

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II



Scuola Politecnica e della Scienze di Base

Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale

Tesi di Laurea in

Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio

Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale

“Analisi delle principali tecniche di rimozione di cromo dai reflui industriali”

Relatore:

Ch.mo Prof.

Bruno de Gennaro

Candidato:

Domenico Perna

Matr: N49/213

Anno Accademico 2013-2014

OBIETTIVI DEL LAVORO

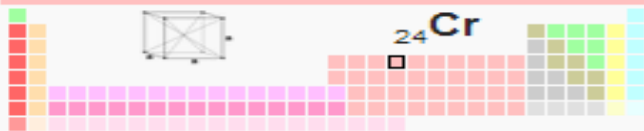
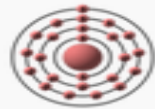
L'obiettivo di questo lavoro è stato quello di effettuare una panoramica delle tecniche utilizzate per la rimozione del cromo esavalente dalle acque. Tra queste verranno analizzate, valutandone vantaggi e svantaggi:

- Riduzione seguita da coagulazione e precipitazione;
- Scambio ionico, sia su resine forti, sia su resine deboli;
- Adsorbimento.

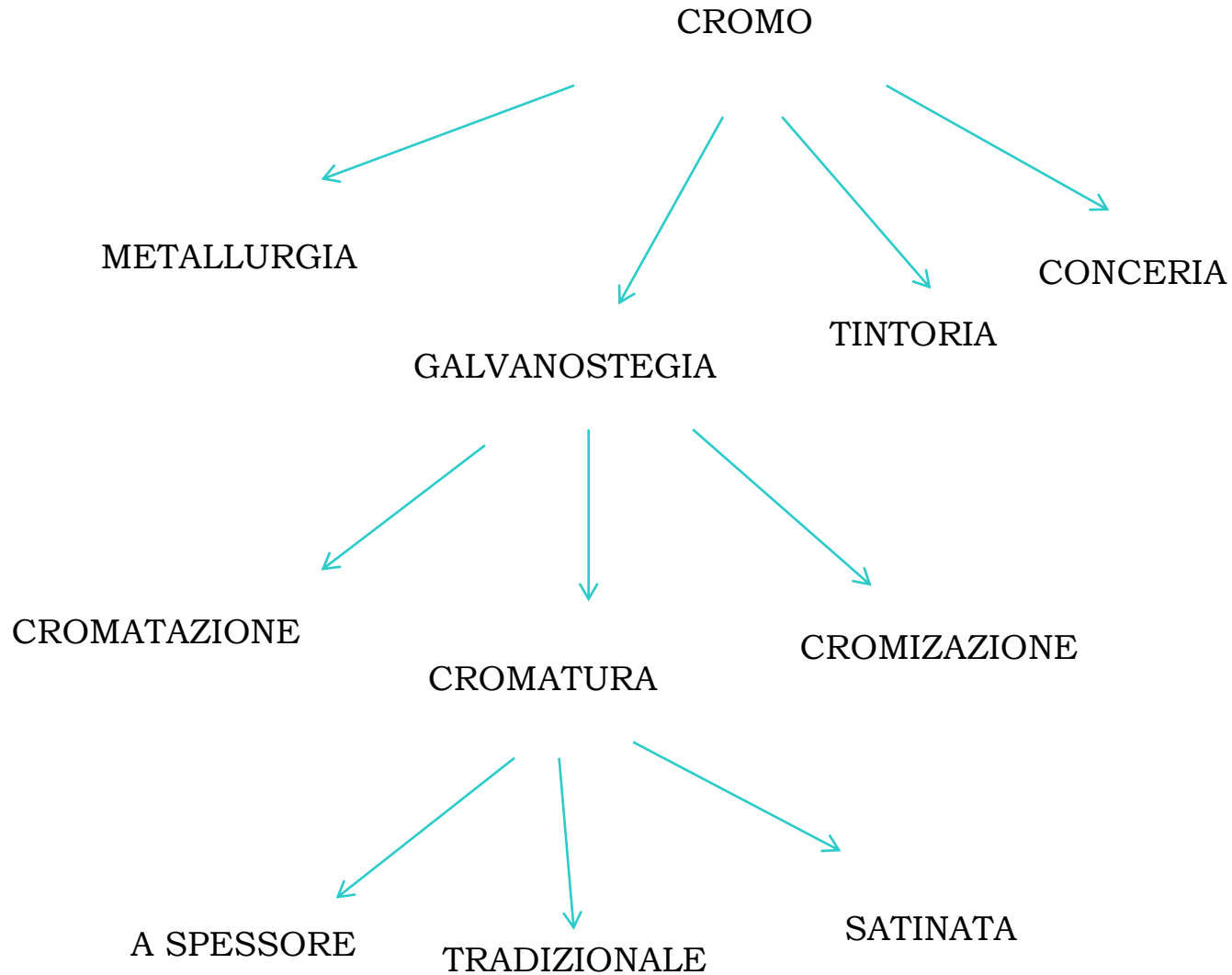
Altro obiettivo è stato quello di valutare un sistema di monitoraggio capace di garantire una migliore gestione dei processi di trattamento delle acque cromatiche.

CROMO

Il cromo è uno dei metalli più interessanti sotto il profilo alimentare, ambientale e tossicologico. In natura, si presenta prevalentemente in due stati d'ossidazione, Cr(III) e Cr(VI).

