioni
- Collettore: le superfici devono avere un'ottima riflettanza
- Raccorderia: possono essere di natura plastica salvo casi particolari

Stima dell'area illuminata effettiva/1



$$Q_j = \frac{\overline{UV} * A * t}{V_{TOT}}$$

Considerando il bilancio di massa per una generica prova sull'acido ossalico:

$$V_t \frac{dc}{dt} = -V_{ir} \cdot r \quad \text{Eq. 1}$$

$$r = k\Phi [1 - e^{(-2.3\beta lq)}] \frac{A_{ir}}{V_{ir}} UV_{g,n} \cdot f(c)$$

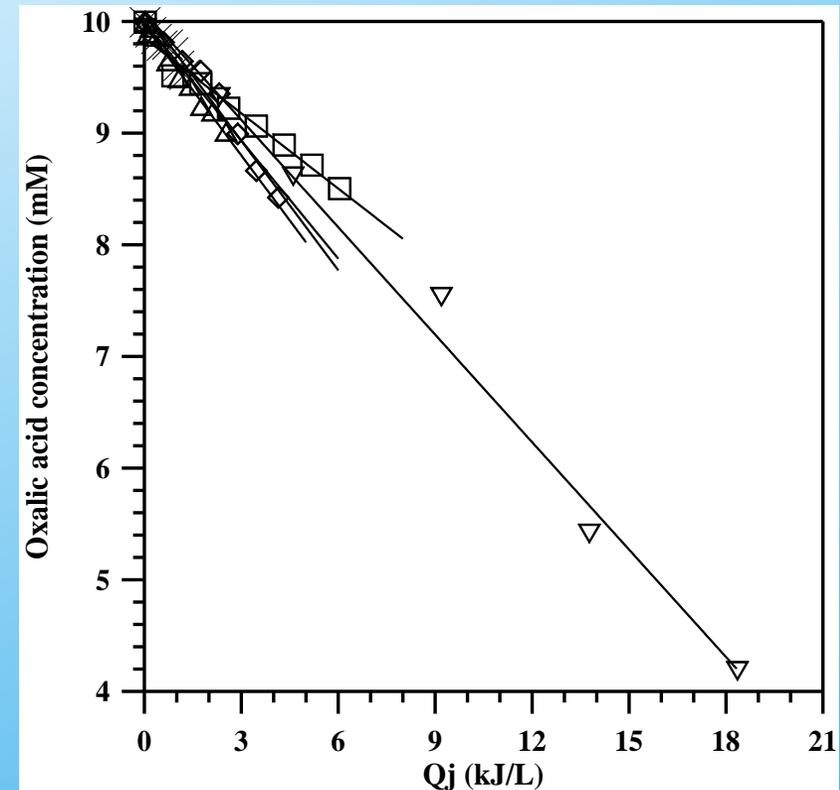
Manipolando l'equazione 1:

$$dc = -kk' [1 - e^{(-2.3\beta lq)}] \frac{A_{ir}}{V_{ir}} UV_{g,n} \frac{V_{ir}}{V_t} \cdot dt$$

$$\Delta c = -k'' [1 - e^{(-2.3\beta lq)}] Q_{j,n}$$

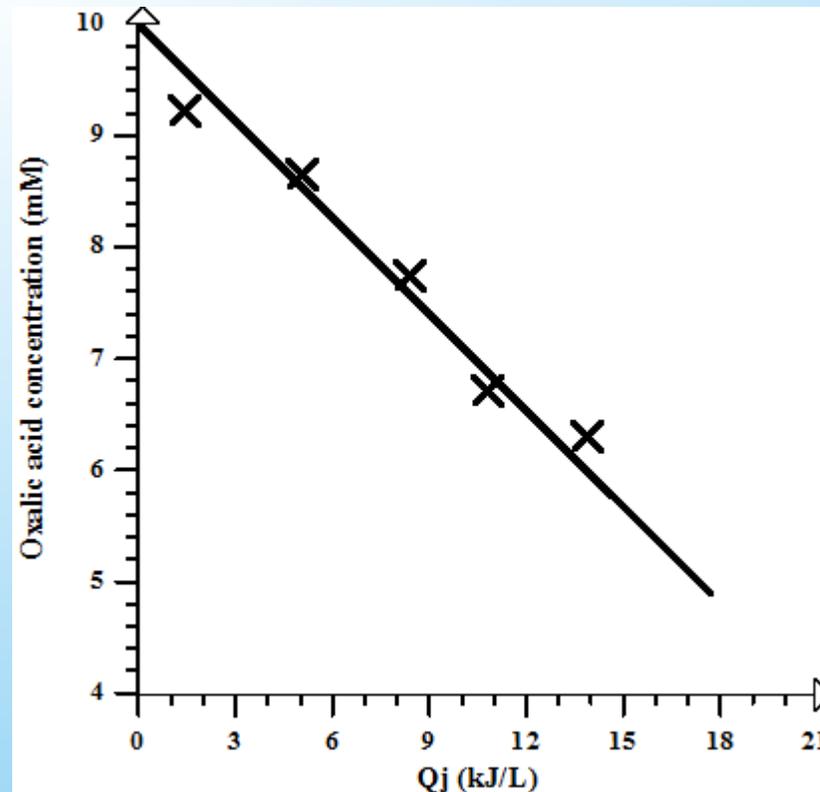
$$[Oxalic\ acid]_t = [Oxalic\ acid]_o - k_{app} Q_{j,n} \quad \text{Eq. 2}$$

$$k_{app} = k'' \phi [1 - e^{(-2.3\beta lq)}]$$



Stima dell'area illuminata effettiva/2

- i) Ipotesizzo un valore di A
- ii) Calcolo Q_j ai diversi tempi
- iii) Plotto i dati sperimentali in diagramma acido ossalico- Q_j (simbolo x)



Stima dei costi

I costi si dividono in costi di investimento e di esercizio.

