STEVENS INSTITUTE of TECHNOLOGY
THE INNOVATION UNIVERSITY®

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II
Scuola Politecnica e delle Scienze di Base

Department of Civil, Environmental and Ocean Engineering

Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale

Master thesis in Environmental Engineering

Comparative evaluation of chromium removal from water by zero valent iron (ZVI) and ZVI in combination with sulfide materials

Relatore:

Ch.mo Prof. Massimiliano Fabbricino

Correlatore:

Prof. Xiaoguang Meng

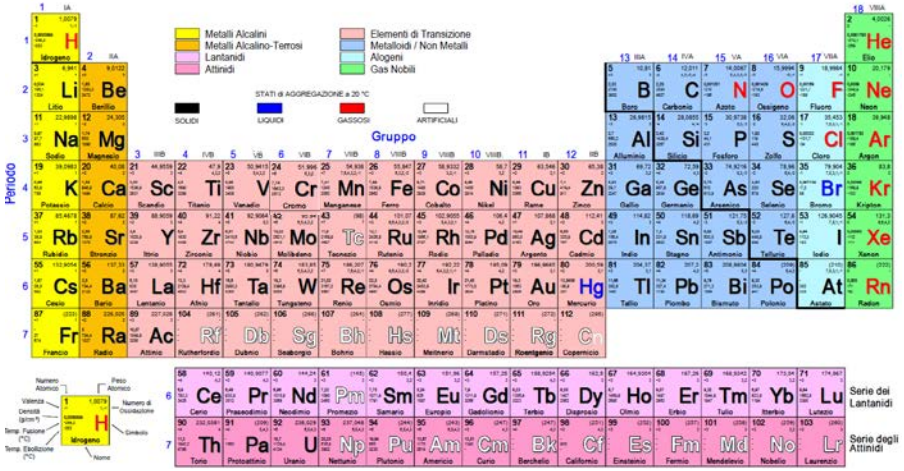
Candidato:

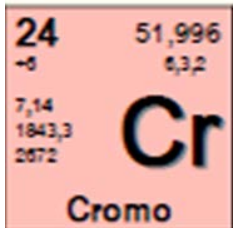
Antonio Siesto

M67/441

ANNO ACCADEMICO 2018/2019

Cromo e ferro zero valente





Cr(VI)

⬇

Solubile

⬇

CANCEROGENO

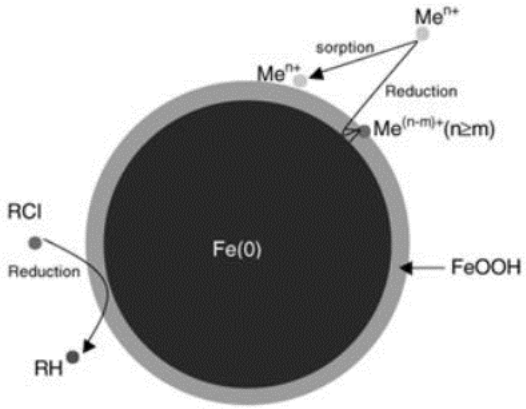
Cr(III)

⬇

Non solubile

⬇

Nutriente per l'uomo



$$Fe^0 + CrO_4^{2-} + 4H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + Cr(OH)_3 + 2OH^-$$

OBIETTIVO DELLA RICERCA

Effetti legati all'utilizzo di composti dello zolfo nella rimozione di cromo tramite l'utilizzo di ferro zero valente (ZVI)

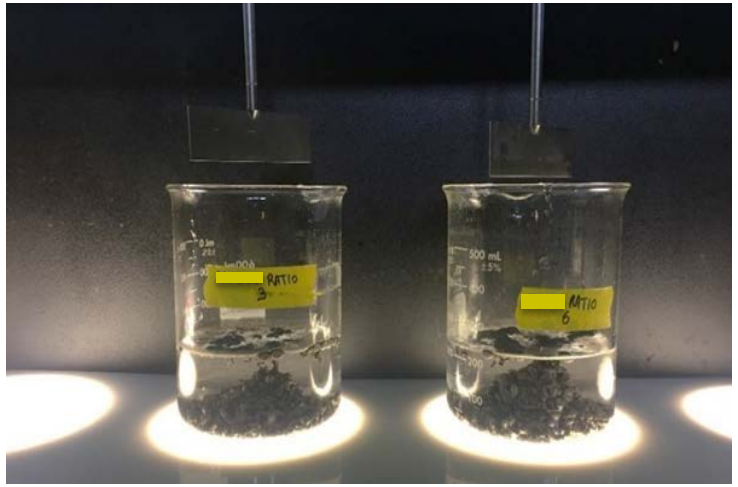
- Solfuro di sodio (Na_2S)
- Pirite (FeS_2)

Struttura del lavoro

- Sulfidation ⟶ S-ZVI
- Miscela ZVI/pirite ⟶ ZVI + FeS_2
- Sperimentazione
- Risultati
- Conclusioni

