

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II



SCUOLA POLITECNICA E DELLE SCIENZE DI BASE

Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile ed Ambientale

Corso di Laurea in

Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio

Tesi di Laurea

Analisi delle tecniche di abbattimento di

Selenio e Boro da reflui industriali

Relatore:

Prof. Ing.

Bruno de Gennaro

Candidato:

Giuseppe Fiore

Matr. N49000297

ANNO ACCADEMICO 2018 / 2019

La bonifica delle acque di scarico con la successiva immissione nell'ambiente rappresenta oggi un obiettivo di primaria importanza per garantire la conservazione delle risorse naturali e l'eliminazione di rischi inaccettabili per la salute umana e per l'ambiente stesso.

Tipologia delle acque reflue:



Acque reflue industriali



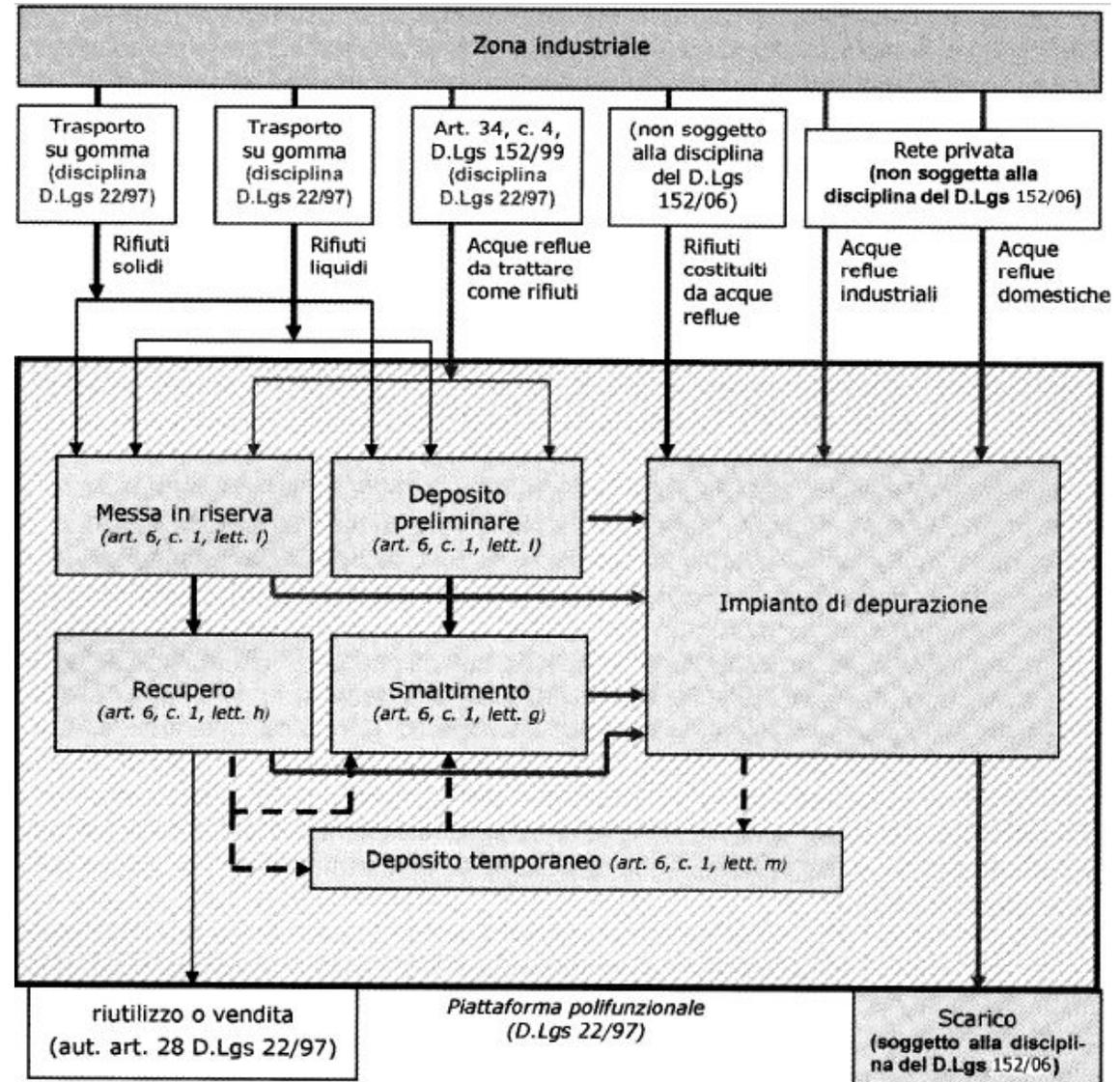
Acque reflue urbane

La Piattaforma Polifunzionale

Si definisce “piattaforma polifunzionale” un impianto atto al trattamento dei rifiuti liquidi.

Dopo diversi processi si generano acque, che vengono scaricate in rete fognaria pubblica oppure in un corpo idrico superficiale.

Solitamente vengono prodotti anche altri rifiuti da destinare ad ulteriori trattamenti oppure allo smaltimento finale in discarica.



Divieto di diluizione

Art. 101 comma 5 del D. Lgs n°152/2006

La normativa vigente non permette di ricorrere alla diluizione delle acque di scarico per portare i parametri all'interno dei range limite di scarico. In particolare:

“I valori limite di emissione non possono in alcun caso essere conseguiti mediante diluizione con acque, soprattutto se prelevate esclusivamente per tale scopo”;

“Non è consentito diluire con acque di raffreddamento o di lavaggio (o a maggior ragione prelevate esclusivamente allo scopo) gli scarichi parziali contenenti le sostanze classificate sia “cancerogene” (R45) sia “pericolose per l'ambiente acquatico” (R50 e 51/53) prima del loro trattamento per adeguarli ai limiti prescritti”.