Cromo	
	
vanadio ← cromo → manganese	
Aspetto	
	
metallo argenteo	
Generalità	
Nome, simbolo, numero atomico	cromo, Cr, 24
Serie	metalli di transizione
Gruppo, periodo, blocco	6 (VIB), 4, d
Densità	7140 kg/m ³
Durezza	8,5
Configurazione elettronica	
Proprietà atomiche	
Peso atomico	51,9961 amu
Raggio atomico (calc.)	140 (166) pm
Raggio covalente	127 pm
Configurazione elettronica	[Ar]3d ⁵ 4s ¹
e ⁻ per livello energetico	2, 8, 13, 1
Stati di ossidazione	6,3,2 (acido forte)
Struttura cristallina	cubica a corpo centrato

PROCESSI INDUSTRIALI DEL CROMO



EFFETTI DEL CROMO SULLA SALUTE E SULL'AMBIENTE

Cr(III)	Cr(VI)
Non supera la membrana eritrocitaria presente nel plasma associato alla transferrina	Essenzialmente Penetra la membrana eritrocitaria associandosi alla globina dell'emoglobina dopo riduzione a Cr(III). Forma un complesso a basso peso molecolare (Cr-glutazione)
Forma forti legami con le proteine	Forma con le proteine solo legami deboli a bassi pH
Assorbimento modesto	Assorbimento da 3 a 5 volte più elevato
Graduale accumulo epatico nelle 24h	Decremento epatico nelle 24h
In esposizioni croniche: concentrazioni tissutali inferiori a quelle dei gruppi di ratti trattati con Cr(VI)	In esposizioni croniche: concentrazioni tissutali circa 9 volte più elevate che nei gruppi di ratti trattati con Cr(III)
Tossicità molto limitata	Tossicità 100 volte superiore e differenziata in funzione della specie considerata
Effetti sistemici molto limitati anche ad alte dosi	Ridotta crescita e danni a livello epatico e renale in animali da laboratorio
Nessun effetto irritante	Ulcere della pelle ed effetti corrosivi del setto nasale

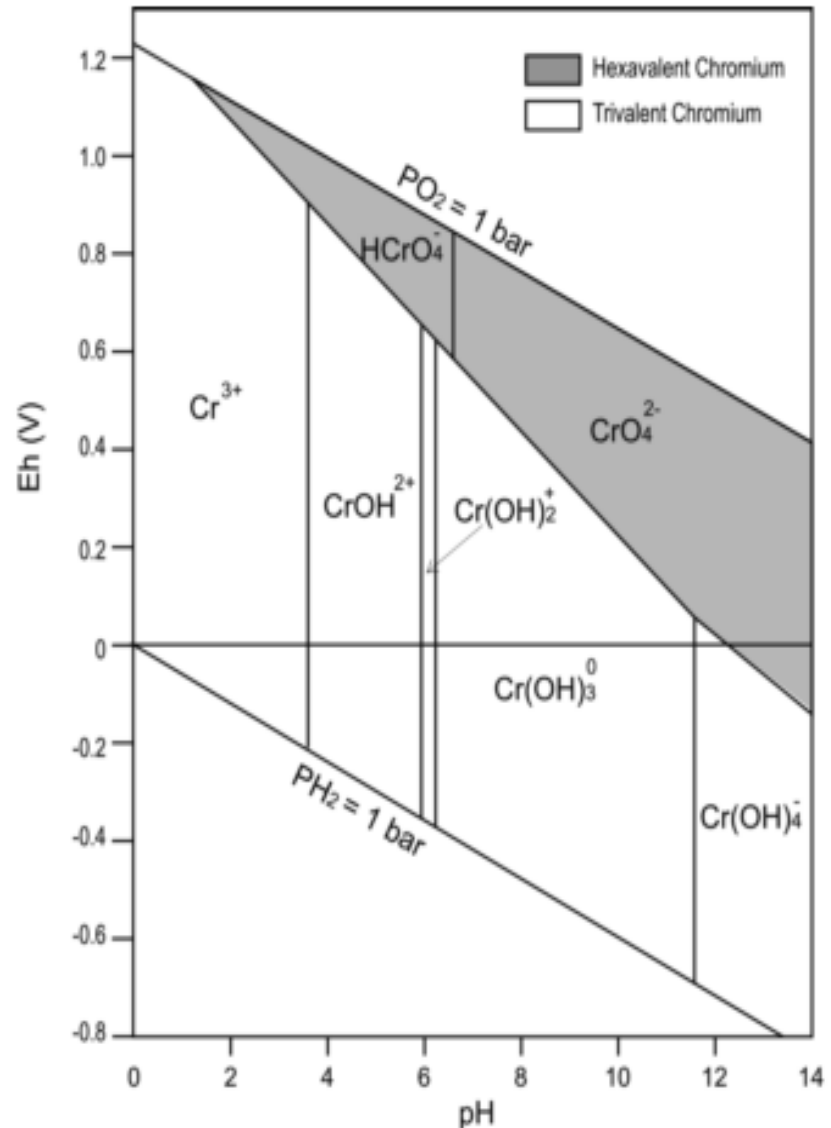
L'International Agency for Research on Cancer cataloga il Cr(VI) nel Gruppo 1 di sostanze tossiche "Carcinogenic to humans". Secondo i dati U.S. EPA - IRIS (Integrated Risk Information System), invece non sono stati riportati effetti tossici per il Cr(III) in prove di assunzione orale a lungo termine.

La maggior parte del cromo in aria si deposita e finisce nell'acqua o nel terreno. Il cromo è prevalentemente presente come Cr(III). È però altrettanto evidente che la concentrazione del Cr(VI), essendo questo in equilibrio dinamico con il Cr(III), è tanto maggiore quanto maggiore è quella di quest'ultimo.

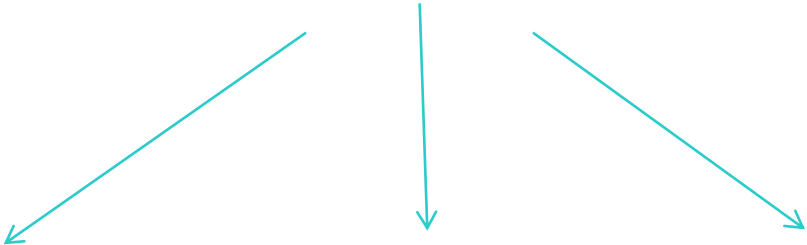
RIDUZIONE E PRECIPITAZIONE

Il metodo convenzionale per la riduzione del cromo esavalente è la reazione con agenti riducenti. Generalmente vengono impiegati anidride solforosa (SO_2) o sodio metabisolfito ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) in forma solida; come riducenti alternativi possono essere usati idrosolfito di sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), solfato di ferro (FeSO_4) o ferro nella forma di sfrido di lavorazione.