Sulfidation

Modifica di ZVI usando composti dello zolfo



50 g ZVI in 200 mL di DI water per ogni beaker

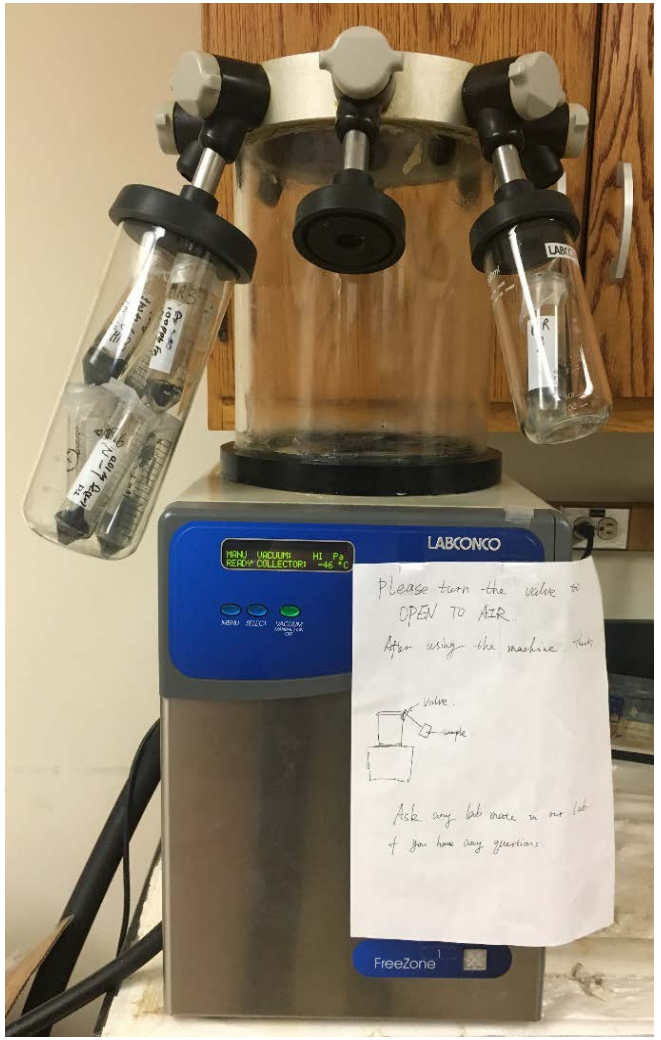
Soluzione mescolata per 1 ora

pH fissato a 4 e tenuto costante

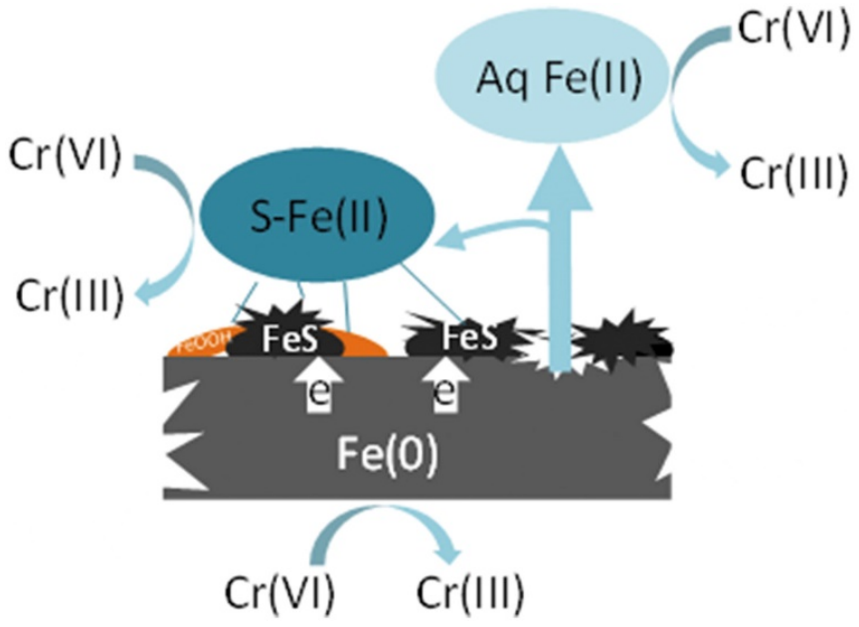
Aggiunti 16,7 g Na_2S → $\frac{gFe^0}{g\ Na_2S} = 3$; $\frac{gFe^0}{g\ S} = 7$

Aggiunti 8,3 g Na_2S → $\frac{gFe^0}{gNa_2S} = 6$; $\frac{gFe^0}{g\ S} = 14$

Sulfidation



Sulfidation



FeS_x non ossida ZVI

S-ZVI favorisce la produzione di Fe(II)

FeS_x ha una maggiore conducibilità elettronica

FeS_x aumenta la superficie specifica di ZVI

FeS_x è un conduttore di elettroni

Miscela ZVI/pirite (ZVI+FeS_2)

ZVI

$$2CrO_{4(aq)}^{2-} + 3Fe_{(s)}^{0} + 16H_{(aq)}^{+} \rightarrow 2Cr_{(aq)}^{3+} + 3Fe_{(aq)}^{2+} + 8H_2O \quad (1)$$

$$CrO_{4(aq)}^{2-} + 3Fe_{(aq)}^{2+} + 8H_{(aq)}^{+} \rightarrow Cr_{(aq)}^{3+} + 3Fe_{(aq)}^{3+} + 4H_2O \quad (2)$$

$$xCr_{(aq)}^{3+} + (1-x)Fe_{(aq)}^{2+} + 3H_2O \rightarrow Cr_xFe_{(1-x)}(OH)_3 \downarrow + 3H^+ \quad (3)$$

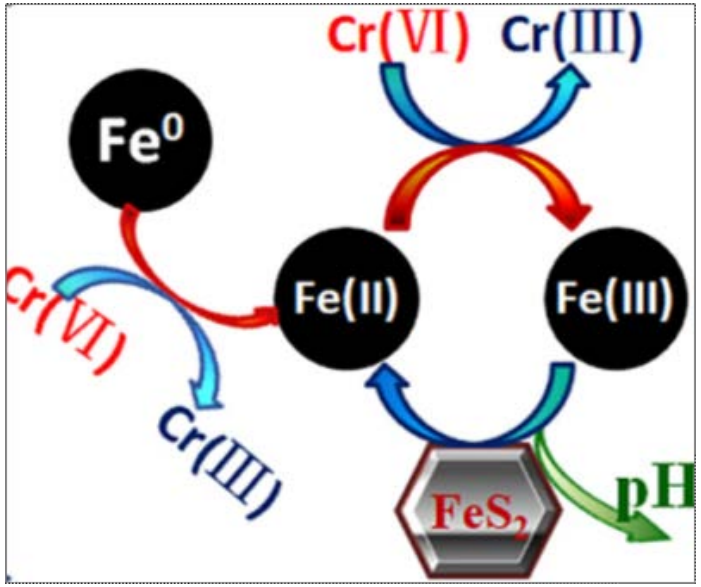
FeS_2

$$FeS_{2(s)} \rightarrow Fe_{aq}^{2+} + S_{2(aq)}^{2-} \quad (4)$$

$$3S_{2(aq)}^{2-} + 14CrO_{4(aq)}^{2-} + 64H_{(aq)}^{+} \rightarrow 6SO_4^{2-} + 14Cr_{(aq)}^{3+} + 32H_2O \quad (5)$$

$$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ \quad (6)$$

$$4Fe^0 + SO_4^{2-} + 9H^+ \rightarrow 4Fe^{2+} + HS^- + 4H_2O \quad (7)$$



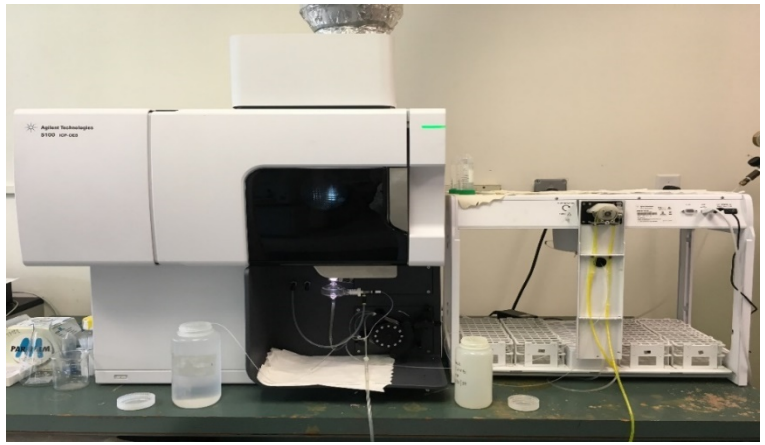
Sperimentazione

Esperimenti in Batch

	ZVI	S-ZVI	ZVI + pirite
C_0 Cr(VI)	10 ppm	10 ppm	10 ppm
pH_0	7	7	4 – 7 – 10
Time	6 h	6 h	6 h
ZVI (mesh)	100	100	100
Pirite (mesh)			200
Quantità	3 gL^{-1}	3 gL^{-1}	3 gL^{-1} + 1 gL^{-1} 3 gL^{-1} + 0,5 gL^{-1} 3 gL^{-1} + 0,3 gL^{-1}
Condizioni	Aerobiche	Aerobiche	Aerobiche/ Anaerobiche

