

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

**Elettrocoagulazione per la rimozione di
Arsenico e Cromo da acque di fonte**



Relatore

Prof. Alessandro Hugo Monteverde

Candidato

Nicola Belli

Dicembre 2021

Indice

| | |
|--|----|
| 1. Introduzione | 1 |
| 1.1 Innovazione tecnologica | 1 |
| 1.2 Inquinanti ed effetti sulla salute | 1 |
| 1.2.1 Arsenico ed effetti sulla salute | 1 |
| 1.2.2 Cromo ed effetti sulla salute | 2 |
| 1.3 Trattamenti delle acque | 2 |
| 1.3.1 Trattamenti per l'arsenico | 2 |
| 1.3.2 Trattamenti per il cromo | 3 |
| 1.4 Elettrocoagulazione – generalità | 3 |
| 1.5 I dati dell'acqua utilizzata nella tesi | 4 |
| 1.6 Struttura della tesi | 5 |
| | |
| 2. Elettrocoagulazione | 7 |
| 2.1 Fondamenti teorici | 8 |
| 2.1.1 Elettrochimica | 8 |
| 2.1.1.1 Termodinamica elettrochimica | 8 |
| 2.1.1.2 Cinetica elettrochimica | 9 |
| 2.1.2 Coagulazione/flocculazione | 11 |
| 2.1.2.1 Polimerizzazione delle specie metalliche | 12 |
| 2.1.2.2 Coagulazione/flocculazione con alluminio | 14 |
| 2.1.2.3 Coagulazione/flocculazione con ferro | 16 |
| 2.1.3 Flottazione e sedimentazione | 18 |
| 2.1.3.1 Sedimentazione tipo I e tipo II | 20 |
| 2.1.4 Filtrazione | 20 |
| 2.1.4.1 Filtrazione granulare | 21 |
| 2.2 Parametri di interesse | 22 |
| 2.2.1 Materiali degli elettrodi | 22 |
| 2.2.2 Distanza degli elettrodi | 22 |
| 2.2.3 Disposizione degli elettrodi | 23 |
| 2.2.4 Densità di corrente | 23 |
| 2.2.5 Tipo di corrente erogata | 24 |
| 2.2.6 pH dell'acqua | 24 |
| 2.2.7 Concentrazione iniziale di contaminante | 24 |
| 2.2.8 Conducibilità e elettrolita di supporto | 24 |

| | |
|---|----|
| 2.3 Rimozione dell'arsenico | 24 |
| 2.3.1 Arsenico in acqua | 25 |
| 2.3.2 Reazioni arsenico/ferro e arsenico/alluminio | 26 |
| 2.3.3 Cloro per l'ossidazione di As(III) in As(V) | 26 |
| 2.3.4 Calcio per incentivare la rimozione di As(V) | 27 |
| 2.4 Rimozione del cromo | 28 |
| 2.4.1 Cromo in acqua | 28 |
| 2.4.2 Reazioni cromo/ferro | 30 |
| 2.4.3 Effetto degli elettroliti di supporto | 30 |
| 2.5 Aggiunta di aria | 31 |
| 2.5.1 Cinetica di ossidazione del Fe(II) | 31 |
| 2.5.2 Trasferimento di ossigeno da bolle | 32 |
| 2.6 Passivazione | 33 |
| | |
| 3. Design e modellazione dell'EC | 35 |
| 3.1 Design possibili | 35 |
| 3.1.1 Design dell'elettrocoagulatore | 35 |
| 3.1.2 Design del flocculatore | 38 |
| 3.1.3 Design del sedimentatore | 40 |
| 3.1.4 Design del filtro | 42 |
| 3.2 Modellazione | 42 |
| 3.2.1 Modellazione della parte reattiva | 42 |
| 3.2.1.1 Scale up di reattori a canale singolo e a canali multipli | 42 |
| 3.2.1.2 Scale up di reattori differenti | 44 |
| 3.2.1.3 Equazioni per costi operazionali | 45 |
| 3.2.2 Modellazione della parte di crescita degli aggregati | 46 |
| 3.2.2.1 Contenitori agitati cilindrici | 46 |
| 3.2.2.2 Contenitori agitati rettangolari o quadrati | 47 |
| 3.2.2.3 Flocculatore idraulico | 48 |
| 3.2.3 Modellazione della parte di separazione | 49 |
| 3.2.3.1 Camera a gravità | 49 |
| 3.2.3.2 Filtro granulare | 50 |

| | |
|--|----|
| 4. Proposte di configurazioni per acque potabili | 53 |
| 4.1 Parte reattiva | 53 |
| 4.1.1 Design e forma degli elettrodi selezionati | 53 |
| 4.1.2 Abbattimento di arsenico con dimensioni vincolate | 56 |
| 4.1.2.1 Caso studio Flores et al. (2013) | 56 |
| 4.1.2.2 Caso studio Castañeda et al. (2019) | 58 |
| 4.1.3 Abbattimento di cromo con dimensioni vincolate | 61 |
| 4.1.3.1 Caso studio Osipenko e Pogorelyi (1977) | 61 |
| 4.1.3.2 Caso studio Gao et al. (2004) | 62 |
| 4.1.3.3 Caso studio Hamdan e Naas (2004) | 64 |
| 4.1.3.4 Caso studio Naas e Hamdan (2004) | 66 |
| 4.1.4 Dimensionamento tramite regolazione della dimensione degli elettrodi | 66 |
| 4.1.5 Possibilità di rimuovere entrambi i contaminanti | 67 |
| 4.1.6 Aggiunta di ossigeno | 69 |
| 4.1.7 Metodi per evitare la passivazione | 69 |
| 4.2 Crescita degli aggregati | 70 |
| 4.2.1 Dimensionamento del flocculatore | 70 |
| 4.2.1.1 Flocculatore con rotante | 70 |
| 4.2.1.2 Flocculatore idraulico | 71 |
| 4.2.2 Aggiunta di aria | 72 |
| 4.3 Separazione | 73 |
| 4.3.1 Dimensionamento sedimentatore | 73 |
| 4.3.2 Dimensionamento filtro | 75 |
| 4.4 Trattamento fanghi | 77 |
| 4.5 Consumo energetico a basse conducibilità | 78 |
| 4.6 Proposte di processo | 79 |
| 4.6.1 EC per la rimozione di arsenico | 80 |
| 4.6.2 EC per la rimozione di cromo e cromo/arsenico | 80 |
| 5. Acque industriali | 82 |
| 5.1 Proprietà dell'acqua da trattare | 82 |
| 5.2 Design dell'elettrocoagulatore | 83 |
| 5.2.1 Configurazioni proposte | 84 |
| 5.2.2 Design degli elettrodi | 85 |
| 5.3 Dimensionamento dell'elettrocoagulatore | 85 |

| | |
|---------------------------------------|-----|
| 5.3.1 Dosi di coagulante necessarie | 85 |
| 5.3.2 Determinazione dei parametri | 88 |
| 5.3.3 Elementi ausiliari | 88 |
| 5.3.4 Dimensionamento degli elettrodi | 88 |
| 5.3.5 Dimensionamento della struttura | 88 |
| 5.4 Costo energetico | 89 |
| 6. Conclusioni | 90 |
| 7. Bibliografia | 91 |
| 8. Ringraziamenti | 102 |