Parametri	Unità di misura	Scarico in acque in superficiali	Scarico in rete fognaria
pH		5,5-9,5	5,5-9,5
temperatura	°C	(1)	(1)
colore		Non percettibile 1:20	Non percettibile 1:40
odore		Non deve essere causa di molestie	Non deve essere causa di molestie
Materiali grossolani		assenti	assenti
Solidi speciali totali (2)	Mg/L	≤80	≤200
BOD5 (come O2) (2)	Mg/L	≤40	≤250
COD (come O2) (2)	Mg/L	≤160	≤500
Alluminio	Mg/L	≤1	≤2,0
Arsenico	Mg/L	≤0,5	≤0,5
Bario	Mg/L	≤20	-
Boro	Mg/L	≤2	≤4
Cadmio	Mg/L	≤0,02	≤0,020
Cromo totale	Mg/L	≤2	≤4
Cromo VI	Mg/L	≤0,2	≤0,20
Ferro	Mg/L	≤2	≤4
Manganese	Mg/L	≤2	≤0,20
Mercurio	Mg/L	≤0,005	≤4
Nichel	Mg/L	≤2	≤4
Piombo	Mg/L	≤0,2	≤0,3
Rame	Mg/L	≤0,1	≤0,4
Selenio	Mg/L	≤0,03	≤0,03
Stagno	Mg/L	≤10	
Zinco	Mg/L	≤0,5	≤1,0

Tipologie di bonifica

Le tecnologie di bonifica sono molteplici ed in costante evoluzione e non esistono criteri di valutazione validi per tutti i casi. Esse si possono racchiudere in tre diverse tipologie:



Trattamenti biologici:
sfruttano la capacità dei microrganismi naturali di degradare gli inquinanti



Trattamenti termici:
trattamenti di desorbimento termico e di termo-distruzione (incenerimento).



Trattamenti chimico-fisici:
la mobilità dei contaminanti viene ridotta mediante il loro confinamento in una matrice solida o mediante stabilizzazione chimica.

Inquinanti di difficile rimozione

Reflui provenienti da diversi tipi di processi industriali sono caratterizzati dalla presenza di una grande varietà di metalli e metalloidi in particolare si riscontra una significativa presenza di specie il cui rilascio in ambiente è regolamentato dalla vigente normativa in modo particolarmente restrittivo.