Sperimentazione

Strumentazione



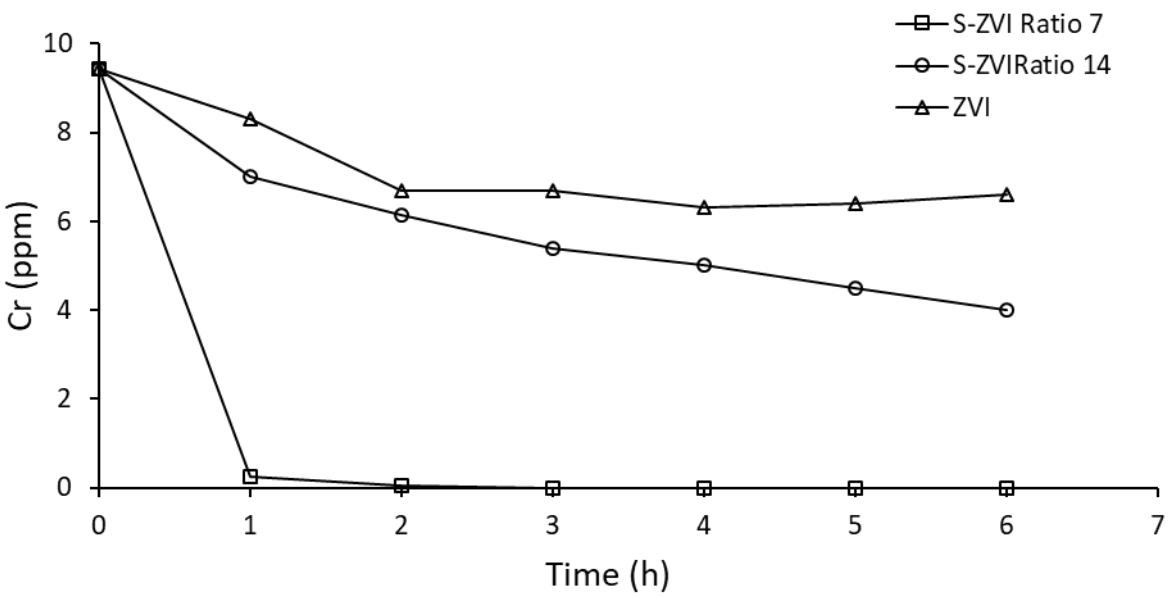
ICP – OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy)

IC (Ion chromatography)