Simboli

| | |
|----------------|--|
| a | Superficie specifica |
| A | Sezione di passaggio del liquido nell'elettrocoagulatore |
| A_{plan} | Sezione ortogonale all'asse della girante in un agitatore |
| A_s | Parametro utile per la modellazione del filtro granulare |
| b | Costo per unità di massa del generico elettrodo |
| Adz | Volumetto differenziale del filtro granulare |
| c_i | Concentrazione dell' i -esima specie della semirazione |
| C | Concentrazione di inquinante alla generica altezza z del filtro granulare |
| \bar{C}_A | Concentrazione di ossigeno disciolto nel bulk della fase liquida |
| C_c | Concentrazione, o dose, di coagulante nell'elettrocoagulatore |
| C_d | Coefficiente d'attrito |
| C_{en} | Consumo energetico per unità di tempo |
| $C_{en,sp}$ | Consumo energetico per unità di volume di acqua trattata |
| C_{et} | Massa di elettrodo consumata per unità di volume di acqua trattata |
| C_0 | Concentrazione di inquinante all'ingresso del filtro granulare |
| CL | Quantità di carica per unità di volume fornita all'elettrocoagulatore |
| d | Distanza degli elettrodi nell'elettrocoagulatore |
| d_b | Diametro medio delle bolle |
| d_c | Diametro dei collettori nel filtro granulare. Posto uguale a ES |
| d_{10} | Decimo percentile della distribuzione dei diametri dei grani del filtro |
| d_{60} | Sessantesimo percentile della distribuzione dei grani del filtro |
| D_a | Diametro della girante |
| D_L | Coefficiente di diffusività dell'ossigeno in acqua |
| D_p | Diametro della particella di fango |
| D_t | Diametro interno del contenitore agitato |
| E | Potenziale di riduzione della semireazione |
| E^0 | Potenziale standard di riduzione della reazione |
| E_{cell} | Potenziale effettivo da applicare per far avvenire la generica reazione |
| E_g | Distanza della girante dal fondo del contenitore agitato |
| ES | "Dimensione effettiva" di grani che compongono il filtro granulare, uguale a d_{10} |
| ΔE | Potenziale termodinamico da applicare per far avvenire la generica reazione |
| F | Costante di Faraday |
| FS | Fattore di scala |
| g | Costante gravitazionale |
| \bar{G} | Gradiente di velocità medio nel contenitore agitato |
| \bar{G}_{eq} | Gradiente di velocità medio equivalente nel flocculatore idraulico |
| ΔG^0 | ΔG standard di reazione |
| h | Caduta di pressione espressa in termini di <i>head loss</i> nel flocculatore idraulico |
| h_L | <i>Head loss</i> del filtro granulare |
| h_0 | Altezza della <i>settling zone</i> in una camera a gravità |
| H | Altezza del pelo libero del liquido dal fondo del contenitore agitato |
| H_f | Altezza del pelo libero del liquido dal fondo del flocculatore idraulico |
| H_{floc} | Altezza effettiva del flocculatore con girante |
| H_s | Altezza del pelo libero del liquido dal fondo del sedimentatore |
| H_{sed} | Altezza effettiva del sedimentatore |
| Ha | Costante di Hamaker |

| | |
|--------------|---|
| i | Densità di corrente, ovvero corrente per unità di superficie anodica attiva |
| i_c | Corrente catodica, ottenuta dalla B-V |
| i_a | Corrente anodica, ottenuta dalla B-V |
| I | Corrente applicata |
| J | Lunghezza aletta di miscelazione nel contenitore agitato |
| J_A | Flusso di ossigeno dalla fase gassosa alla fase liquida |
| k | <i>Head loss coefficient</i> nei flocculatori idraulici |
| k_B | Costante di Boltzmann |
| k_c | Coefficiente di trasporto nella fase gassosa |
| k_L | Coefficiente di trasporto nella fase liquida |
| K_T | Parametro empirico che cambia in base al tipo di girante |
| K_0 | Coefficiente di trasporto globale dell'ossigeno |
| L | Altezza del letto granulare |
| L_f | Lunghezza di un canale del flocculatore idraulico |
| L_g | Dimensione dei fiocchi raggiunto lo stazionario |
| L_s | Lunghezza della <i>settling zone</i> in una camera a gravità |
| L_1 | Dimensione dell'elettrodo ortogonale alla direzione del flusso |
| L_2 | Dimensione dell'elettrodo parallela alla direzione del flusso |
| m | Costante di Henry |
| m_{acc} | Massa di inquinante accumulata sul collettore per unità di tempo |
| \dot{m}_p | Portata massica di particelle di inquinante nel filtro |
| M | Massa molecolare dello ione generato all'anodo |
| n | Valenza dello ione metallico generato all'anodo |
| N | Numero di canali, oppure numero di elettrodi meno 1, nell'elettrocoagulatore |
| N_c | Numero di collettori contenuti in un volumetto differenziale del filtro |
| N_f | Numero di canali del flocculatore idraulico |
| N_G | Numero di gravità |
| N_{Gr} | Numero di Grashof |
| N_{moduli} | Numero di batterie di elettrodi necessarie |
| N_p | Numero di potenza della girante |
| N_Q | Numero di pompaggio |
| N_R | Parametro utile per la modellazione del filtro granulare |
| N_{Sc} | Numero di Schmidt |
| N_{vdW} | Numero di Van der Waals |
| OC_{en} | Costo energetico per unità di tempo |
| $OC_{en,sp}$ | Costo operativo dovuto al consumo energetico per unità di volume di acqua |
| OC_{et} | Costo operativo dovuto al consumo di elettrodo per unità di volume di acqua |
| OR | <i>Overflow rate</i> . Parametro per il dimensionamento di una camera a gravità |
| p | costo dell'energia elettrica per <i>kWh</i> |
| \bar{p}_A | Pressione parziale dell'ossigeno nel bulk della fase gassosa |
| p_{O_2} | Pressione parziale dell'ossigeno |
| P | Potenza consumata dalla girante |
| Pe | Numero di Peclet |
| q | Carica elettrica |
| Q | Portata generata dal movimento della girante |
| R | Costante dei gas ideali |
| Ra | Numero di Rayleigh |
| Re | Numero di Reynolds |

