

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI “FEDERICO II”

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, EDILE E AMBIENTALE

Corso di Laurea in Ingegneria per l’Ambiente e il Territorio



SINTESI DELL’ELABORATO DI LAUREA:
**TRATTAMENTI DI REFLUI CONTENENTI CROMO:
PRINCIPI DI FUNZIONAMENTO
E
TECNOLOGIE APPLICATE**

Relatore:
Prof.. Ing. Bruno De Gennaro

Candidato:
Maisto Francesco
Matricola N49000099

Anno Accademico 2016/2017

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.

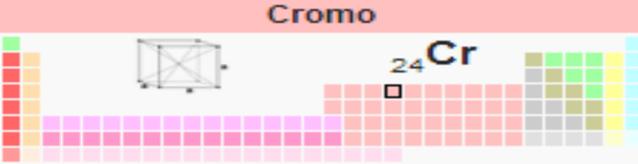
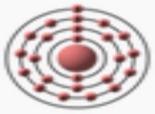
Tra queste sono state analizzate alcune, valutandone vantaggi e svantaggi:

- Riduzione da cromo esavalente a trivalente;
- Scambio ionico;
- Adsorbimento su carboni attivi.

Altro obiettivo è stato quello di valutare sia un sistema di monitoraggio sia il progetto realizzato dall'azienda “**Tecam**” a scarico zero.

Cromo

- Tra i metalli più interessanti sotto il profilo alimentare, ambientale e tossicologico.
- colore grigio, duro e soprattutto molto resistente alla corrosione.
- Fonde con difficoltà
- In natura, lo troviamo prevalentemente come Cr(III), trivalente, e il Cr(VI), esavalente.

Cromo	
	24Cr
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

Cr(III)

Non supera la membrana eritrocitaria

- *Essenzialmente presente nel plasma associato alla transferrina;*

- *Forma forti legami con le proteine;*

- *Assorbimento modesto;*

- *Graduale accumulo epatico nelle 24h;*

- *In esposizioni croniche: concentrazioni tissutali inferiori a quelle dei gruppi di animali trattati con Cr(VI);*

- *Tossicità molto limitata;*

- *Effetti sistemici molto limitati anche ad alte dosi ;*

- *Nessun effetto irritante*

Cr(VI)

Penetra la membrana eritrocitaria associandosi alla globina dell'emoglobina dopo riduzione a Cr(III).

Forma un complesso a basso peso molecolare(Cr-glutatione);

- *Assorbimento da 3 a 5 volte più elevato;*

- *Decremento epatico nelle 24h;*

- *Tossicità 100 volte superiore e differenziata in funzione della specie considerata;*

- *Ridotta crescita e danni a livello epatico e renale in animali da laboratorio;*

- *Ulcere della pelle ed effetti corrosivi del setto nasale;*

EFFETTI DEL CROMO

Il trivalente è un oligoelemento, mentre l'esavalente è stato classificato dall'IARC (International Agency for Research on Cancer) come cancerogeno di classe 1 nelle sostanze tossiche "Carcinogenic to humans".

- Lo ione trivalente non presenta attività tossiche;
- Lo ione esavalente si comporta come agente corrosivo.