Spectrophotometer

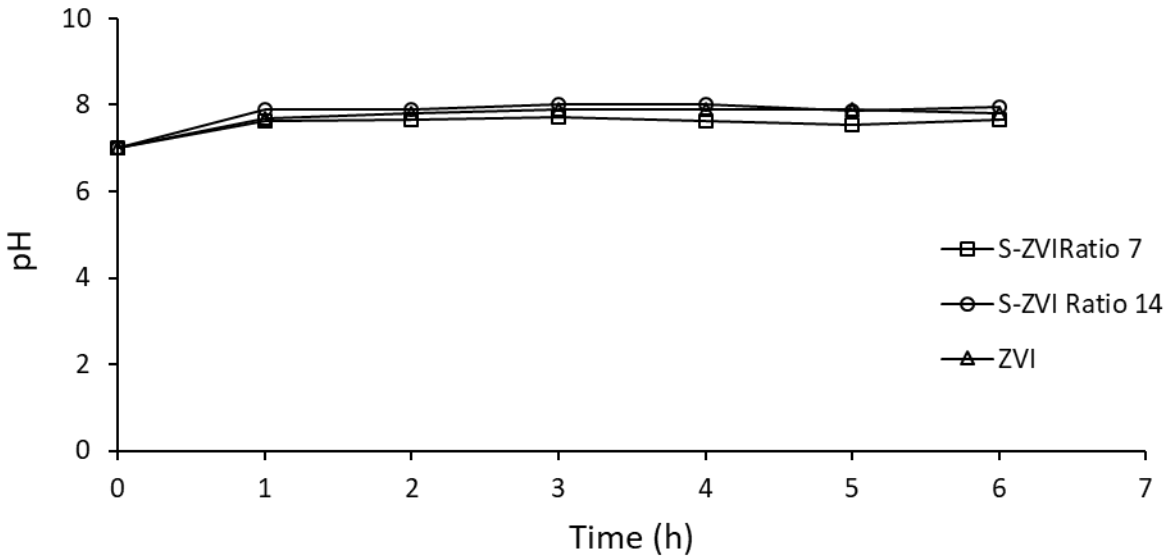
Risultati

Confronto S-ZVI e ZVI



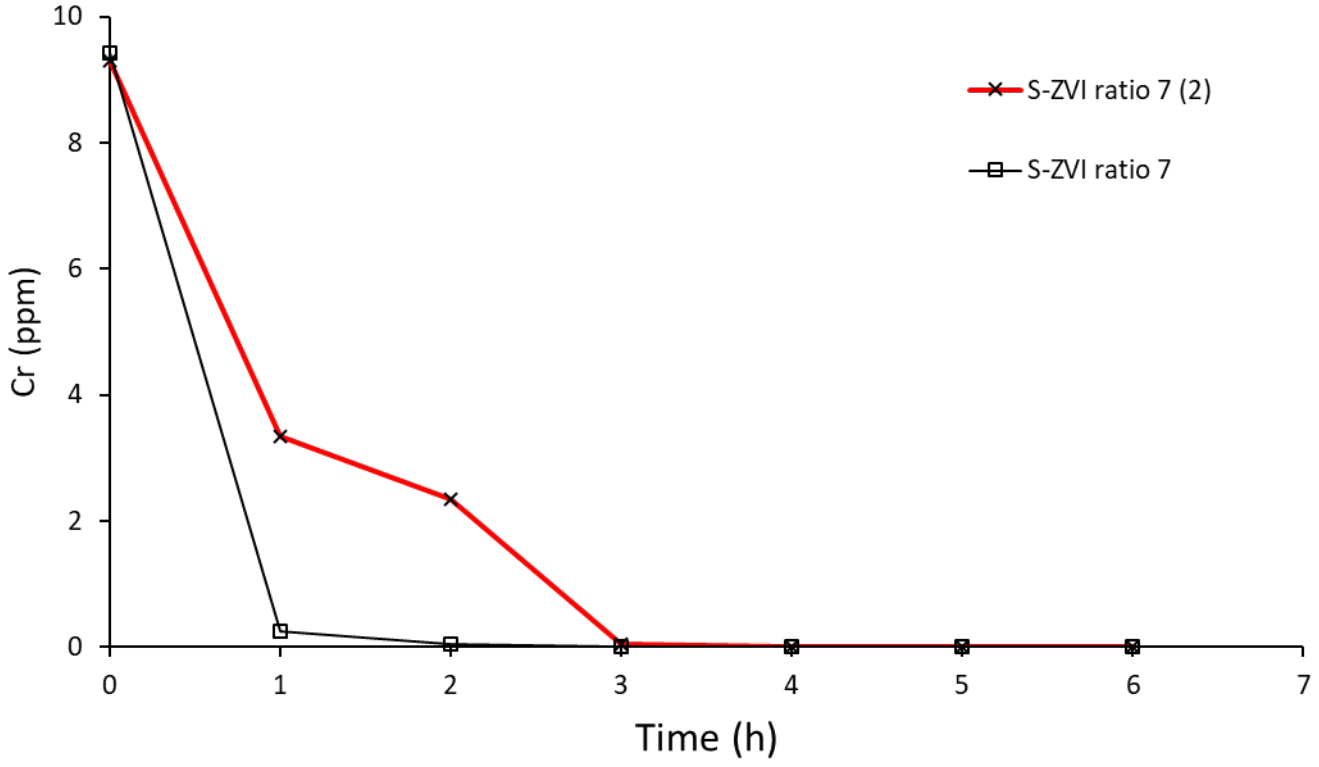
3 g/L S-ZVI

3 g/L ZVI



Risultati

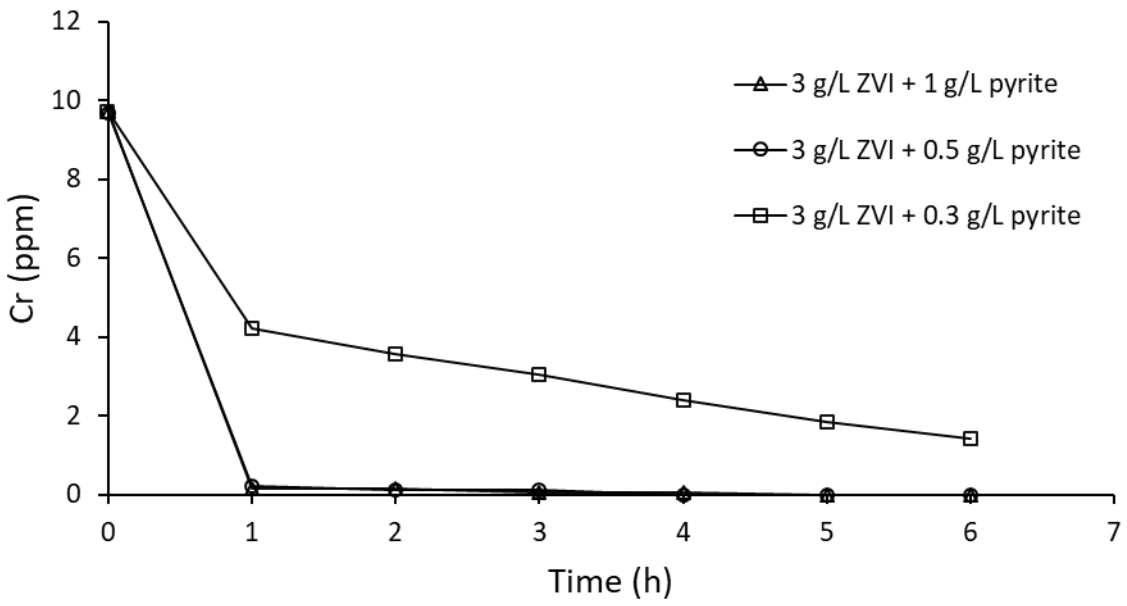
Trend S-ZVI immediatamente dopo sulfidation e dopo 1 mese