Il processo complessivo prevede quindi la reazione di riduzione del cromo (VI) in ambiente acido e una successiva fase di neutralizzazione dove si ha la formazione dell'idrossido di cromo insolubile.



METODI ALTERNATIVI



Elettroluzione con anodo sacrificale

La tecnologia di riduzione con anodo sacrificale si basa su una reazione elettrochimica. I risultati sperimentali sono i seguenti:

PARAMETRI INVESTIGATI	RISULTATI/ OSSERVAZIONI
CONCENTRAZIONI INIZIALI (ppm)	10/100/200
CONCENTRAZIONI RESIDUE (ppb)	<10
EFFICIENZA DI RIMOZIONE (%)	>99,9
COMPOSIZIONE DEL RESIDUO (PRECIPITATO)	15-29% IDROSSIDO CROMICO 71-85% IDROSSIDO FERRICO
CONSUMI SPECIFICI	1-10 A SECONDA DELLA CONCENTRAZIONE INIZIALE, PER CONDUCEBILITA' DI 1 mS/cm

Riduzione con solfato ferroso

La reazione con solfato ferroso è impiegata per la riduzione dei cromati in ambiente acido

Riduzione con ferro metallico

Il metodo è tuttavia poco utilizzato in quanto, per risultare efficace e garantire rese interessanti, richiede l'implementazione di un'impiantistica particolarmente complessa.

RESA DI RIMOZIONE, VANTAGGI E SVANTAGGI

RESA DI RIMOZIONE														
CROMO		METALLI						ANIONI					CIANURI	COMPOSTI ORGANICI
Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Al	Cd	Cu	Fe	Ni	Zn	Cl ⁻	F ⁻	H ₂ BO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻ NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	
O	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N

[N = rimozione molto bassa, B = rimozione bassa, M = rimozione media, A = rimozione alta, O = rimozione molto alta]

I vantaggi di questo tipo di trattamento sono:

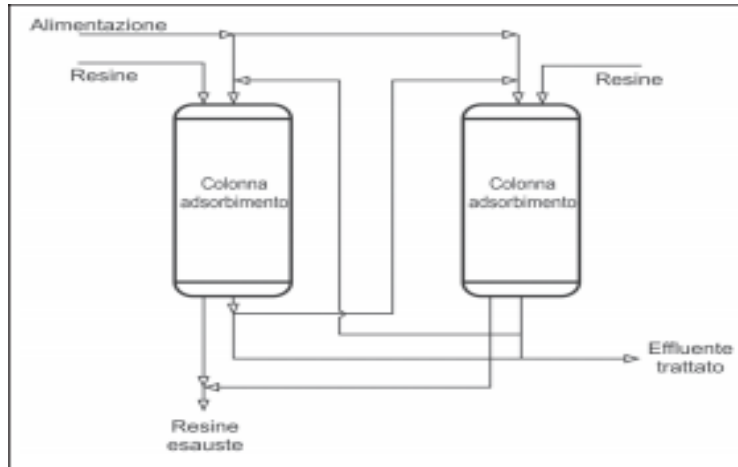
- Il costo di trattamento è basso;
- Il processo è di semplice conduzione.

I limiti applicativi sono, invece:

- Qualora si impieghino come riducenti composti dello zolfo, vengono richieste unità supplementari di aspirazione dei vapori;
- Il processo determina un aumento della salinità dell'effluente;
- Per la correzione del pH si rendono necessarie quantità significative di reattivi.

SCAMBIO IONICO

Lo scambio ionico è uno dei sistemi in assoluto più utilizzati per la rimozione dei metalli pesanti dalle acque di scarico.



Ciclo operativo delle resine di scambio ionico:

- FASE DI ESERCIZIO
- FASE DI RIGENERAZIONE.

I fattori che influenzano lo scambio ionico:

- pH
- temperatura
- presenza di altre specie ioniche
- composizione dei liquami.

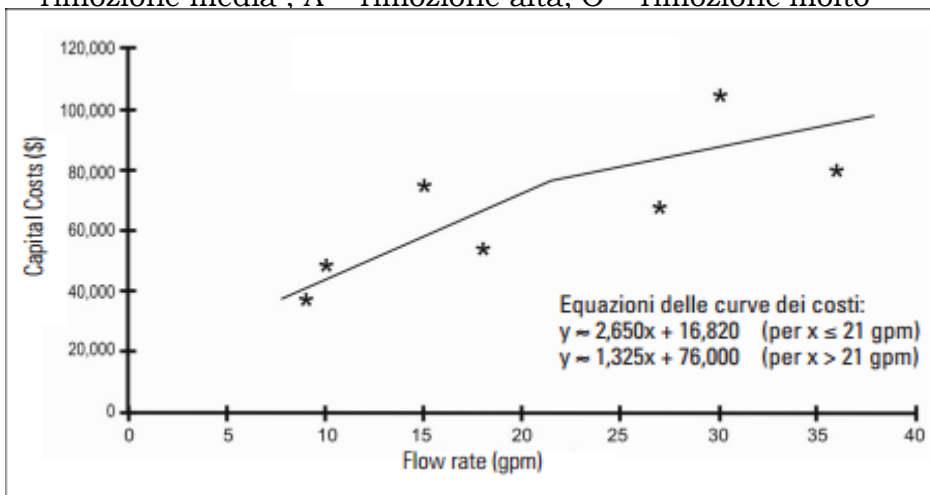
Ions	Chelating group
aluminium	8-hydroxyquinoline
chromium	β -diketone, casein-formaldehyde
copper	8-hydroxyquinoline, iminodiacetic acid (C) ^a , aminomethylpyridine (C) ^a , aminomethylphenol
iron	hydroxamic acids, oxamines, aminomethylphenol
nickel	iminodiacetic acid (C) ^a , thiol (C) ^a , 8-hydroxyquinoline
zinc	anthranilic acid, phosphoric acid