PROCESSI INDUSTRIALI DEL CROMO

CROMO

GALVANOSTEGIA

CONCERIA

CROMATURA

DECORATIVA

CROMATURA DA BAGNI

A SPESSORE

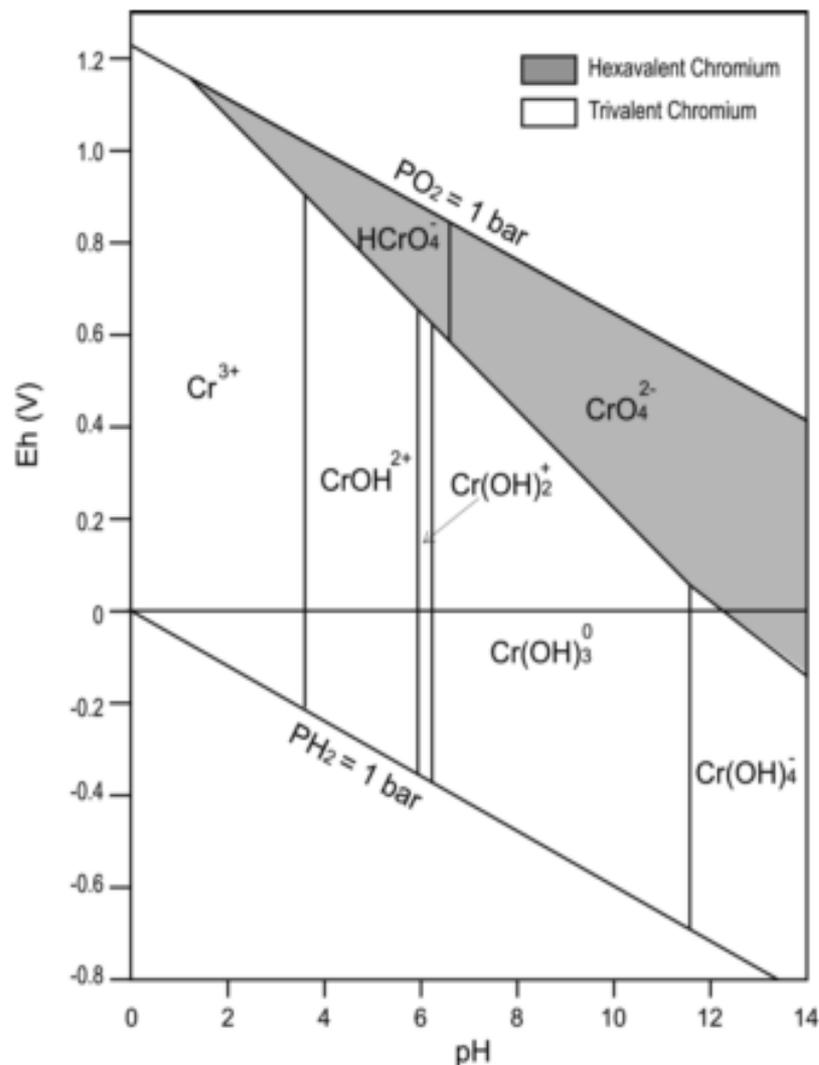


RIDUZIONE E PRECIPITAZIONE

Metodo più convenzionale è la reazione con agenti riducenti:

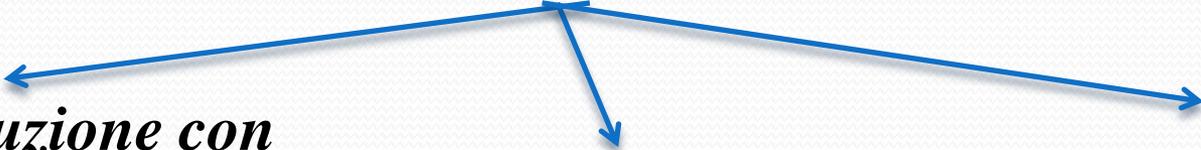
- (SO₂) in forma gassosa
- bisolfito di sodio (NaS₂O₅) in forma solida.

Prevede la riduzione di cromo (VI) a cromo (III) in ambiente acido con una fase di neutralizzazione e con formazione dell'idrossido di cromo insolubile.



METODI ALTERNATIVI

Riducenti alternativi possono essere usati **solfo di ferro (FeSO₄)** o **ferro metallico** o può essere adoperato il metodo dell'**elettroluzione con anodo sacrificale**



Elettroluzione con anodo sacrificale

La tecnologia di riduzione con anodo sacrificale si basa su una reazione elettrolitica. Durante il processo di riduzione, il ferro è convertito a ferro trivalente nell'idrossido. Il processo ha il vantaggio di ridurre il cromo in condizioni di pH neutro.