Metodi di
abbattimento
del **SELENIO**

Metodi di
abbattimento
del **BORO**

Adsorbimento
per scambio
ionico

Ossidazione
con Ferro
Zero Valente

Elettrocoagulazione

Abbattimento
con Solfato di
Zinco

Selenio

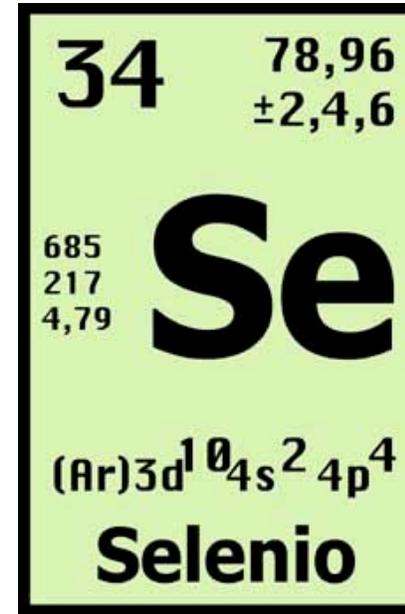
Proprietà e tossicità

Il Selenio è un essenziale elemento a basse concentrazioni ma tossico a più alti livelli.

Usato molto nell'industria siderurgica, per applicativi elettronici e in minor misura per applicazioni biologiche e agricole.

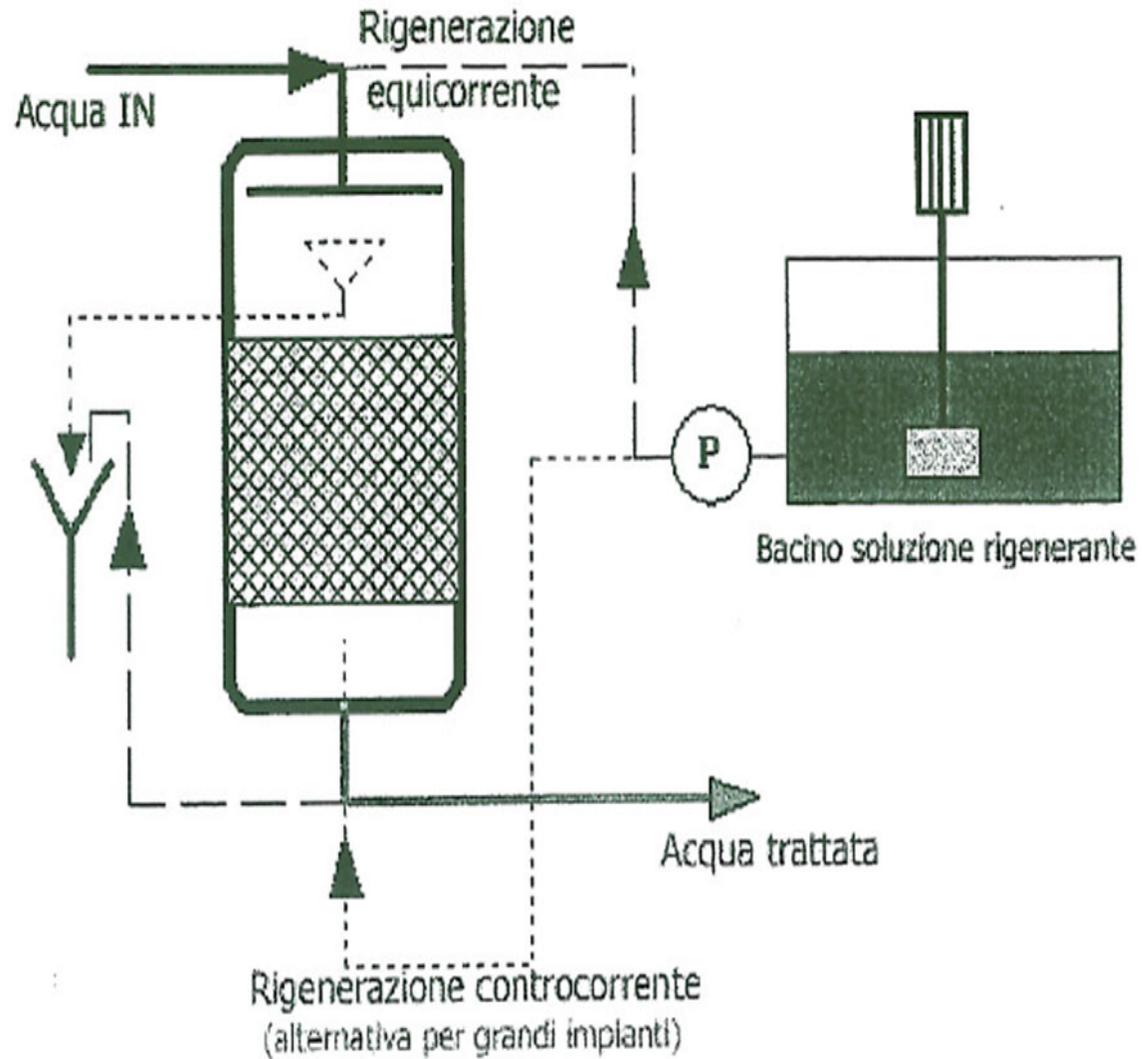
La concentrazione del Selenio nel sangue dovrebbe essere intorno a 60-100 mg/L..