| | |
|---------------|---|
| Re_g | Numero di Reynolds di girante |
| Re_p | Numero di Reynolds di particella |
| Rh | Raggio idraulico del sedimentatore |
| S | Superficie anodica a contatto con l'acqua nell'elettrocoagulatore |
| Sh_L | Numero di sherwood della fase liquida |
| t | Tempo di operazione dell'EC |
| t_c | Tempo di circolazione medio del fluido nel contenitore agitato |
| t_g | Tempo per raggiungere una dimensione dei fiocchi stabile |
| T | Temperatura |
| T_e | Parametro per il calcolo dei lati di un contenitore agitato quadrato o rettangolare |
| u | Velocità del liquido nell'elettrocoagulatore |
| u_c | Velocità critica di sedimentazione. Uguale a OR |
| u_f | Velocità del liquido nel flocculatore idraulico |
| u_t | Velocità terminale di caduta di una particella sferica |
| U | Potenziale applicato |
| UC | Coefficiente di uniformità del filtro granulare |
| v | Velocità di filtrazione |
| V | Volume di acqua contenuta nell'elettrocoagulatore |
| \dot{V} | Portata volumica |
| V_c | Velocità di crescita dei fiocchi |
| V_P | Volume dei grani che compongono il letto granulare |
| V_T | Volume totale attivo del letto granulare |
| W_f | Larghezza di un canale del flocculatore idraulico |
| W_s | Larghezza della camera di sedimentazione |
| Wa | Numero di Wagner |
| β | Costante che appare nell'equazione B-V |
| γ | Parametro utile per la modellazione del filtro granulare |
| ε | Porosità del filtro granulare |
| η_a | Sovratensione anodica |
| η_c | Sovratensione catodica |
| η_p | Sovratensione di passivazione |
| η_I | Efficienza di intercettazione |
| η_G | Efficienza di sedimentazione |
| η_D | Efficienza di diffusione |
| η_T | Efficienza di trasporto del filtro granulare |
| κ_V | Parametro per il calcolo delle cadute di pressione con l'equazione di ergun |
| κ_I | Parametro per il calcolo delle cadute di pressione con l'equazione di ergun |
| μ | Viscosità dell'acqua |
| ν_i | Coefficiente stechiometrico dell'i-esima specie della semirazione |
| ξ | Coordinata di avanzamento della reazione |
| ρ_L | Densità dell'acqua |
| $\Delta\rho$ | Differenza tra la densità dei fiocchi generati dall'EC e dell'acqua |
| σ | Conducibilità dell'acqua |
| τ | Tempo di permanenza |
| ϕ | Resa faradica |
| ω | Velocità della girante in giri al secondo o al minuto |

1. Introduzione

1.1 Innovazione tecnologica

Attualmente, il settore delle aziende operanti nella gestione di servizi idrici è stimolato a proporre nuove tecnologie grazie a nuove normative proposte per garantire la qualità delle acque per il consumo umano.

La Direttiva sulle acque potabili del Consiglio Europeo (Direttiva 98/83/CE) è attualmente oggetto di revisione [1] per rinforzare il diritto all'acqua di buona qualità e per toccare altri temi, tra cui quello dell'accessibilità, della salute e della qualità della vita. Dalla direttiva (UE) 2020/2184 [1] sulla qualità delle acque destinate al consumo umano vengono stabiliti limiti restrittivi sulla quantità di arsenico, cromo, cloruri, clorati e cloriti presenti nelle acque destinate al consumo umano.

L'idea alla base della tesi è quella di proporre, sulla base di studi scientifici presenti in letteratura, un sistema per il trattamento dell'acqua per uso potabile di tipo elettrochimico per l'abbattimento di cromo ed arsenico utilizzando una tecnologia relativamente recente, chiamata elettrocoagulazione (EC).

Circa la rimozione di metalli pesanti, negli ultimi due decenni sono stati applicati processi di EC per eliminare questi inquinanti da acque reflue industriali e acque per uso potabile [2]. I metalli pesanti includono arsenico, rame, nichel, zinco, manganese, cromo, mercurio, cadmio, piombo, argento, ferro, boro, e molti altri, ma l'analisi qui proposta si limita ad analizzare la rimozione di cromo e arsenico. Molti studi mostrano [3,4] che il processo EC è stato testato con successo per rimuovere As e Cr trovati nelle acque del sottosuolo. L'efficienza di rimozione è relativamente alta e, spesso, si raggiungono valori prossimi al 99%. Questo indica che EC è un potente processo di trattamento per ioni di metalli pesanti difficili da rimuovere efficacemente con altri metodi tradizionali.

1.2 Inquinanti ed effetti sulla salute

1.2.1 Arsenico ed effetti sulla salute

L'arsenico è un elemento chimico con numero atomico 33, facente parte del gruppo 15. L'arsenico è un semimetallo che presenta diverse forme allotropiche, le principali sono: As grigio, metallico e stabile, e As giallo, non metallico [5]. Gli stati di ossidazione più comuni in cui si trova sono: -3, sotto forma di arseniuri, +3, sotto forma di arseniti, e +5, sotto forma di arseniati [6]. Gli ultimi due gruppi appena citati sono di maggior interesse in ambito di trattamento di acque [3,6].

In natura l'arsenico si trova comunemente nelle rocce della crosta terrestre e tende a disciogliersi in acqua [7]. Due sono i motivi che portano l'arricchimento di arsenico nelle acque di falda [8]: (I) Desorbimento dell'arsenico. Gli ambienti aerobici in condizioni alcaline inducono un desorbimento, favorito dai pH alti, dagli ossidi di arsenico presenti nei minerali. (II) Dissoluzione dell'arsenico. Le falde acquifere in condizioni fortemente riducenti favoriscono il rilascio di arsenico, comune nei sedimenti rocciosi, sotto forma di idrossidi o ossidi ferro-arsenico.

L'esposizione all'arsenico tramite cibo acqua e aria provoca numerosi problemi alla salute umana [9]. Tipicamente l'assunzione di arsenico consiste in piccole dosi protratte nel

tempo che provocano complicazioni mediche note come *Arsenicosi* [10]. Esposizioni piccole o moderate all'arsenico a causa dell'acqua potabile (10–300 $\mu\text{g}/\text{L}$) causano problemi come lesioni alla pelle, problemi circolatori, complicazioni neurologiche, diabete, complicazioni respiratorie, disfunzioni epatiche e renali, fino alla mortalità a causa di malattie croniche [11]. È stato studiato [12] come, nel 2012, circa 100 milioni di persone in tutto il mondo sono esposte a più di 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ di arsenico attraverso l'assunzione di acqua potabile.