Riduzione con solfo ferroso

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

Riduzione con ferro metallico

Il cromo (VI) può essere ridotto anche per reazione tramite ferro metallico. Il metodo è poco utilizzato. Per risultare efficace e garantire rese interessanti richiede l'implementazione di un'impiantistica complessa

RESA DI RIMOZIONE, VANTAGGI E SVANTAGGI

I vantaggi di questo tipo di trattamento sono:

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

RESA DI RIMOZIONE

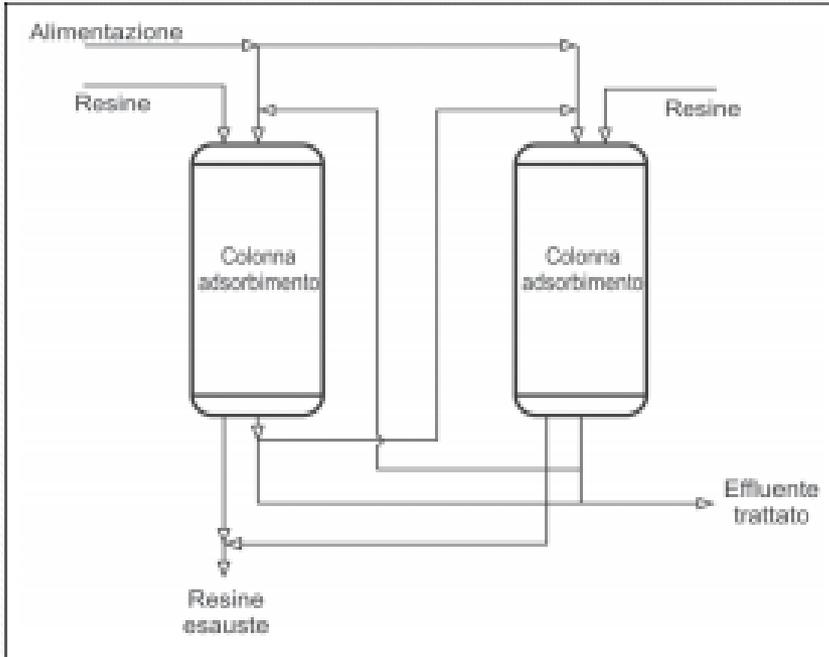
CROMO		METALLI						ANIONI						CIANURI	COMPOSTI ORGANICI
Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Al	Cd	Cu	Fe	Ni	Zn	Cl ⁻	F ⁻	H ₂ BO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻		
O	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N

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

I limiti applicativi sono:

- *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



Processo reversibile che avviene tra una soluzione e una sostanza scambiatrice.

A seconda del tipo di ione in grado di scambiare, le resine vengono classificate in cationiche o anioniche, forti o deboli.

- Le resine forti sono operative in tutto l'intervallo di pH;
- Quelle deboli sono in grado di scambiare solo in un range ristrette;
- Le cationiche deboli lavorano in campo neutro o basico;
- Le anioniche deboli in campo neutro o acido;

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) ^α , aminomethylpyridine (C) ^α , aminomethylphenol
iron	hydroxamic acids, oxamines, aminomethylphenol
nickel	iminodiacetic acid (C) ^α , thiol (C) ^α , 8-hydroxyquinoline
zinc	anthranilic acid, phosphoric acid