Un'assunzione cronica di Selenio prolungata nel tempo o superiore a 5 mg/d fa aumentare il rischio di un'intossicazione da Selenio con relativi sintomi in alcuni casi anche gravi.



Metodi di rimozione del Selenio

Adsorbimento per scambio ionico



È un metodo chimico-fisico che attraverso l'utilizzo di resine a scambio ionico è possibile rimuovere gli ioni di selenito e seleniato dall'acqua. I siti di scambio generalmente hanno un'efficacia che varia a seconda del pH quindi può essere necessaria la sua regolazione. Analogamente anche la temperatura può influire sulle prestazioni della resina. Una resina si considera esaurita quando la concentrazione di Selenio nell'effluente è al massimo consentito per lo scarico

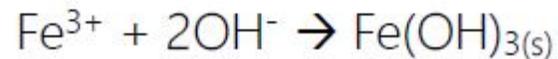
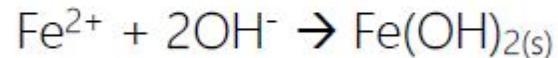
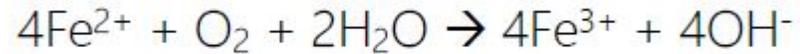
Metodi di rimozione del Selenio

Adsorbimento per scambio ionico

Vantaggi	Svantaggi
<ul style="list-style-type: none">- Generalmente si ha tassi di recupero oltre al 90% con resine specifiche al caso.- Nella giusta applicazione, è capace di abbattere a livelli potenzialmente bassi (5 mg/L).- Necessario un'adeguata selezione di resina e una determinata progettazione del sistema.- Concentrando il Selenio si va a ridurre il volume da trattare.	<ul style="list-style-type: none">- Pochi dati in letteratura vanno a confermare le potenzialità di abbattimento di questa tecnologia a larga scala.- La capacità di scambio ionico per il Selenio può essere considerevolmente ridotto da anioni competitori (ad esempio solfati e nitrati).- Le resine prevedono costo di manutenzione, rigenerazione e alti costi di smaltimento.- La soluzione proveniente dalla rigenerazione richiede ulteriori trattamenti e/o smaltimento.

Metodi di rimozione del Selenio

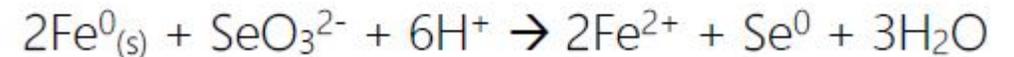
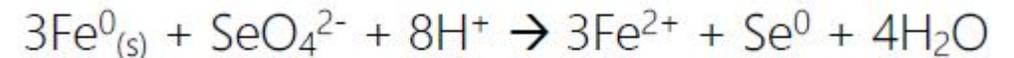
Ossidazione con Ferro Zero Valente



Il trattamento con Zero Valente Ferro (ZVI) utilizza ferro elementare per ridurre la forme ossidate del Selenio: seleniato e selenito. Lo ZVI può essere in polvere, forma granulare o fibrosa.