Tipicamente, gli effetti si manifestano in step differenti e vanno da uno stadio preclinico, in cui i livelli di arsenico sono più alti di quelli medi, ma non si hanno effetti evidenti, a stadi clinici in cui si presentano i primi sintomi, tipicamente di natura dermatologica, fino a stadi avanzati, in cui i sintomi si manifestano sugli altri organi [13].

Infine, bisogna considerare un altro problema, di estrema importanza, che è la proprietà cancerogena dell'arsenico, ben studiata e documentata [14-16].

1.2.2 Cromo ed effetti sulla salute

Il cromo è un elemento chimico con numero atomico 24, facente parte del gruppo 6. Il cromo è un metallo che ha grande importanza a livello metabolico, in particolare il Cr(III) è considerato un micronutriente essenziale [17], mentre il Cr(VI) è considerato cancerogeno [18]. Gli stati di ossidazione più comuni in cui si trova sono: +2, +3 e +6. Gli ultimi due gruppi appena citati sono di maggior interesse in ambito di trattamento di acque [4].

Il cromo è tra i metalli più comuni presenti nella crosta terrestre e i suoi composti si trovano comunemente sotto forma di ossidi e solfuri. Il cromo nella forma Cr(III) si può trovare naturalmente in ambiente, mentre i Cr(VI) e Cr(0) vengono comunemente prodotti nelle industrie [19]. Il cromo, infatti, è uno dei principali rifiuti delle industrie tessili, galvanotecniche e metallurgiche. È stato visto come il cromo non solo influisca sulla salute degli umani, ma vada ad influenzare anche la vita marina e degli animali [20].

Il cromo e i suoi composti vengono assorbiti dal corpo principalmente per via orale, per contatto diretto, o per inalazione [21]. La maggior parte del cibo che viene ingerito contiene una piccola quantità di cromo che varia nel range 20 – 500 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ [21], inoltre, anche l'acqua potabile presenta piccole concentrazioni di questa sostanza.

L'esposizione a concentrazioni elevate di cromo provoca un danno alla salute, a causa delle proprietà tossiche, genotossiche e cancerogene della sostanza. Bisogna, inoltre, tenere in considerazione che, mentre il Cr(III) può essere rimosso dal corpo attraverso le urine, il Cr(VI) tende a rimanere ed accumularsi [22].

È stato mostrato in uno studio condotto su minatori di oro in Ontario [23] come l'assunzione di cromo abbia un importante impatto sulla probabilità di incorrere in tumori allo stomaco.

1.3 Trattamenti delle acque

1.3.1 Trattamenti per l'arsenico

Negli ultimi anni ci sono stati molti studi sulle tecnologie utilizzabili per la rimozione di arsenico. Attualmente i metodi più utilizzati sono lo scambio ionico, i processi di membrana, l'adsorbimento e la precipitazione chimica [24]. Esistono anche altri metodi, più recentemente

studiati, come la fitodepurazione, la depurazione fitobiale o i processi di elettrocoagulazione [25].

L'adsorbimento ha una buona efficienza di rimozione, è economica e non richiede l'uso di sostanze chimiche aggiunte. Tipicamente questa tecnologia è utilizzata da paesi in via di sviluppo che non hanno una fornitura consistente di energia elettrica [26]. Le efficienze di rimozione di arsenico raggiungono circa il 95% grazie alle forze di VdW e quelle elettrostatiche che si instaurano tra l'adsorbato e l'adsorbente [27]. Esempi di adsorbenti utilizzati efficacemente sono il ferro zerovalente [28] e i carboni attivi [29]. Lo svantaggio di questa tecnologia è la necessità di sostituire la specie adsorbente con l'utilizzo, la perdita di efficienza col tempo di utilizzo dell'adsorbente e la necessità di rigenerazione [25].

Lo scambio ionico è una tecnologia utilizzata per la rimozione di diversi contaminanti, tra cui l'arsenico. Gli ioni trattenuti elettrostaticamente sulla fase solida vengono scambiati con ioni di carica simile presenti in soluzione. I materiali solidi più usati per quest'applicazione sono delle resine, ovvero dei polimeri ad alta porosità e ricchi di gruppi funzionali, attraverso cui l'acqua può passare. I principali svantaggi sono le basse efficienze di rimozione dell'As(III) e il suo costo elevato [25].

La precipitazione chimica è una tecnica che sfrutta reagenti come sali di ferro, solfuri, sali di calcio o magnesio per la rimozione di inquinanti metallici. I reagenti convertono gli inquinanti presenti nelle acque in composti che tendono a precipitare facilmente. Il processo è molto semplice, tuttavia presenta dei costi elevati e presenta efficienze fino al 95% [25].

Le tecnologie di membrana sono tra le tecnologie più efficienti e sfruttano l'uso di materiali porosi. Tra le tecnologie più studiate vi sono la microfiltrazione, la nanofiltrazione, l'ultrafiltrazione e l'osmosi inversa. Tra i vantaggi vi è il ridotto consumo energetico e l'efficienza elevata, fino al 96%. Mentre lo svantaggio maggiore è l'elevato costo delle membrane [25].

1.3.2 Trattamenti per il cromo

I principali metodi per la rimozione di cromo esavalente sono le stesse di quelle che sono state viste per l'arsenico [19], dunque, valgono le considerazioni già fatte in precedenza.

Nel caso del cromo i materiali più usati per l'adsorbimento sono i carboni attivi. Sono stati studiati anche dei biosorbenti derivati da scarti agricoli che presentano buone efficienze a basso costo [30].

Le membrane maggiormente utilizzate per le applicazioni sono membrane polimeriche e membrane inorganiche [19]. Esistono anche membrane liquide capaci di garantire buone selettività [31].

1.4 Elettrocoagulazione – generalità

L'elettrocoagulazione (EC) è un processo che usa una cella elettrochimica per il trattamento di acqua inquinata. Viene utilizzato un *anodo sacrificale*, tipicamente di alluminio o ferro, che viene corroso in maniera da rilasciare ioni in soluzione. Questi ioni tendono a formare degli idrossidi che precipitano facilmente e che fungono da specie adsorbente o che destabilizzano le sospensioni colloidali presenti in acqua.