la lista dei gruppi funzionali è riportata nella tabella

RESA DI RIMOZIONE, COSTI, VANTAGGI E SVANTAGGI

RESA DI RIMOZIONE														
Scambio anionico														
CROMO		METALLI						ANIONI						
Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Al	Cd	Cu	Fe	Ni	Zn	Cl ⁻	F ⁻	H ₂ BO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	COMPOSTI ORGANICI
O	B	B	B	B	B	B	B	M-A	B-M	N	A-O	A-O	A-O	B
Scambio cationico														
CROMO		METALLI						ANIONI						
Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Al	Cd	Cu	Fe	Ni	Zn	Cl ⁻	F ⁻	H ₂ BO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	COMPOSTI ORGANICI
B	O	A-O	O	M-A	A-O	O	A-O	B	B	O	B	B	B	N

N = rimozione molto bassa , B = rimozione bassa, M = rimozione media , A = rimozione alta, O = rimozione molto



Curva dei costi di investimento per lo scambio ionico

I vantaggi

- La tecnica può essere applicata per il trattamento di soluzioni con diverse tipologie di contaminanti;
- Le resine sintetiche garantiscono rese di abbattimento dei contaminanti circa 5-10 volte superiori a quelle dei carboni attivi;
- Gli interventi di manutenzione necessari per la rigenerazione e la sostituzione dei letti sono meno frequenti.

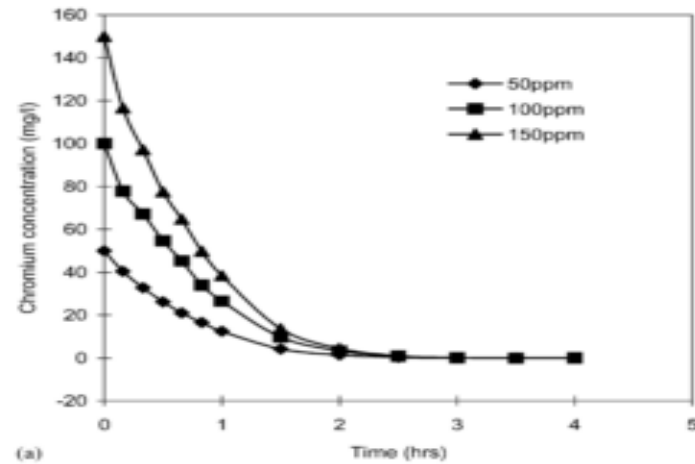
I limiti

- Il costo della tecnologia è in genere elevato per l'alto costo delle resine;
- Il costo del materiale adsorbente è più elevato rispetto a quello del carbone attivo;
- Le colonne adsorbenti possono essere facilmente soggette a fenomeni di intasamento

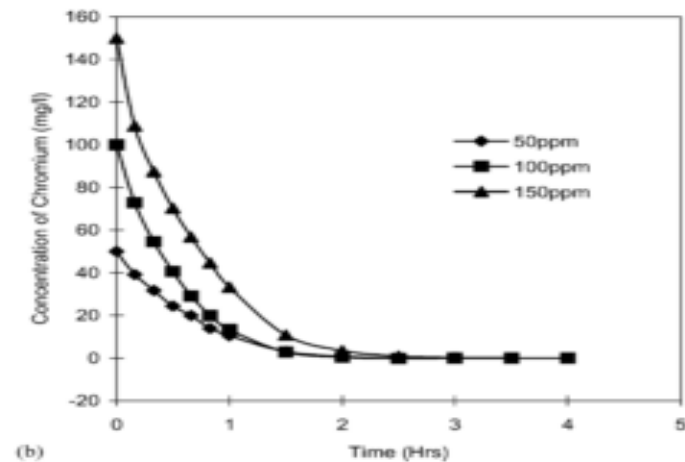
RISULTATI SPERIMENTALI

Confronto delle prestazioni delle resine scambiatrici IRN77 e SKN1.

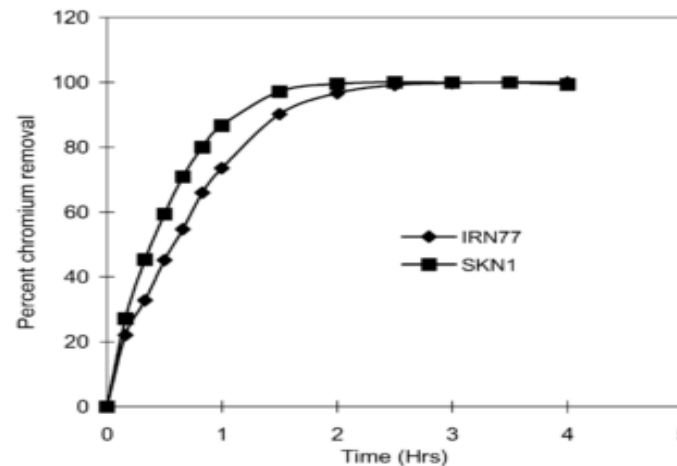
Dati di progetto: soluzione di 500 mg/dm^3 di cromo, diluita per ottenere una soluzione standard contenente circa 100 mg/l di cromo; temperatura di $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Sono riportati i diagrammi rappresentativi dei risultati dell'esperienza:



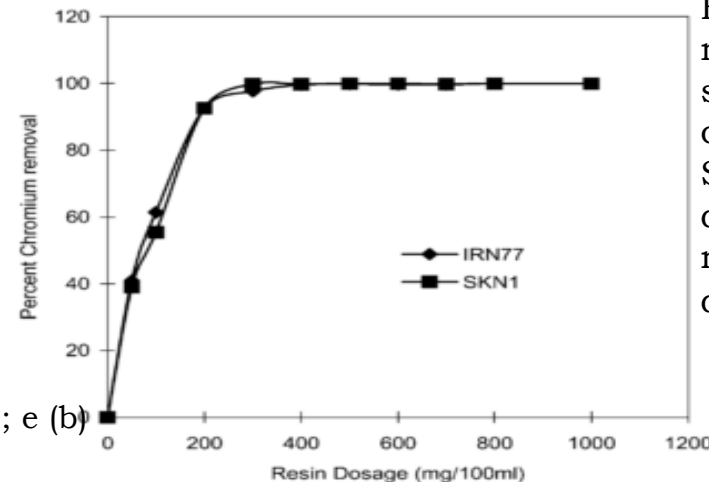
(a)



(b)



Effetto del tempo di contatto sulla rimozione di cromo su IRN77 e SKN1. Concentrazione di cromo iniziale = 100 mg/l ; pH = 3,5; dosaggio di resina = 300 mg/100 ml .



Effetto del dosaggio di resina sull'adsorbimento di cromo su IRN77 e SKN1. Concentrazione di cromo iniziale = 100 mg/l ; pH = 3,5; tempo di equilibrio = 24 h.

Cinetica di adsorbimento di cromo su (a) IRN77; e (b) SKN1.

ADSORBIMENTO

L'adsorbimento è quel processo di “trasferimento di massa” con il quale viene ad instaurarsi un certo “legame” tra le molecole di due (o più) fasi differenti ed interessa la “superficie di separazione” delle fasi stesse. L'adsorbimento fisico è reversibile. L'adsorbimento chimico è invece, irreversibile.

Fattori che influenzano il processo

- Caratteristiche chimiche dell'adsorbente e delle molecole adsorbite ;
- Struttura del solido adsorbente e natura fisica della superficie esposta all'adsorbimento;
- Polarità;
- Saturazione in idrocarburi;
- Temperatura;
- pH;
- Concentrazione della sostanza adsorbita

Fasi del processo

1. Trasporto all'interno della soluzione ;
2. Trasporto per diffusione all'interno del film liquido stagnante;
3. Macro-trasporto;
4. Microtrasporto;
5. Adsorbimento

RESA DI RIMOZIONE, RESIDUI PRODOTTI, VANTAGGI E SVANTAGGI

RESA DI RIMOZIONE															
CROMO		METALLI						ANIONI						CIANURI	COMPOSTI ORGANICI
Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Al	Cd	Cu	Fe	Ni	Zn	Cl ⁻	F ⁻	H ₂ BO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻ NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻		
M-A	M-A	N	B-M	M-A	B	M-A	N	B	A-O	B	B	B	B	A-O	M-O

N = rimozione molto bassa ,
 B = rimozione bassa,
 M = rimozione media,
 A = rimozione alta ,
 O = rimozione molto alta

I residui sono costituiti in gran parte dai carboni esausti. La rigenerazione del carbone esausto richiede trattamenti ad elevata temperatura. Il vantaggio maggiore è che il trattamento può essere applicato a soluzioni contenenti diversi contaminanti.

I limiti di applicazione sono :

- La presenza contemporanea di diversi contaminanti può influire sull'efficienza di separazione;

- La presenza di solidi sospesi (>50 mg/l) e oli (>10 mg/l) può portare fenomeni di intasamento;

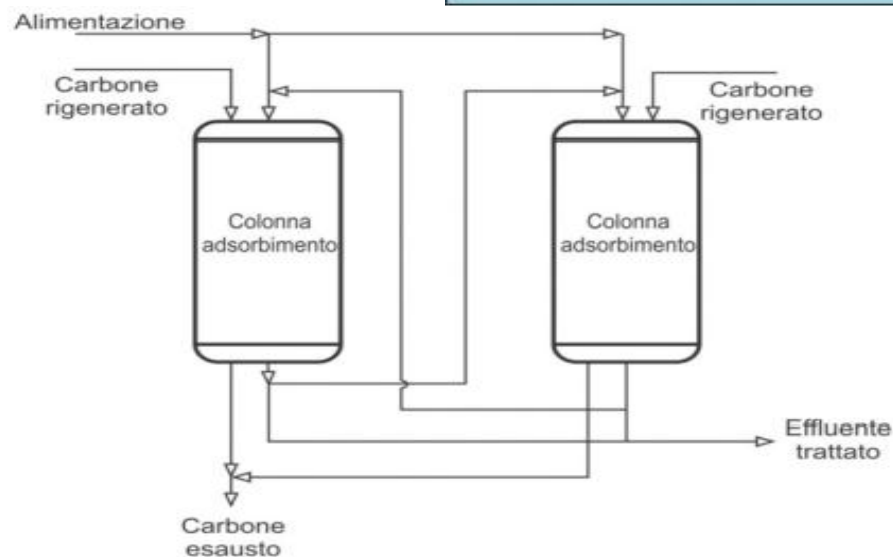
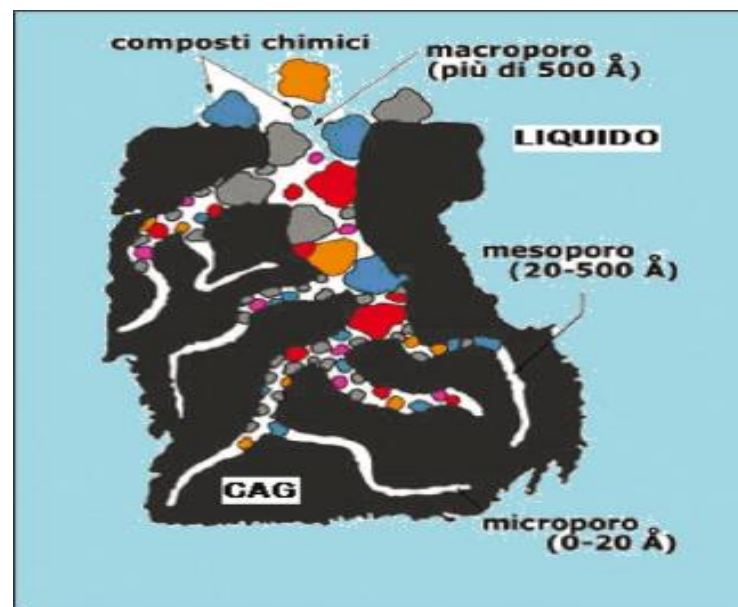
- Il carbone esausto deve essere periodicamente rigenerato o opportunamente smaltito.