Quando l'acqua contenente il seleniato e il selenito viene a contatto con il ferro zero valente, questo comporterà:

- 1) Formazione di una serie di prodotti con ioni ferrosi e ferrici**
- 2) Adsorbimento del selenito su composti, formati durante la reazione redox, come ferridrite o altri solidi amorfi.**



Metodi di rimozione del Selenio

Adsorbimento per scambio ionico

Vantaggi	Svantaggi
<ul style="list-style-type: none">- Tecnologia semplice che ha dimostrato in laboratorio di poter rimuovere seleniato e selenito fino a basse concentrazioni.- Fornisce due meccanismi di riduzione del Selenio: ruggine verde per la riduzione di seleniato a selenito e selenito a Selenio elementare e Fe^{2+} per la riduzione di seleniato a selenito.- Fornisce Fe^{3+} per adsorbimento di selenito sulla ferridrite.	<ul style="list-style-type: none">- Questo tipo di trattamento non è ancora stato provato in trattamenti a larga scala e a elevate concentrazioni di Selenio.- Lunghi tempi di residenza.- Ossigeno disciolto e altri ossianioni possono ossidare lo ZVI in certe condizioni.- Lo smaltimento del fango può essere significativamente costoso.- Il trattamento con ZVI è pH e temperatura dipendente.

BORO

Proprietà e tossicità

Sebbene il Boro sia un elemento meno nocivo e la concentrazione ammessa in acque reflue immesse nell'ambiente sia maggiore rispetto al selenio, risulta difficoltoso il relativo abbattimento.

Usato molto nell'industria per realizzazione di fibra di vetro, cellulose isolanti e ritardanti di fiamma. Tracce di questo elemento trovano applicazione anche in industrie farmaceutiche ed in pirotecnica.

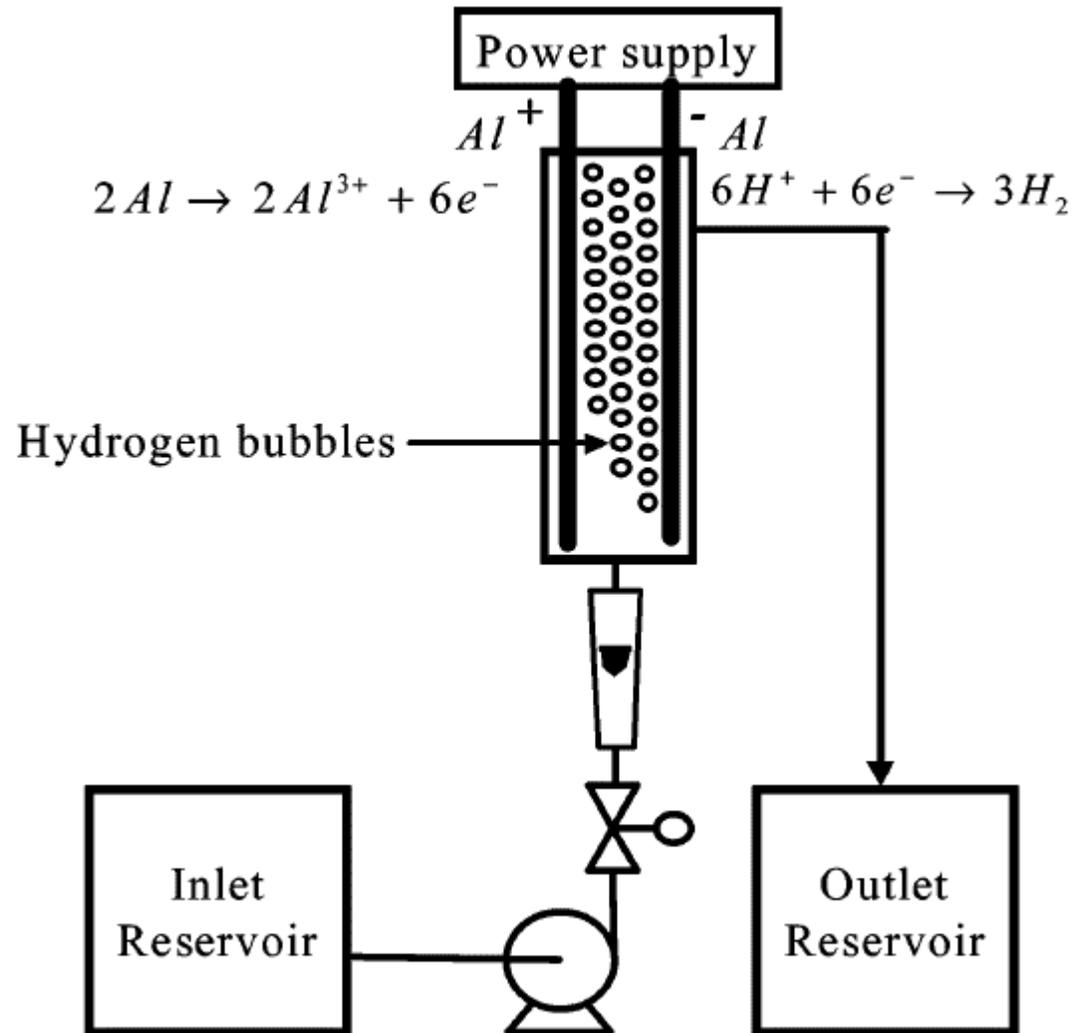
Un assunzione cronica di Boro prolungata nel tempo o superiore a 15/20 g potrebbe causare il verificarsi di gravi sintomi in alcuni casi anche letali.