Questa tecnologia era molto promettente nel Novecento. Il primo brevetto fu proposto nel 1889 in Inghilterra e molti impianti furono commissionati in quel periodo [32, 33]. Tuttavia, tutti questi furono decommissionati negli anni Trenta a causa dei costi operativi onerosi [33]. Dagli anni Settanta in poi vi sono stati numerosi studi su questa tecnologia [34], ciò nonostante poche sono state le applicazioni industriali e solamente di recente si sta spingendo affinché questa tecnologia possa essere utilizzata efficacemente, anche alla luce dei nuovi studi scientifici.

È stato visto [35], inoltre, come l'accoppiamento di questa tecnologia con altre che generano energia da fonti rinnovabili (pannelli solari) possa avvenire efficacemente, aprendo spiragli a possibili studi futuri per garantire una maggiore sostenibilità del processo.

1.5 I dati dell'acqua utilizzata nella tesi

Per l'elettrocoagulazione sono stati usati i parametri di riferimento della **Tabella 1.1** come valori iniziali di inquinante da rimuovere, mentre i parametri in **Tabella 1.2** e **Tabella 1.3**, fanno riferimenti ad altri parametri utili per la valutazione di fattibilità tecnologica.

Tabella 1.1 Valori degli inquinanti nelle acque da trattare e risultati attesi

| Parametro | U.M | Valore Iniziale | Limiti | |
|---------------|------|-----------------|-------------------------------|------------------|
| | | | Normativi (d.Lgs. 31/2001) | Risultati Attesi |
| Arsenico (As) | µg/l | 20 | 10 | ≤ 5 |
| Cromo VI | µg/l | 15 | 10 | ≤ 5 |

Tabella 1.2 Parametri utili dell'acqua da trattare

| Parametro | U.M. | Range Punto Installazione |
|---------------|------------------------|---------------------------|
| Conducibilità | µS/cm | 90-190 |
| Alcalinità | mg/l CaCO ₃ | 65 -72 |
| Torbidità | NTU | 0 - 1 |
| pH | | 7.3-8.2 |

Tabella 1.3 Vincoli per l'impianto

| Vincolo | Valore |
|---------------------------|---------------|
| Portata | 0.5 L/s |
| Potenza elettrica massima | 2 kW |
| Voltaggio massimo | 24 V |
| Sali aggiunti | NO |
| Ricircolo | NO |

1.6 Struttura della tesi

L'elettrocoagulazione è un processo complesso, caratterizzato da più fenomeni che avvengono contemporaneamente, come può essere visto dal diagramma di Venn (**Figura 1.1**). La prima parte della tesi, corrispondente al *Paragrafo 2*, è una review dei fondamenti teorici dell'EC. La seconda parte, corrispondente ai *Paragrafi 3 e 4*, è più applicativa e vengono mostrate nel dettaglio due possibili applicazioni per l'acqua di fonte, con le proprietà descritte nelle **Tabelle 1.1 e 1.2**. Infine, la terza parte, più breve e corrispondente al *Paragrafo 5*, mostra un esempio applicativo per il trattamento di acque industriali, al fine di mostrare la flessibilità della tecnologia e le differenze tecnologiche da adottare nel caso varino i parametri operativi.

La teoria dell'EC è stata analizzata tramite degli approfondimenti sui tre aspetti rappresentati in **Figura 1.1**, tenendo sempre conto, tuttavia, della natura dell'acqua da trattare. Il primo argomento analizzato è la parte elettrochimica, di fondamentale importanza per descrivere la quantità di agente coagulante generata nell'unità di tempo e il consumo energetico del processo. Il secondo argomento analizzato è la coagulazione/flocculazione e, poiché l'acqua da trattare presenta una torbidità minima, ci si è concentrati unicamente sulla flocculazione degli idrossidi formati nel processo, capaci di rimuovere i metalli inquinanti. Il terzo argomento si riferisce alla separazione dei fanghi prodotti. Anche in questo caso, a causa della natura dell'acqua da trattare che non presenta quantità apprezzabili di materiale organico, la quantità di fango generata che ci si aspetta è bassa, dunque la flottazione non avrebbe alcun effetto di separazione degli inquinanti e si è preferito procedere con l'analisi di possibili altri metodi. Tale aspetto ha consentito, inoltre, di non concentrarsi sulla produzione di bolle, in quanto risulta di particolare importanza solo nel caso in cui la flottazione sia coinvolta. Dopo l'approfondimento sulla teoria dei tre aspetti sopra descritti, sono stati presi in considerazione diversi risultati sperimentali per mostrare l'attinenza con la teoria. Inoltre è stato fatto un approfondimento sul comportamento dei due inquinanti di interesse (arsenico e cromo) in acqua e in presenza di altre sostanze, per valutare le condizioni ottimali in cui è possibile operare l'EC. Infine sono stati approfonditi due aspetti di interesse pratico, ovvero la necessità di ossidare il Fe(II) nel caso di utilizzo di elettrodi di ferro e il problema della passivazione.

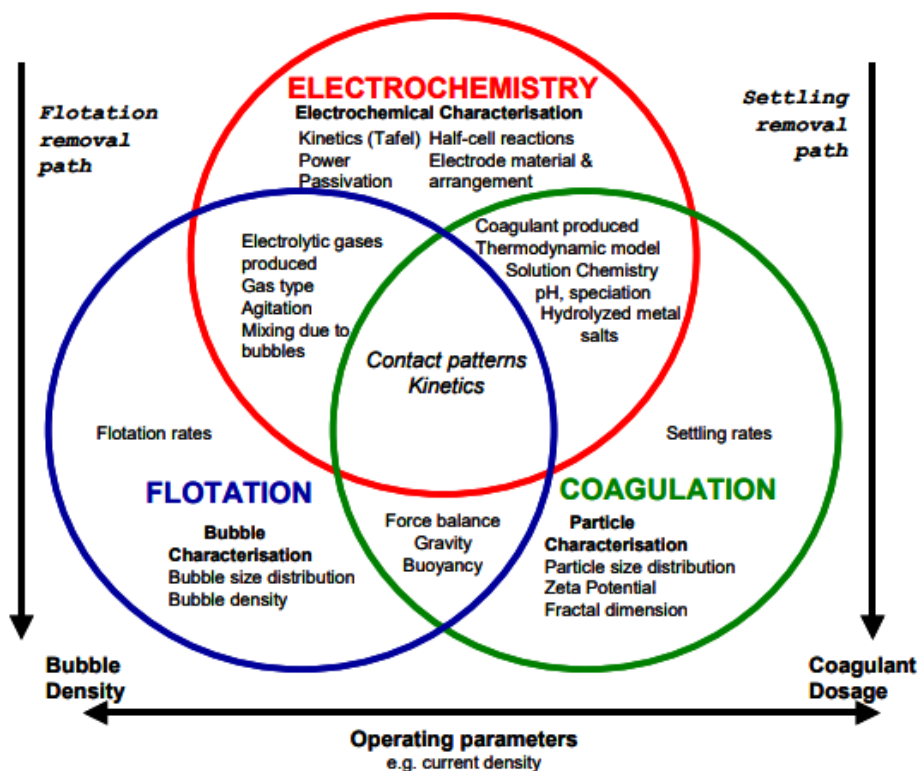


Figura 1.1 Diagramma di Venn con la rappresentazione dei legami tra le basi teoriche e i parametri operativi, da [36]