- S-ZVI instabile
- Problemi di conservazione
- Complessità Sulfidation

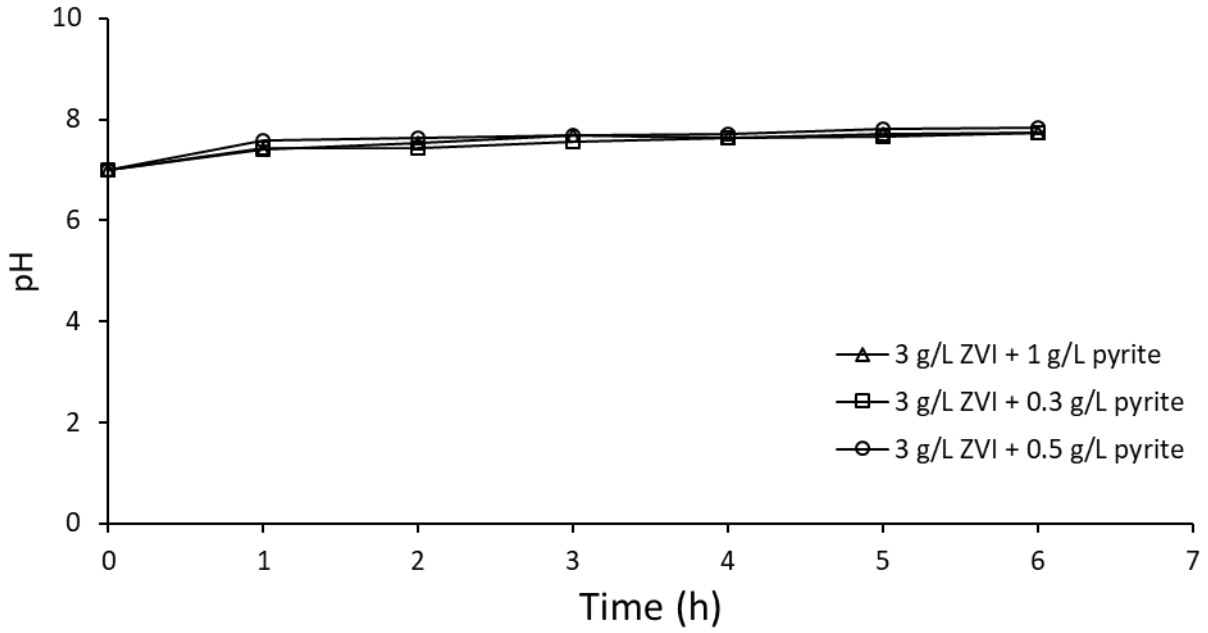
Risultati

Miscela ZVI/pirite a diversi dosaggi di pirite



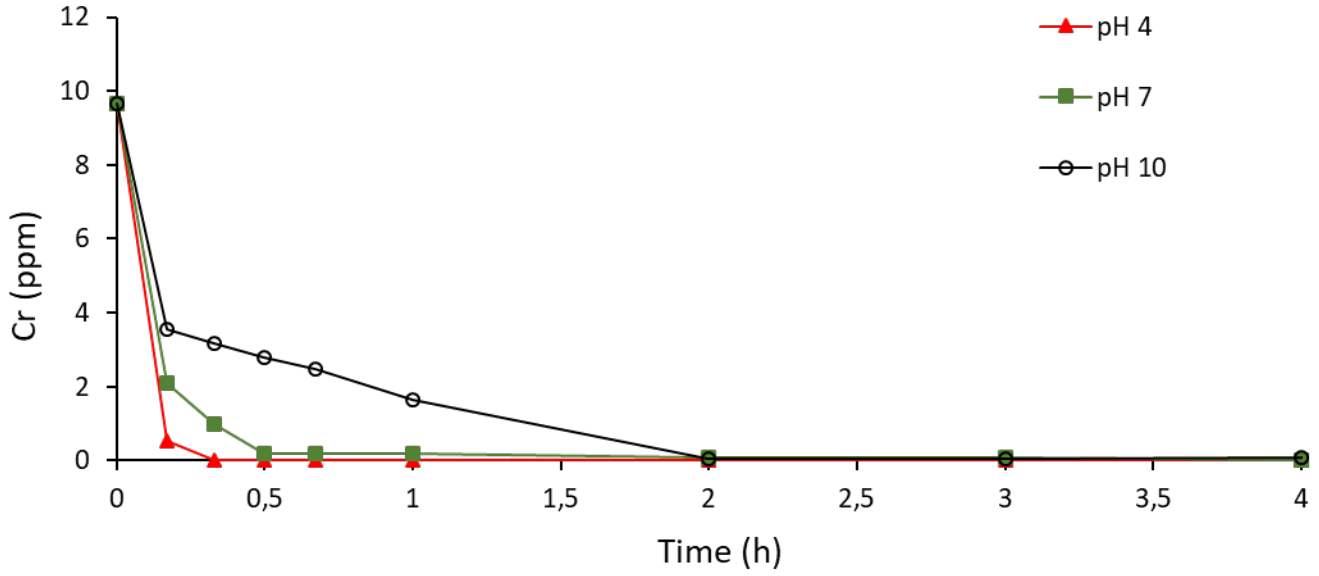
Condizioni aerobiche

$pH_0 = 7$



Risultati

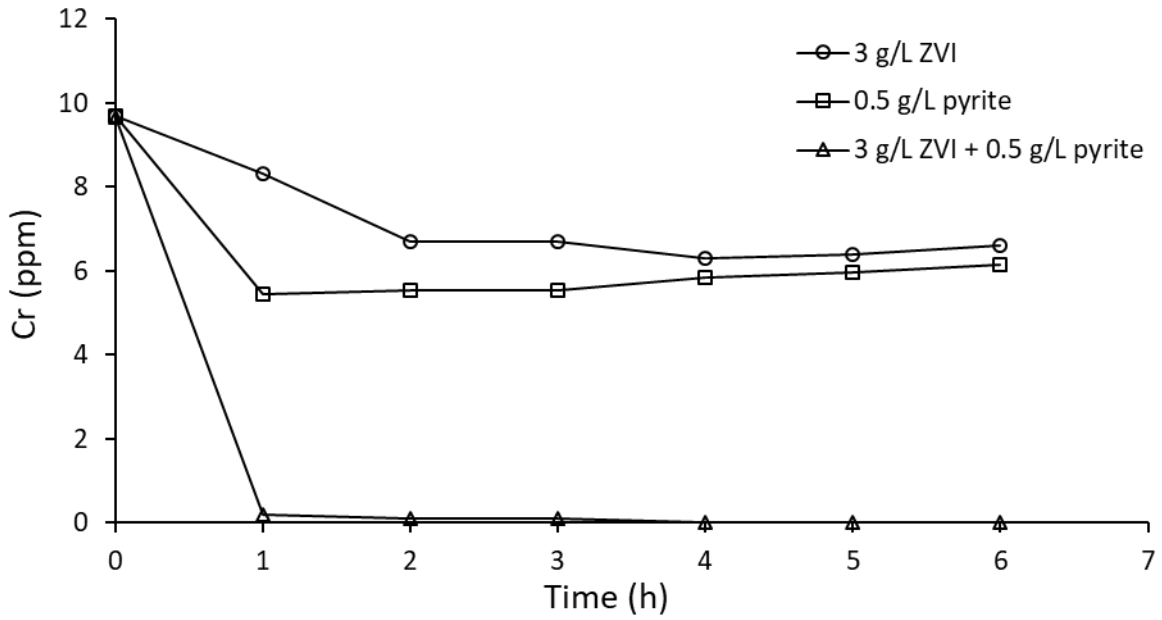
3 g/L ZVI + 0.5 g/L pirite in condizioni aerobiche a diversi pH



	pH = 4			pH = 7			pH = 10		
Time (min)	Cr (tot) (ppm)	Chromium removal (ppm)	Chromium removal (%)	Cr (tot) (ppm)	Chromium removal (ppm)	Chromium removal (%)	Cr (tot) (ppm)	Chromium removal (ppm)	Chromium removal (%)
0	9,7	0	0	9,7	0	0	9,7	0	0
10	0,5	9,1	94,4	2,1	7,6	78	3,6	6	63
20	0,01	9,7	99,9	1	8,7	90	3,2	6,5	67
30	0	9,7	100	0,2	9,5	98	2,8	7	71
40	0	9,7	100	0,2	9,5	98	2,5	7	74
60	0	9,7	100	0,2	9,5	98	1,6	8	83
120	0	9,7	100	0,1	9,6	99	0,1	9,6	99
180	0	9,7	100	0,1	9,6	99	0,1	9,6	99
240	0	9,7	100	0	9,7	100	0,1	9,6	99
300	0	9,7	100	0	9,7	100	0,1	9,6	99
360	0	9,7	100	0	9,7	100	0,0	9,7	100