5	10,811
	3
(2030) 2,34	B
$1s^2 2s^2 2p^1$	
Boro	



Metodi di rimozione del Boro

Elettrocoagulazione (EC)



Il processo di elettrocoagulazione è un metodo fisico e si serve di un reattore elettrolitico con elettrodi di alluminio (o ferro) e un serbatoio di separazione. L'acqua da trattare passa attraverso il reattore ed è soggetta a coagulazione / flottazione, grazie agli ioni di alluminio o ferro disciolti dagli elettrodi. La separazione avverrà grazie al fatto che i fiocchi generati tendono a galleggiare dopo essere stati catturati da bolle di gas di idrogeno generato nelle superfici catodiche

Metodi di rimozione del Boro

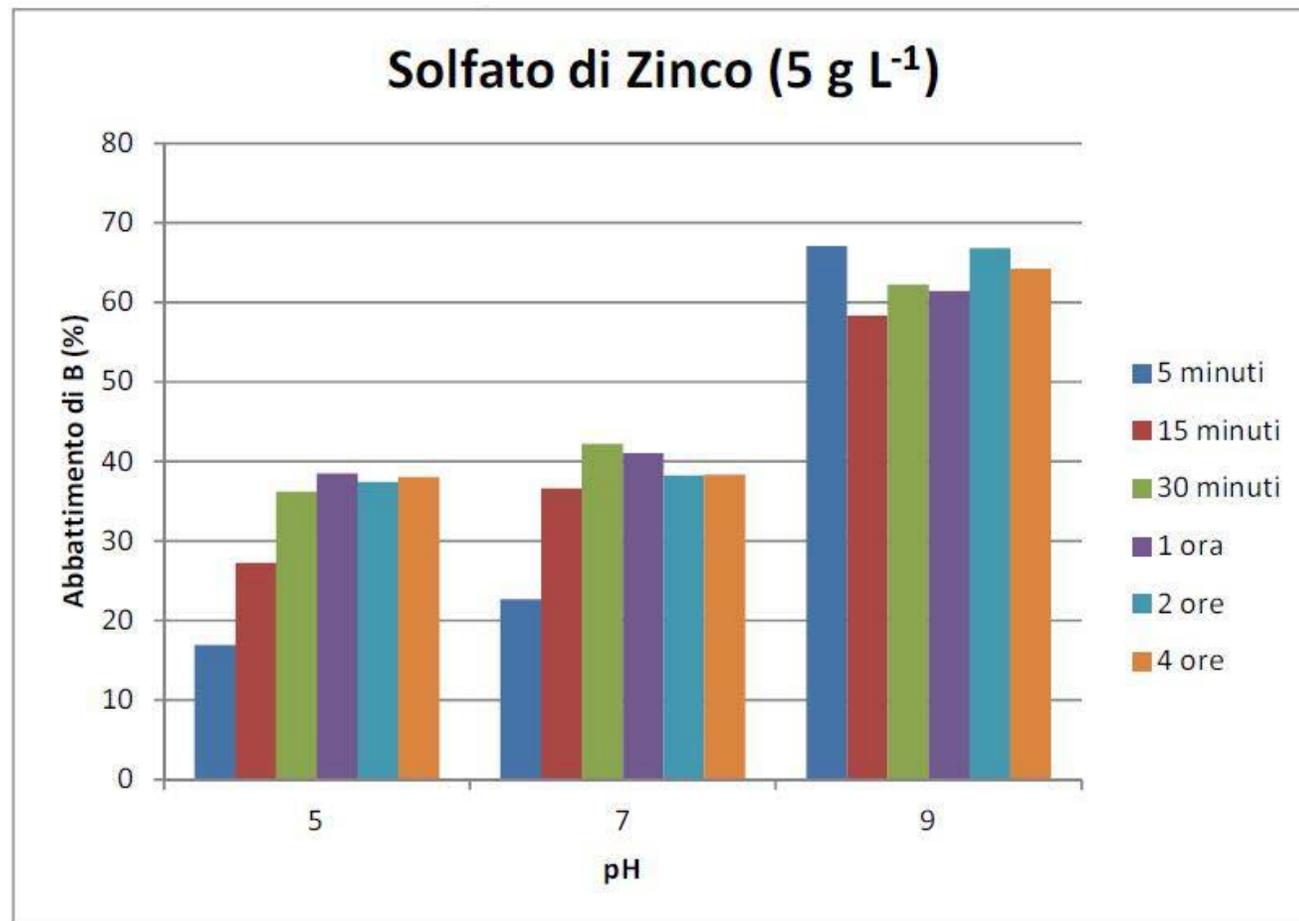
Elettrocoagulazione

Vantaggi	Svantaggi
<ul style="list-style-type: none">- Tecnologia non eccessivamente complessa che ha dimostrato in laboratorio di poter rimuovere medie concentrazioni di Boro.- Utilizzo dello ione ferroso senza aggiunte di reagenti- Possono essere utilizzati altri colloidali migliorando potenzialmente la coprecipitazione.	<ul style="list-style-type: none">- Elettrocoagulazione non è stato ancora testato a larga scala. Incertezza sulle capacità di abbattimento del Boro a bassi livelli- Grandi quantità di fango in uscita.- Spesa per corrente elettrica- frequenti pulizie delle piastre.

Metodi di rimozione del Boro

Solfato di Zinco

Il trattamento chimico attraverso il Solfato di Zinco è in grado di rimuovere con buone capacità il Boro ad un pH medio alcalino. Questo trattamento si basa sia su processo di adsorbimento sia su un processo di formazione di un sale: il metaborato di zinco