ADSORBIMENTO SU CARBONI ATTIVI

I materiali più comunemente utilizzati, nei processi di adsorbimento, sono rappresentati da inerti granulari quali, carbone attivo.

Funzioni del **carbone** attivo

- Meccanica (le particelle sospese sono filtrate e trattenute dal granulato);
- Elettrofisica (le sostanze disciolte sono attratte elettrostaticamente e quindi adsorbite);
- Biologica (nei micropori del granulato si insediano colonie batteriche che degradano biologicamente le sostanze adsorbite).

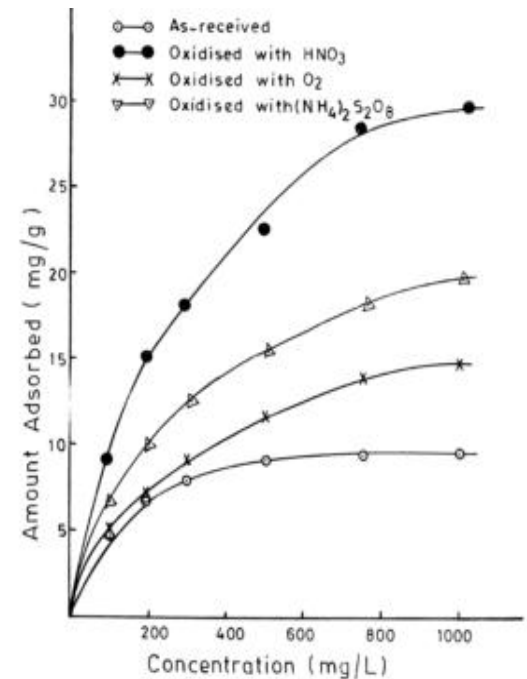
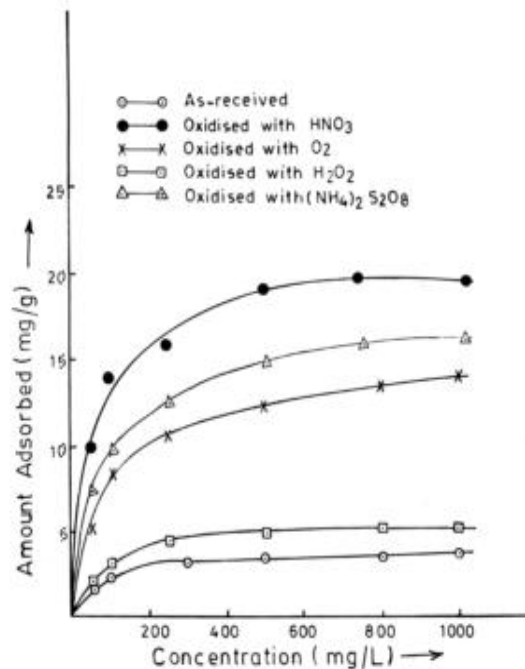
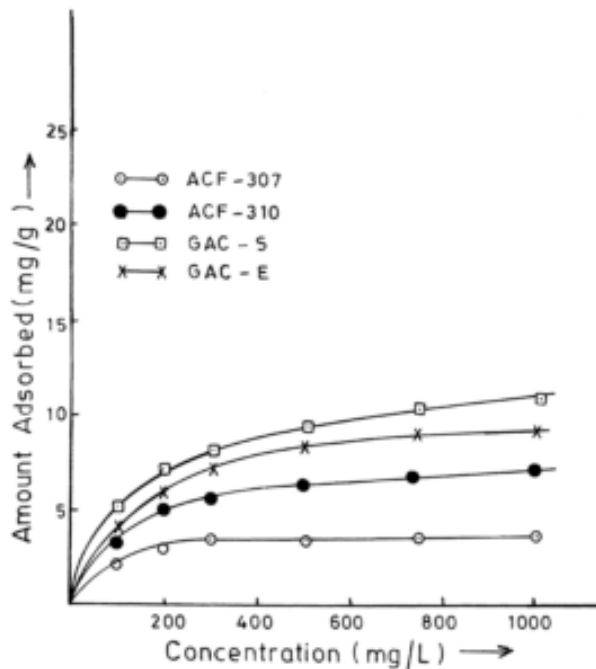


Schema di un'unità di adsorbimento con carboni attivi

RISULTATI SPERIMENTALI (1)

Studio delle isoterme di adsorbimento di due campioni di fibre di carbone attivo (ACF-307 e ACF-310) e di carbone attivo granulare (GAC-E e GAC-S), utilizzati per il trattamento di una soluzione acquosa avente una concentrazione di cromo appartenente al range 20-1000 mg/l.