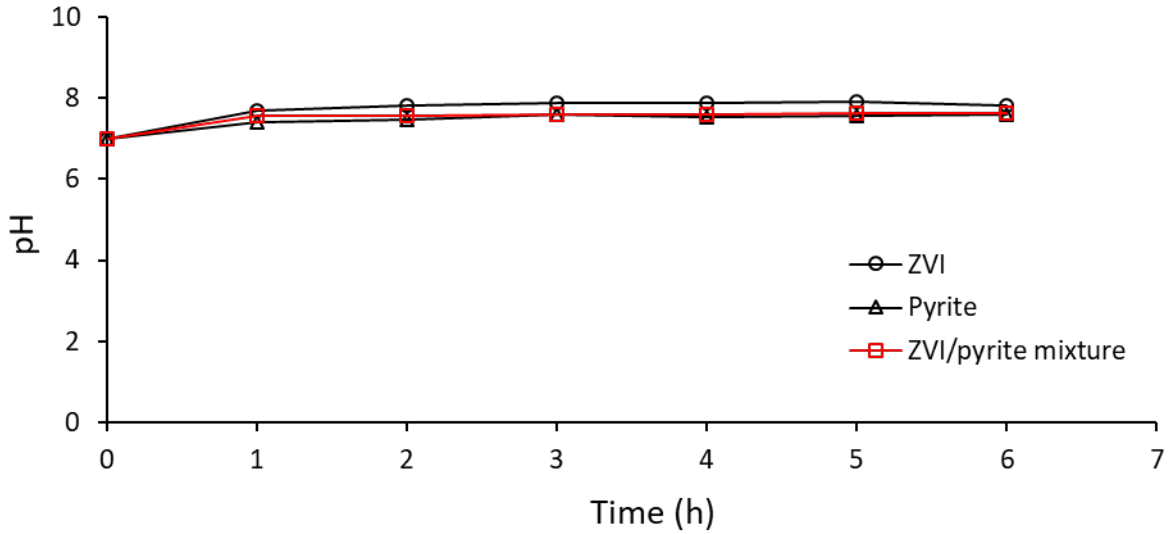
Risultati

Confronto trend ZVI, S-ZVI, miscela ZVI/pirite



Condizioni aerobiche

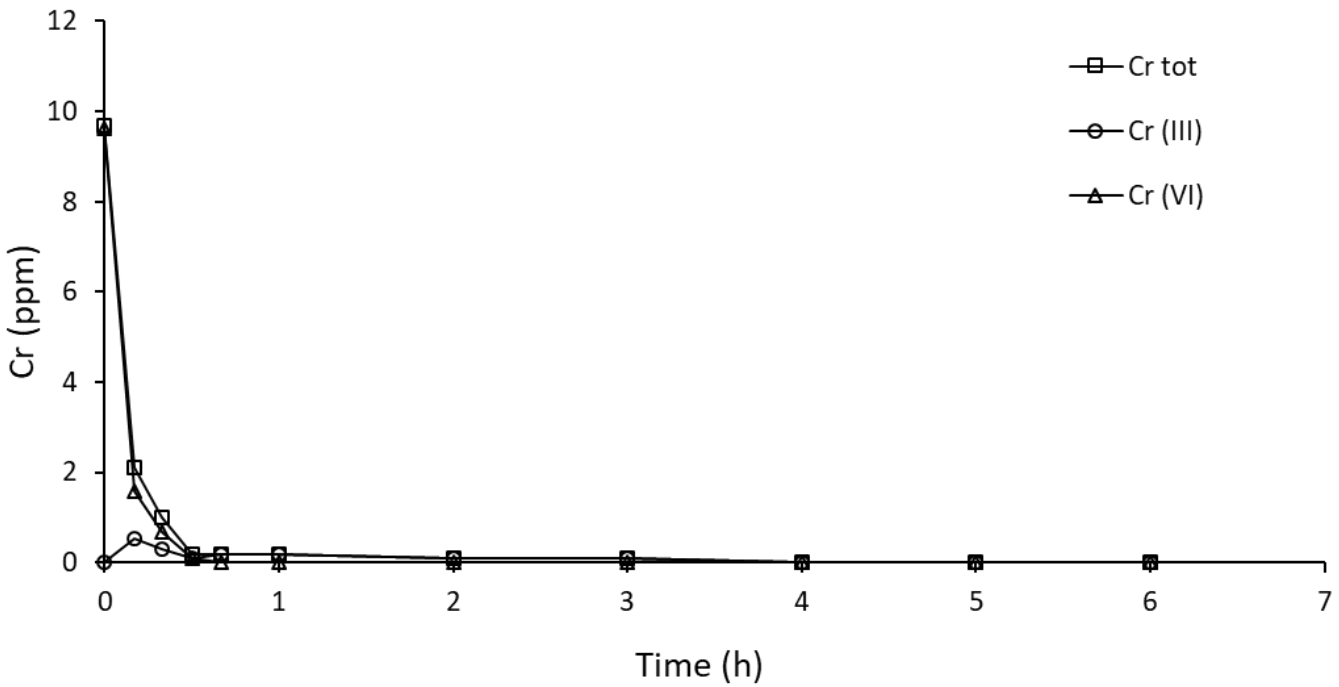
$pH_0 = 7$



Risultati

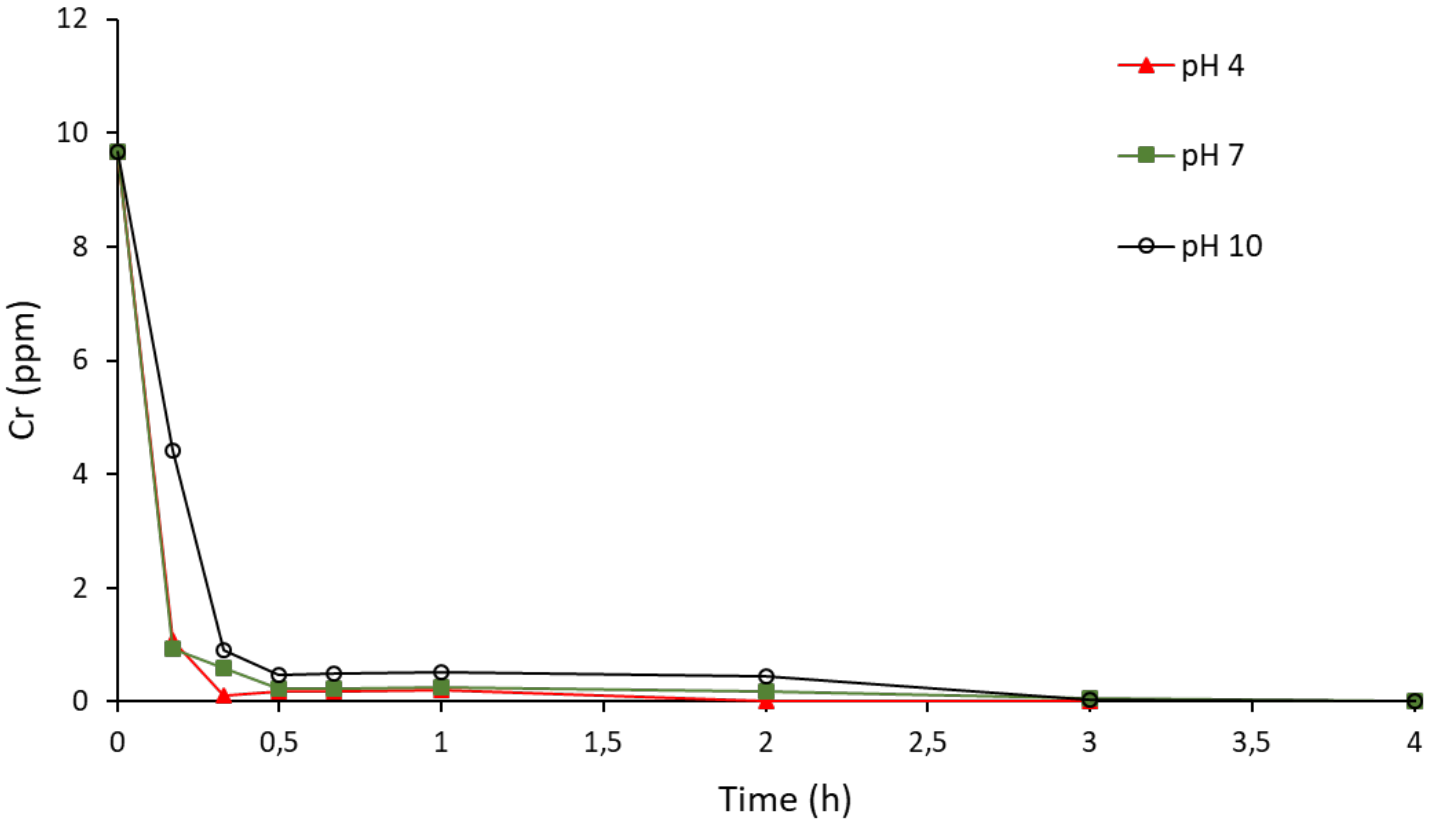
Trend di Cr(VI) e Cr(III) nel sistema ZVI + pirite a pH_0 = 7 in condizioni aerobiche