Metodi di rimozione del Boro

Solfato di Zinco

Vantaggi	Svantaggi
<ul style="list-style-type: none">- Tecnologia efficace che ha dimostrato in laboratorio di poter abbattere circa il 70% della concentrazione di Boro presente.- Risultati rapidi.- Il precipitato può essere rimosso facilmente.	<ul style="list-style-type: none">- Questo tipo di trattamento non è ancora stato provato in trattamenti a larga scala e a elevate concentrazioni di Boro.- Necessario pretrattamento delle acque reflue fino al raggiungimento del pH=9 per massimizzare l'abbattimento.

Conclusioni

- Lo sviluppo di tecnologie a basso costo e affidabili per rimuovere il Selenio dall'acqua è una priorità visto che il limite di legge allo scarico, già molto basso, potrebbe in futuro essere ulteriormente diminuito.
- Nonostante i limiti di legge allo scarico siano maggiori rispetto al Selenio, si ritiene altrettanto importante studiare e approfondire i metodi di abbattimento del Boro visto che lo stesso risulta essere di difficile rimozione.
- Dallo studio è emerso che per il Selenio il metodo di rimozione più efficace è l'adsorbimento per scambio ionico sia per l'efficienza che per i costi di trattamento ed impianto.
- Diversamente per il Boro, il metodo di rimozione più efficace risulta essere il trattamento con solfato di Zinco raggiungendo un tasso di abbattimento massimo del 70% circa ma può essere considerato significativo essendo i limiti di concentrazione ammessi più permissivi rispetto a quelli del Selenio.