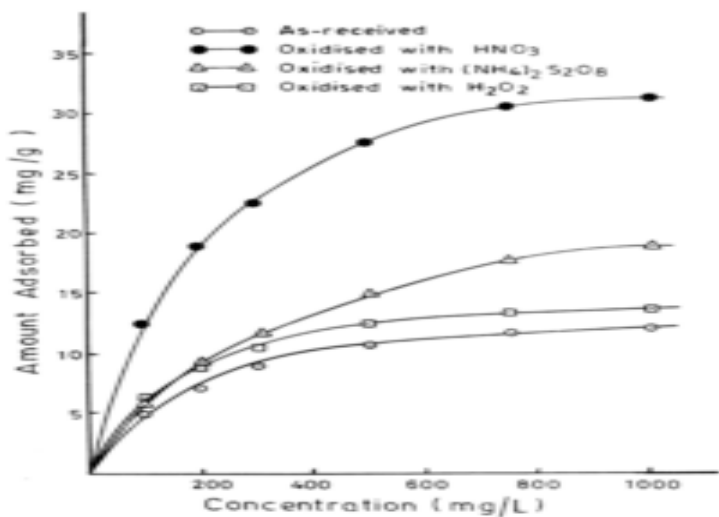
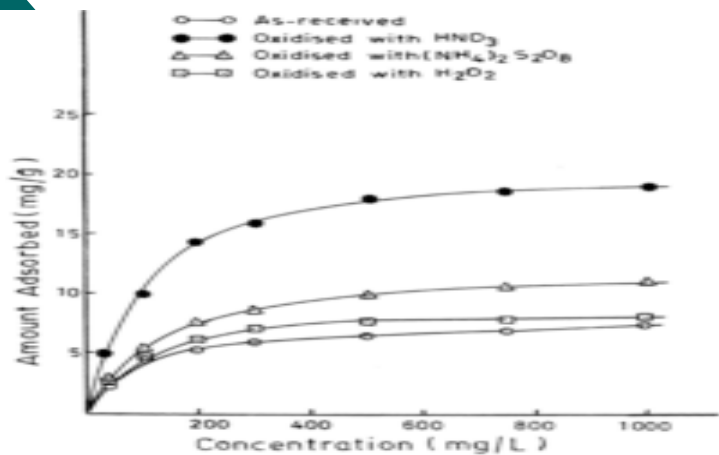
Sono riportati i grafici rappresentativi dei risultati dell'esperienza :



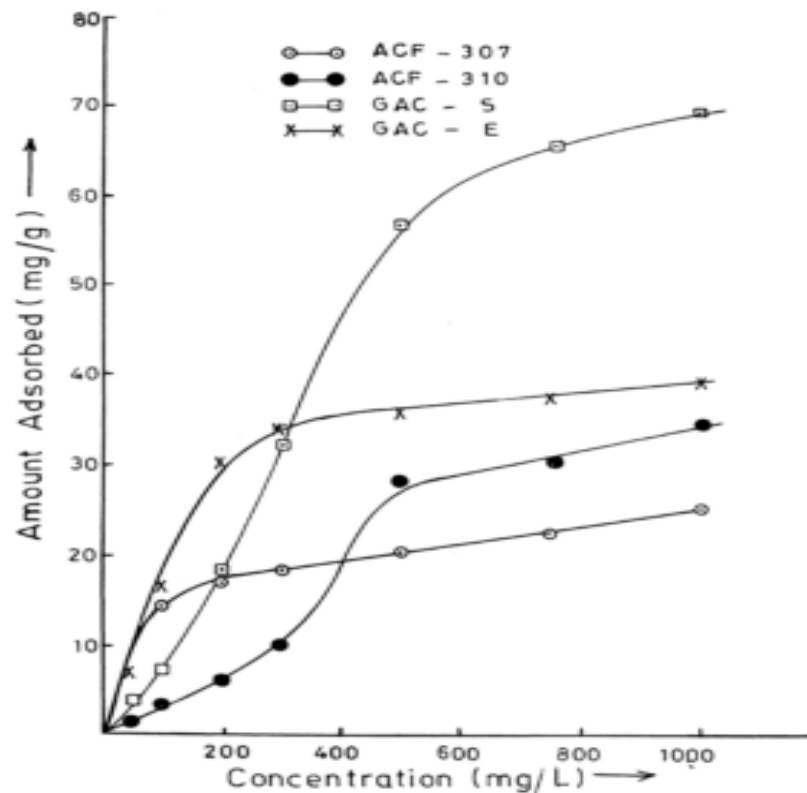
Isoterme di adsorbimento di Cr(III) su differenti carboni attivi

Isoterme di adsorbimento di Cr(III) su ACF-307 (sinistra) e GAC-E (destra) prima e dopo l'ossidazione.

RISULTATI SPERIMENTALI (2)

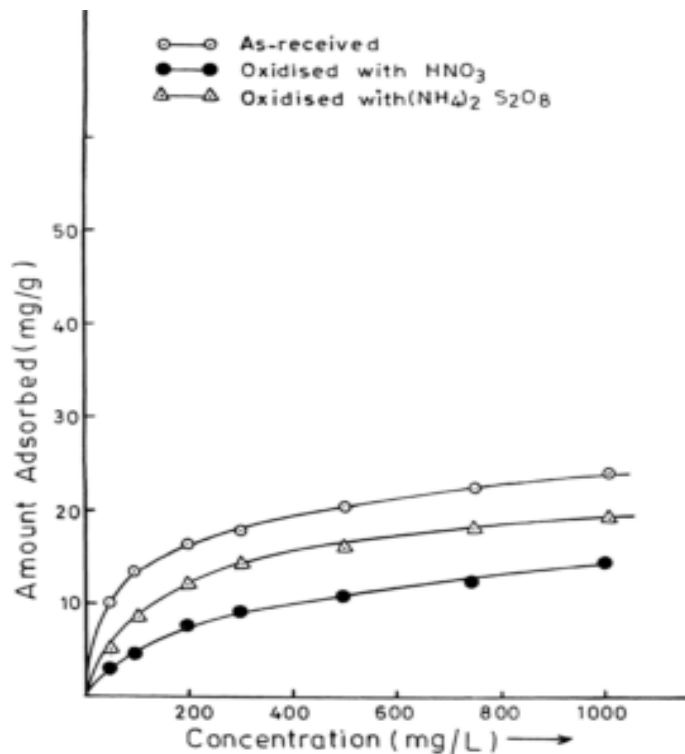


Isoterme di adsorbimento di Cr(III)
su ACF-310 (sopra) e GAC-S (sotto)
prima e dopo l'ossidazione.