Time (min)	Cr (tot) (ppm)	Cr (VI) (ppm)	Cr (III) (ppm)
0	9.7	9.6	0
10	2	1.6	0.5
20	1	0.7	0.3
30	0.2	0.1	0.1
40	0.2	0	0.2
60	0.2	0	0.2
120	0.1	0	0.1
180	0.1	0	0.1
240	0	0	0
300	0	0	0
360	0	0	0



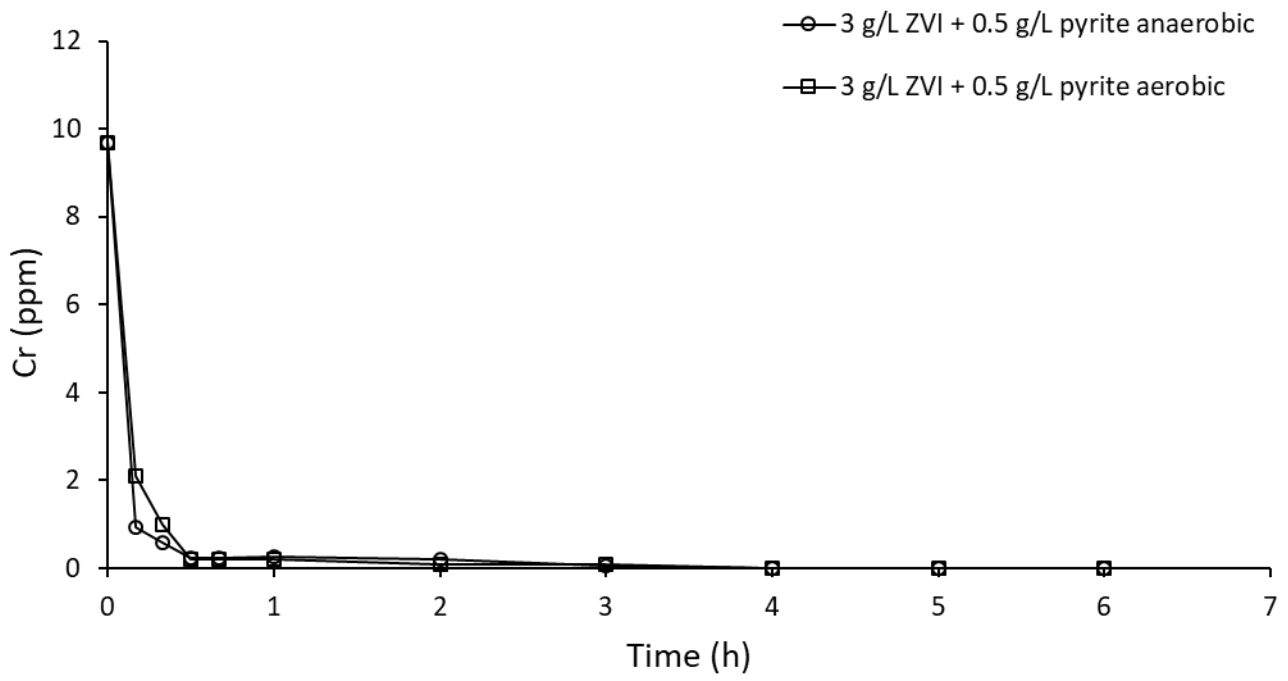
Risultati

3 g/L ZVI + 0.5 g/L pirite in condizioni anerobiche a diversi pH



Risultati

Confronto 3 g/L ZVI + 0.5 g/L pirite in condizioni anerobiche e anaerobiche

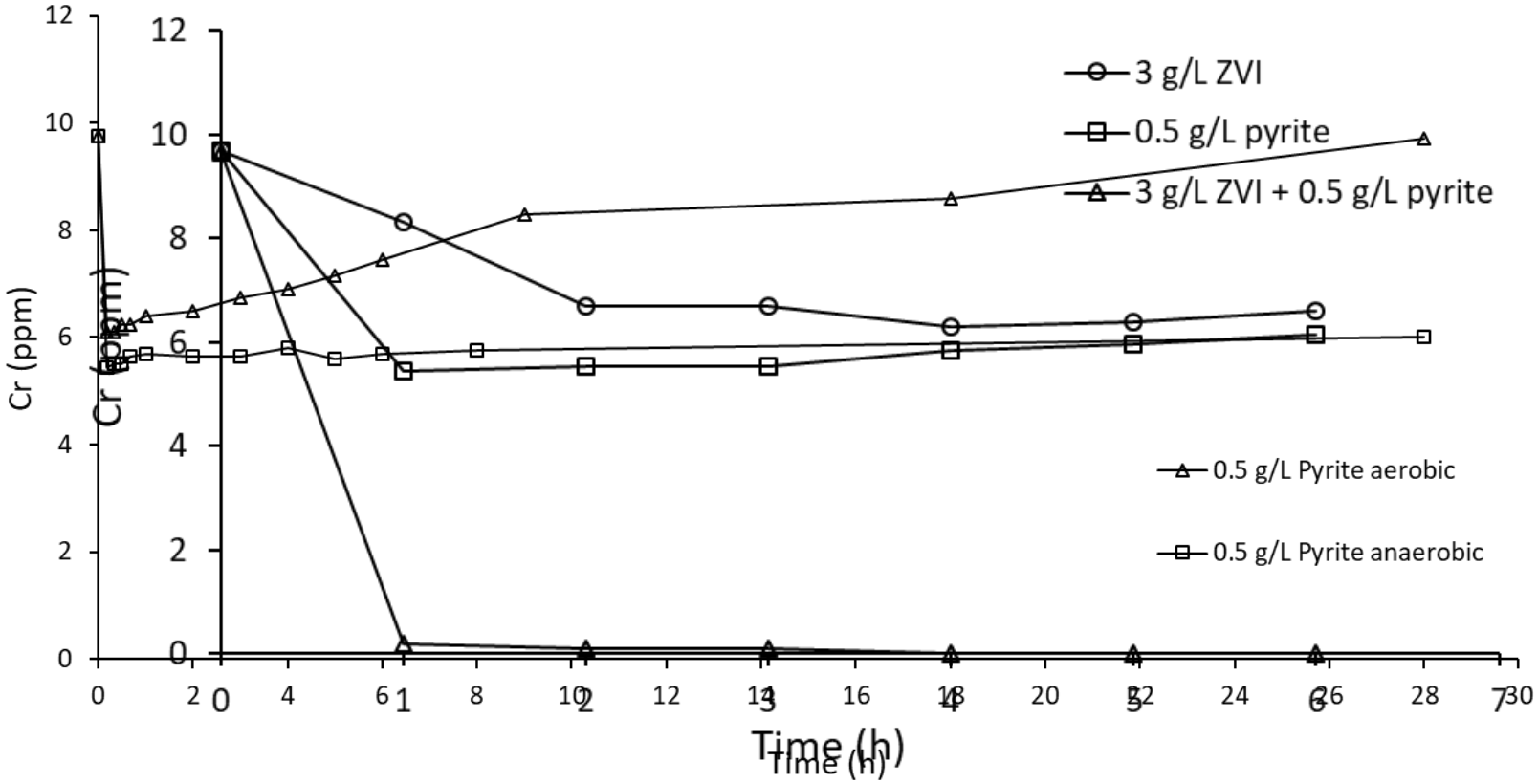


$pH_0 = 7$

$$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+$$

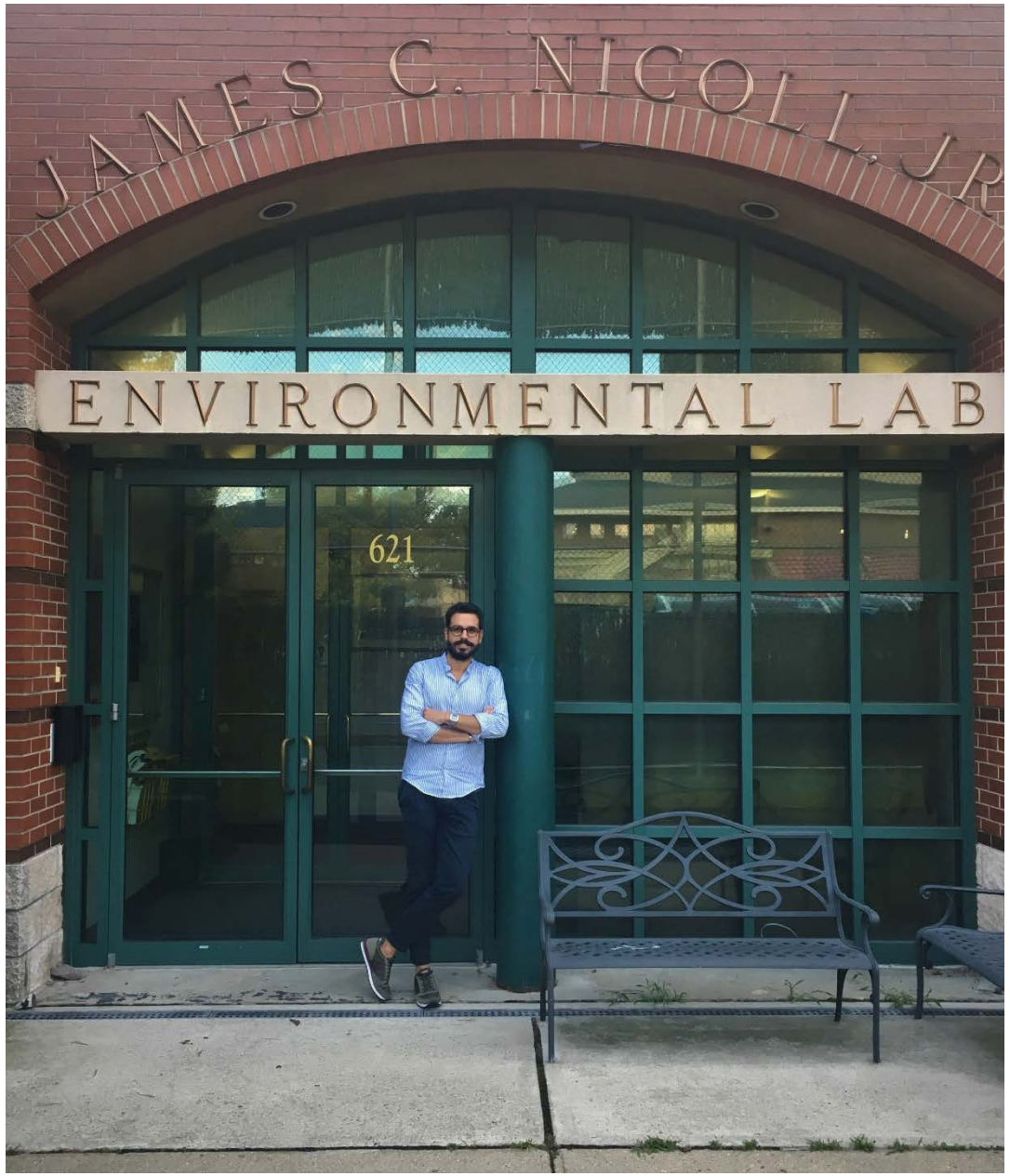
Risultati

Confronto sistema solo pirite in condizioni aerobiche e anaerobiche



Conclusioni

- I risultati hanno rivelato una rimozione del cromo pari al 100% in tutti i casi studiati
- L'utilizzo di S-ZVI ha fornito ottimi risultati nella rimozione di cromo ad elevata concentrazione
- Il processo di sulfidation presenta degli svanaggi nonostante gli ottimi risultati ottenuti
- E' opportuno approfondire gli studi sugli effetti della sulfidation
- La scelta di accoppiare la pirite al ferro zero valente è stata vincente
- Nello studio in esame non sono stati considerati altri contaminanti che potrebbero generare reazioni competitive.
- Il comportamento della sola pirite necessita di ulteriori investigazioni per comprendere il fenomeno che regola il rilascio di cromo durante tutto il trattamento



Grazie per l'attenzione !!

STEVENS
INSTITUTE of TECHNOLOGY
THE INNOVATION UNIVERSITY®

stevens.edu