RESA DI RIMOZIONE, COSTI, VANTAGGI E SVANTAGGI

RESA DI RIMOZIONE

Scambio anionico

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

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

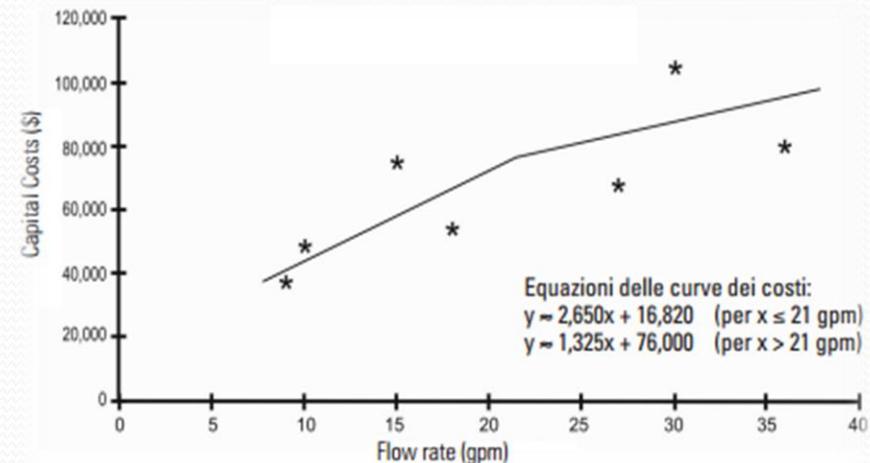
Scambio cationico

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

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



ADSORBIMENTO CON CARBONI ATTIVI

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.

- Materiale più utilizzato è un inerte granulare: carbone attivo.

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.

Funzioni del carbone attivo:

- Meccanica
- Elettrofisica;
- Biologica;

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

Il vantaggio:

- Il trattamento può essere applicato a soluzioni contenenti diversi contaminanti.

I limiti :

- 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.

SISTEMA

“A SCARICO ZERO”

- Realizzato dalla “Tecam” per il trattamento e il riciclo delle acque reflue delle linee galvaniche di cromatura. Queste linee sono costituite da tre fasi :

- Fase di preparazione (sgrassaggio);
- Fase di nichelatura (aggrappaggio);
- Fase di cromatura (fase di riporto);

- Ogni fase proprio impianto:

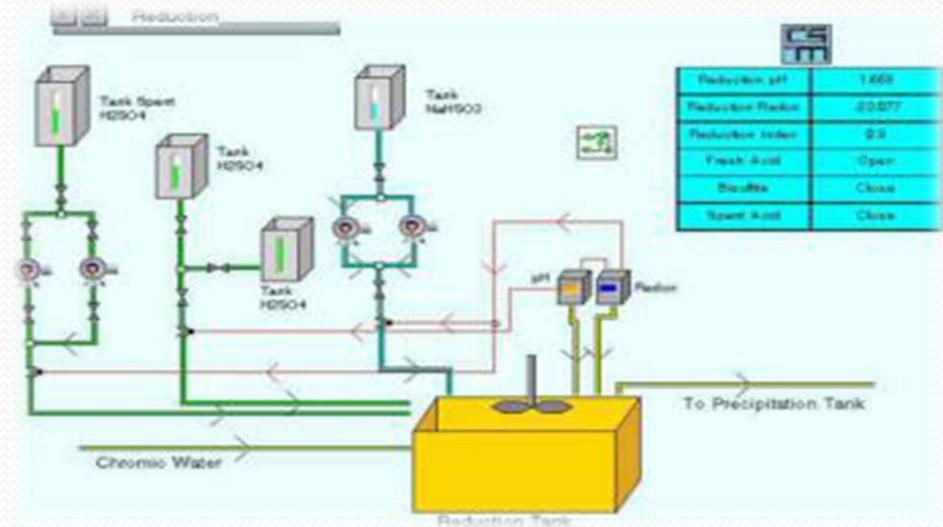
- Preparazione → Impianto a membrana
- Nichelatura → Impianto a scambio ionico
- Cromatura → Impianto di evaporazione
→ Impianto a scambio ionico



- Permette di recuperare fino al 90/95% dell’acqua, risolvendo così il problema del suo scarico e di ridurre al 5/10% la percentuale di concentrato da smaltire.

SISTEMA DI MONTIRAGGIO E GESTIONE DEL TRATTAMENTO DELLE ACQUE CROMICHE DA PROCESSI INDUSTRIALI

- Il sistema integrato real-time basato sulla conoscenza prevede un software basato sulla conoscenza in grado di "misurare" la concentrazione del cromo esavalente presente.
- Compito del sensore virtuale realizzato, è quello di consentire un tempestivo *assessment* delle condizioni ottimali di esercizio (es: dosaggio dei reattivi chimici) rispetto al target di effluente richiesto e di fornire 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.