La seconda parte vede la proposta di un impianto pilota per il trattamento di 0.5 L/s di acqua di fonte. Le acque da trattare sono prese in due pozzi differenti, ma presentano proprietà fisico-chimiche simili e la differenza principale è nella natura degli inquinanti. Sebbene le acque rientrino nei standard per le acque potabili, dai rilevamenti si è riscontrato, in alcuni periodi, una concentrazione superiore ai limiti di Arsenico, in un pozzo, o di cromo, nell'altro. Per il dimensionamento, dunque, si è dovuto tener conto della purezza dell'acqua, della sua bassa conducibilità e della bassa concentrazione di inquinanti. Per questo motivo si è optato per dividere l'impianto di EC in tre strutture differenti e in ognuna di esse avviene uno dei tre fenomeni sopra descritti. Nel *paragrafo 3* vengono motivate le scelte di design fatte e vengono descritti i principali modelli utilizzati per il dimensionamento delle singole strutture. In particolare, nel caso della parte reattiva si è proceduto con uno scale up diretto di reattori proposti in letteratura, qualora fosse possibile, ed è spiegato il procedimento adottato nello scale up. Nel *paragrafo 4* sono mostrati i reattori utilizzati in diversi casi studio per la rimozione di cromo o arsenico e sono stati dimensionate diverse strutture utilizzabili nel processo di EC. Alla fine del paragrafo sono state selezionate le due configurazioni che potessero garantire ottime rimozioni, buona flessibilità, buone possibilità di controllo e bassi costi operativi.

La terza parte vede la proposta di una configurazione per il trattamento di percolato proveniente da un digestore anaerobico. In questo paragrafo è stata analizzata solo la parte reattiva, al fine di mostrare la differenza di configurazioni necessarie nel caso in cui il quantitativo e la natura degli inquinanti siano diversi.

2. Elettrocoagulazione

L'EC è stata da tempo studiata per la rimozione di metalli pesanti, composti organici e altri composti chimici come nitrati, ammoniaca, materiale organico e inquinanti metallici. Il processo consiste nell'utilizzo di corrente per promuovere l'ossidazione di un anodo sacrificale metallico, tipicamente in ferro o alluminio, per produrre *in situ* ioni carichi positivamente. Tali ioni hanno la duplice funzione di neutralizzare le forze repulsive che mantengono le particelle sospese e di attrarre particelle caricate negativamente per formare aggregati che precipitano facilmente [2, 37-41].

L'EC è molto complessa e coinvolge numerosi meccanismi, è possibile tuttavia semplificare il processo in sette step successivi [2]:

1. Ossidazione dell'anodo sacrificale;
2. Riduzione delle molecole di acqua al catodo per formare ioni idrossido;
3. Migrazione degli ioni verso l'elettrodo di carica opposta. Il movimento consente la destabilizzazione degli inquinanti e delle particelle colloidali;
4. Interazione tra i cationi metallici e gli ioni idrossido per formare idrossidi metallici. Tali specie hanno buone proprietà di adsorbimento e tendono ad agglomerarsi;
5. Adsorbimento degli inquinanti sugli agglomerati;
6. Possibili reazioni redox che convertono gli inquinanti in specie meno tossiche;
7. Rimozione degli agglomerati per precipitazione o per galleggiamento favorito dalle bolle generate al catodo.

I sette step descritti vengono rappresentati graficamente nella **Figura 2.1**, in cui si mostra la complessità del processo e la coesistenza di molteplici fenomeni nell'EC.

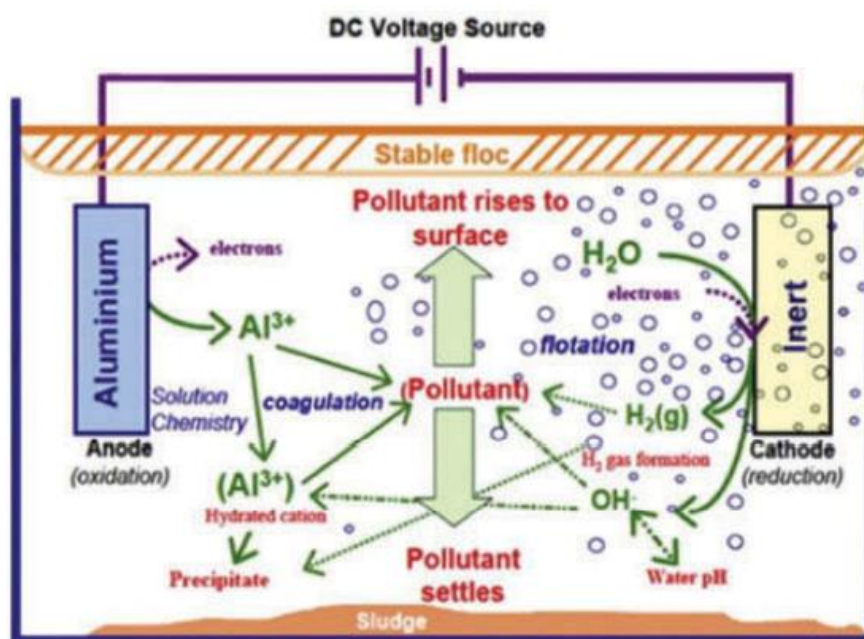


Figura 2.1 Schematizzazione dei vari fenomeni coinvolti nell'EC da [36]

2.1 Fondamenti teorici

L'elettrocoagulazione nasce dall'unione di più scienze. Sono coinvolte, come si può vedere nel diagramma di Venn di **Figura 1.1**, l'elettrochimica, la coagulazione e la flottazione [37]. Di seguito è proposta una breve panoramica sui tre aspetti citati.

2.1.1 Elettrochimica

2.1.1.1 Termodinamica Elettrochimica

Come citato in precedenza, i reattori di EC sono delle celle elettrochimiche e, affinché venga rilasciato l'agente coagulante, è necessario applicare una differenza di potenziale tra anodo e catodo. In base al materiale utilizzato come elettrodo le reazioni chimiche che avvengono nel reattore saranno differenti. In genere i materiali più usati sono il ferro e l'alluminio [2].