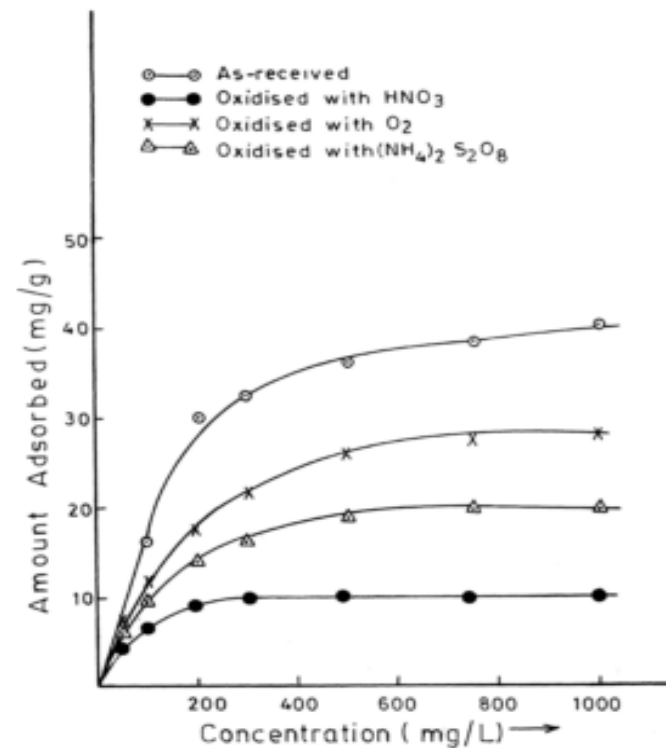


Isoterme di adsorbimento di Cr(IV) su differenti carboni attivi

RISULTATI SPERIMENTALI (3)



Isoterme di adsorbimento di Cr(VI) su ACF-307
prima e dopo l'ossidazione



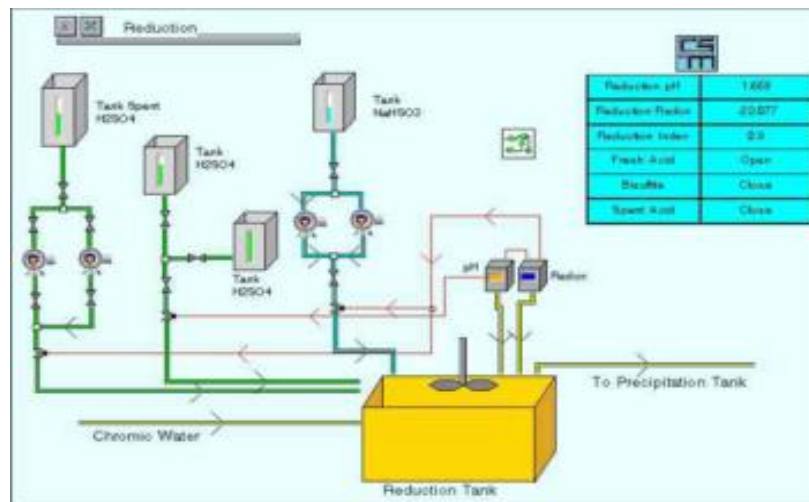
Isoterme di adsorbimento di Cr(VI) su CAG-E
prima e dopo l'ossidazione

SISTEMA DI MONTIRAGGIO E GESTIONE DEL TRATTAMENTO DELLE ACQUE CROMICHE

Per le acque cromatiche provenienti da processi industriali è stato sviluppato un sistema integrato real-time basato sulla conoscenza. Si è resa necessaria la realizzazione di uno strumento software basato sulla conoscenza in grado di "*misurare*" la concentrazione del cromo esavalente presente. Il compito del sensore virtuale realizzato, è quello di consentire un tempestivo **assessment** delle condizioni ottimali di esercizio (ad esempio dosaggio dei reattivi chimici) rispetto al target di effluente richiesto e, di fornire agli operatori, il "**problem solving**".

Il *Knowledge Based System*, permette di:

- migliorare le performance dell'impianto di trattamento di acque cromatiche in termini di rendimento, sicurezza, affidabilità ed ottimizzazione dei costi;
- produrre volumi minori di acque trattate con concentrazioni più basse delle sostanze contaminanti, riducendo, in tal modo l'impatto con l'ambiente.



Schema impianto di riduzione

CARATTERISTICHE DEL SISTEMA ESPERTO KNOWATER

Le caratteristiche principali del sistema sviluppato:

- Diagnosi on-line, per individuare in tempo reale anomalie ed identificare possibili cause attraverso regole diagnostiche.
- Supporto alla manutenzione che, attraverso l'identificazione delle cause del guasto, guida l'operatore durante le operazioni di manutenzione.
- Semplice aggiornamento del sistema attraverso una interfaccia grafica che consente di aggiornare l'albero delle cause, di cambiare le regole di diagnosi e di modificare le struttura dell'impianto.
- Monitoraggio continuo dei dati di impianto quali pH, potenziale redox e livello nei serbatoi per controllare l'integrità del processo.
- Ottimizzazione della gestione dell'intero sistema di trattamento, e della concentrazione finale del Cr(VI).
- Modulo fuzzy che stima la quantità di Cr(VI) presente nelle acque in ingresso.
- Produzione di allarmi per le variabili principali di ogni sottoimpianto fuori intervallo di lavoro e loro analisi statistica.
- Indicatore globale, che valuta l'andamento globale per ogni sottoimpianto.
- Modelli analitici che valutano il dosaggio ottimo dell'acido, della calce e del bisolfito con l'obiettivo di ottimizzare il trattamento delle acque cromatiche e di minimizzare gli sprechi.