La somma dei costi è pari a:

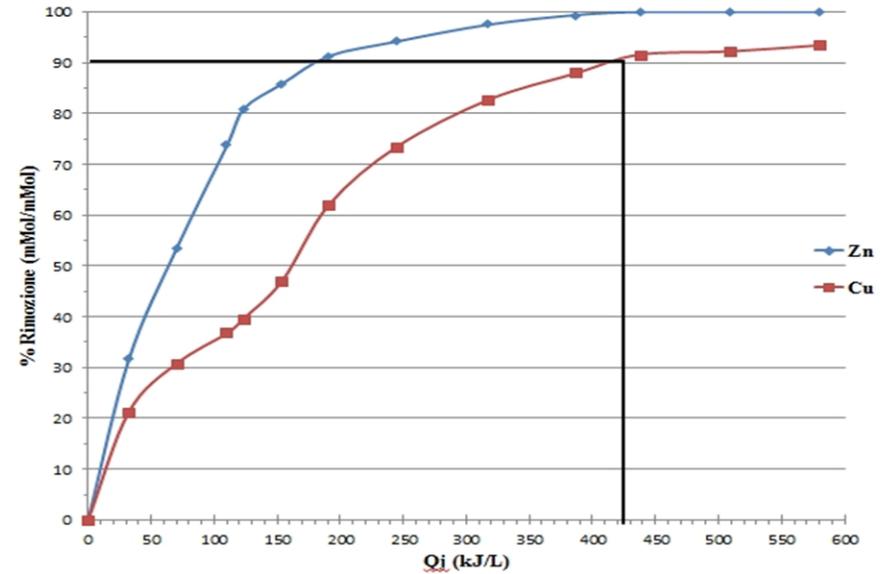
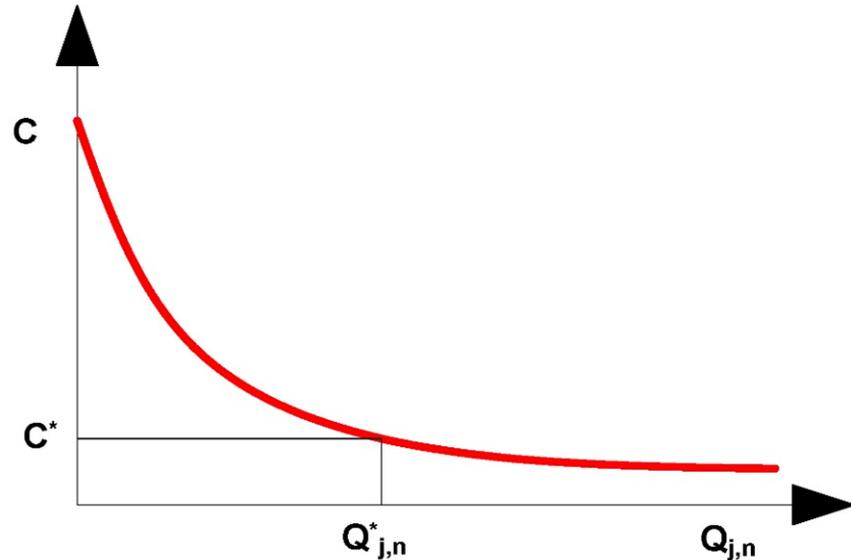
$$\begin{aligned} C_{IN} &= C_{TF} + C_{EA} + C_{SP} \\ &= 1.55 C_{TF} \end{aligned}$$

Essendo i costi di esercizio variabili avremo:

$$C_{IM} = C_{IN} * r + C_E$$



Scale-up del fotoreattore



$$S_{CPC} = \frac{Q_{j,n}^*}{H_s} \frac{V'_{TOT}}{UV}$$

Il diagramma a destra è stato realizzato effettuando diverse prove con biossido di titanio in forma anatasio come catalizzatore per soluzioni provenienti da un trattamento di lavaggio chimico di terreni contenuti Rame e Zinco

Conclusioni

Il trattamento con Foto-Fenton trova applicazione nel trattamento di effluenti reflui da diversi processi industriali.

Gli impianti di fotocatalisi possono essere utilizzati quando reflui particolari non possono essere trattati da depuratori principali o scaricati direttamente in fogna.

Lo studio preliminare del sistema, su scala di laboratorio con luce solare simulata è finalizzata all'ottimizzazione delle variabili operative.

L'utilizzabilità di questo tipo di processi e le varie condizioni operative vanno studiate di caso in caso.