È possibile calcolare la quantità di coagulante che viene rilasciato utilizzando la legge di Faraday:

$$m = \phi \frac{It}{nF} M \quad (2.1)$$

Dove ϕ è la *resa faradica* (ϕ), I la corrente, t il tempo, n la valenza e M la massa molecolare del metallo. Il parametro ϕ è utilizzato per distinguere il caso ideale dalle misure condotte in laboratorio. Quando avvengono più reazioni parallele il valore di ϕ è inferiore dell'unità, ma può essere anche maggiore di 1 nel caso avvengano fenomeni di ossidazione chimica [42].

Per valutare il potenziale di equilibrio della generica semireazione è possibile usare l'equazione di Nernst. Si assume idealità ($\gamma_i=1$) e dunque le concentrazioni (c_i) possono essere usate al posto delle attività [36]:

$$E = -\frac{\Delta G^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \sum \nu_i \ln c_i \quad (2.2)$$

Dove n è il numero di elettroni scambiati, F è la costante di Faraday, T è la temperatura e ν_i è il coefficiente stechiometrico della generica specie che compare nella reazione.

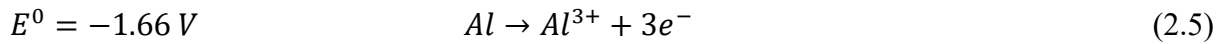
Con la (2.2) è possibile determinare il potenziale anodico (E_a) e catodico (E_c), dunque il ΔE termodinamico, mentre il potenziale richiesto effettivamente dal reattore deve tenere conto anche del potenziale della soluzione (E_{sol}) e dalle varie sovratensioni [36]. Si distinguono le sovratensioni di attivazione (η_a), necessarie affinché le reazioni chimiche abbiano luogo, le sovratensioni di concentrazione (η_c), dovute ai fenomeni di diffusione delle specie nel *doppio strato* [5] e le sovratensioni di passivazione (η_p), dovute alla formazione del film d'ossido durante l'avanzamento delle reazioni elettrochimiche. E_{sol} dipende a sua volta dalla conducibilità della soluzione (σ), dalla distanza degli elettrodi (d) e dalla densità di corrente (i). Si ha dunque [42]:

$$E_{cell} = \Delta E + \eta_{a,a} + \eta_{c,a} + \eta_{p,a} + |\eta_{a,c}| + |\eta_{c,c}| + |\eta_{p,c}| + E_{sol} \quad (2.3)$$

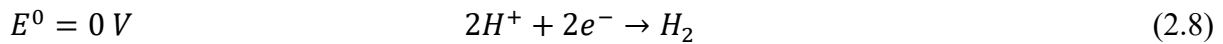
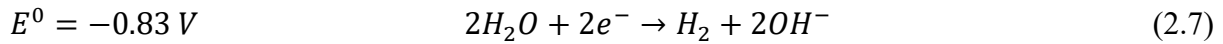
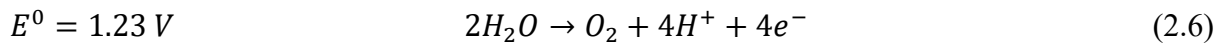
$$E_{sol} = \frac{d}{\sigma} i \quad (2.4)$$

Dove i pedici c e a indicano le sovratensioni catodiche e anodiche, rispettivamente.

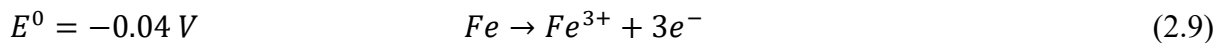
Di particolare interesse sono le reazioni dell'alluminio e del ferro. L'alluminio reagisce all'anodo ossidandosi seguendo la reazione [43]:



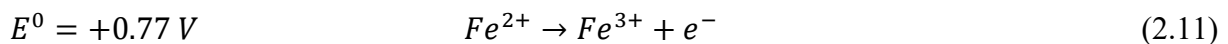
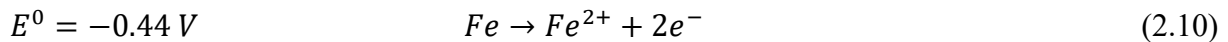
Se i potenziali in gioco sono elevati è possibile che all'anodo e al catodo si sviluppino le seguenti reazioni [43]:



Il ferro reagisce all'anodo ossidandosi seguendo due step reattivi diversi, in base al potenziale applicato. Il primo vede l'ossidazione diretta del ferro in ione ferrico [44]:



Il secondo vede l'ossidazione del ferro in ione ferroso e successiva ossidazione in ione ferrico [45]:



Inoltre, lo ione ferrico si può formare se in presenza di ossigeno disciolto secondo le seguenti relazioni [44]:



Anche per il ferro valgono le (2.6)-(2.8).

2.1.1.2 Cinetica Elettrochimica

Per valutare nel dettaglio le performance di un reattore è importante conoscere la cinetica delle reazioni coinvolte. Le reazioni elettrochimiche che avvengono in soluzione si sviluppano nel *doppio strato* che verrà descritto successivamente. Le specie chimiche devono diffondere dal bulk fino alla superficie dell'elettrodo per far avvenire la reazione e consentire il trasferimento degli elettroni [5]. La cinetica di reazione, quindi, dipenderà anche dai fenomeni di *mass transfer* e *charge transfer*.

L'equazione di Butler-Volmer (B-V) descrive il *charge transfer*, ovvero mette in relazione la densità di corrente che passa agli elettrodi con la sovratensione (η). Considerando un elettrodo, se η è negativo si ha una *corrente catodica* netta (i_c), ovvero si ha passaggio di elettroni dall'elettrodo in soluzione, viceversa se η è positivo si ha una *corrente anodica* netta (i_a), con conseguente passaggio di elettroni dalla soluzione all'elettrodo. La B-V è data da [46]:

$$i_c = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{-\beta nF\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\beta)nF\eta}{RT}\right) \right\} \quad (2.14)$$

$$i_a = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{(1-\beta)nF\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c nF\eta}{RT}\right) \right\} \quad (2.15)$$

$$\eta = E - E^0 \quad (2.16)$$

Dove i_0 è chiamata corrente di scambio e $\beta \in [0,1]$. Bisogna ricordare che le (2.14) e (2.15) descrivono la cinetica di una singola reazione cui i processi diffusivi vengono trascurati. Ad

alte sovratensioni ($\eta \gg RT/\beta F$) il termine che descrive la reazione catodica tende a zero e si ha l'equazione di Tafel [46]:

$$\eta = \frac{RT}{\beta F} \ln i_0 + \frac{RT}{\beta F} \log i \quad (2.17)$$

$$\eta = a + b \log i \quad (2.18)$$

Dove a e b sono due costanti e $b = 2.303 RT/\beta F$. A 298 K, ponendo $\beta \approx 0.5$ si ha $b \approx 0.116$ [46]. A basse sovratensioni, invece, si ha:

$$i = i_0 \frac{\eta F}{RT} \quad (2.19)$$

A causa dei fenomeni di mass transfer il valore della corrente non aumenta indefinitamente con il sovrapotenziale, ma si raggiungerà un *plateau*. Il valore della densità di corrente in queste condizioni è chiamato densità di corrente limitante i_L . Il valore di i_L può essere usando diverse equazioni proposte in letteratura [47]

La velocità di una reazione caratterizzata da una corrente I è definita utilizzando un'equazione derivata dalla legge di Faraday (2.1) [42]:

$$r = \frac{1}{s} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{nSF} \frac{dq}{dt} = \frac{I}{ZF} \quad (2.20)$$

Un potente strumento per la determinazione dell'interazione potenziale-corrente è la *curva di polarizzazione*. Un esempio è dato dalla **Figura 2.2**, tale curva è costruita utilizzando una *cella a tre elettrodi* e viene studiata l'ossidazione dell'alluminio. E' possibile distinguere tre regioni:

1. *Charge transfer* controllante. Qui la pendenza è elevata ed è possibile usare la relazione (2.19) per determinare la corrente di scambio. Nel caso non sia presente la regione di passivazione è possibile usare anche le (2.17), (2.18).
2. *Anodic passivation* controllante. Qui la pendenza diminuisce drasticamente. Si forma un film d'ossido attorno all'elettrodo che agisce come barriera per la corrosione dell'anodo [48].
3. *Pitting corrosion*. La presenza di Cl^- o altri anioni come S^- favorisce il fenomeno del *pitting*, in cui parte del film d'ossido viene fessurato, consentendo l'ossidazione del metallo sottostante aumentando così la pendenza della curva [48].
4. *Mass transfer* controllante. Ad alte sovratensioni il trasporto degli ioni fino alla superficie dell'elettrodo diventa lo step controllante. Nella curva di polarizzazione si forma un secondo *plateau*.

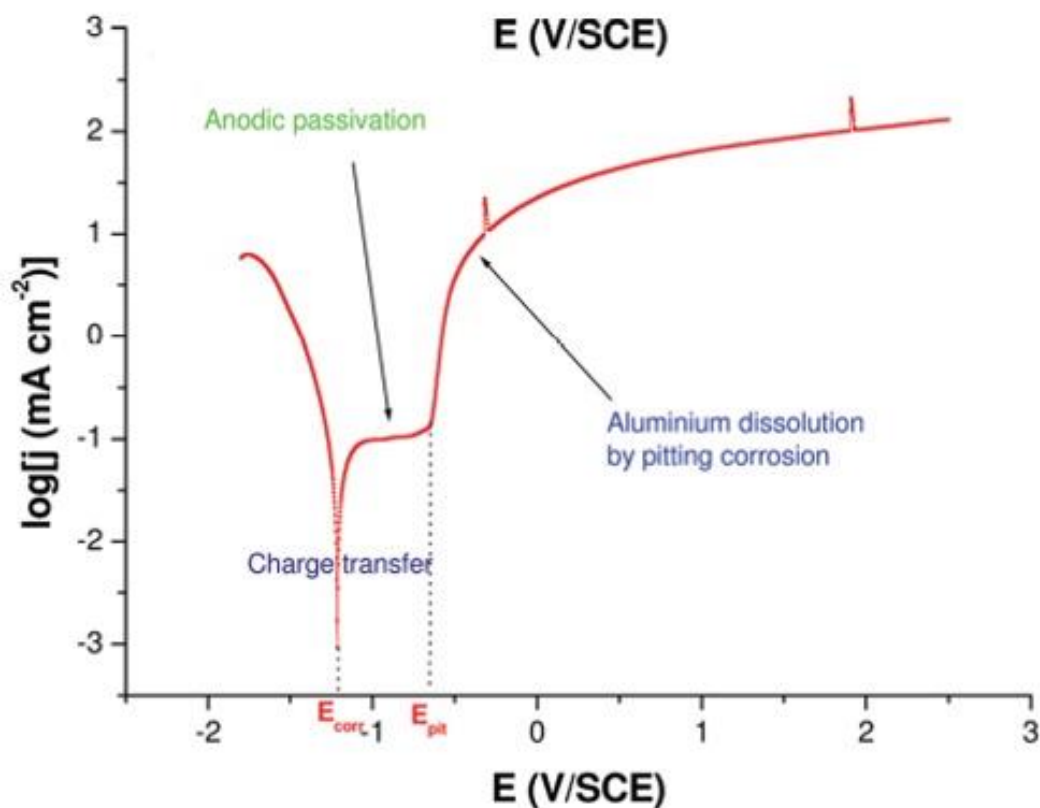


Figura 2.2 Curva di polarizzabilità dell'alluminio in acqua deionizzata con NaCl 0.1 M, $pH = 9$, $T = 25^{\circ}C$. Da [49] con il permesso della American Chemical Society.

2.1.2 Coagulazione/Flocculazione

Il processo di Coagulazione/Flocculazione è un importante step per la rimozione degli inquinanti. La specie disciolta dall'anodo sacrificale ha sia il ruolo di destabilizzare eventuali sospensioni colloidali, riducendo le forze attrattive e consentendo l'aggregazione, sia il ruolo di formare idrossidi che, precipitando, fungono da centri di adsorbimento per gli inquinanti.

Quando si parla di sospensioni colloidali, si parla di sospensioni costituite da particelle con una dimensione caratteristica di $1\text{ nm} - 10\text{ }\mu\text{m}$ [50]. La superficie di tali particelle presenta una carica, positiva o negativa, dovuta alla ionizzazione di gruppi superficiali, all'adsorbimento di ioni, alla dissoluzione preferenziale e ad altri fenomeni [50]. Poiché molte particelle presentano gruppi superficiali, la carica superficiale dipende dal pH della soluzione. Quando una carica si forma su una superficie, gli ioni di carica opposti sono attratti dalla superficie. Questa separazione di carica porta alla formazione del *doppio strato elettrico* [50] rappresentato in **Figura 2.3**, dove si può osservare la presenza di due regioni: lo *Stern layer* e il *Gouy-Chapman layer*. Nella prima regione le molecole d'acqua sono ordinatamente posizionate e sono presenti solo gli ioni adsorbiti alla superficie. Nella seconda regione, delimitata dall'*Outer Helmondz Plane*, gli ioni possono muoversi per diffusione [50].

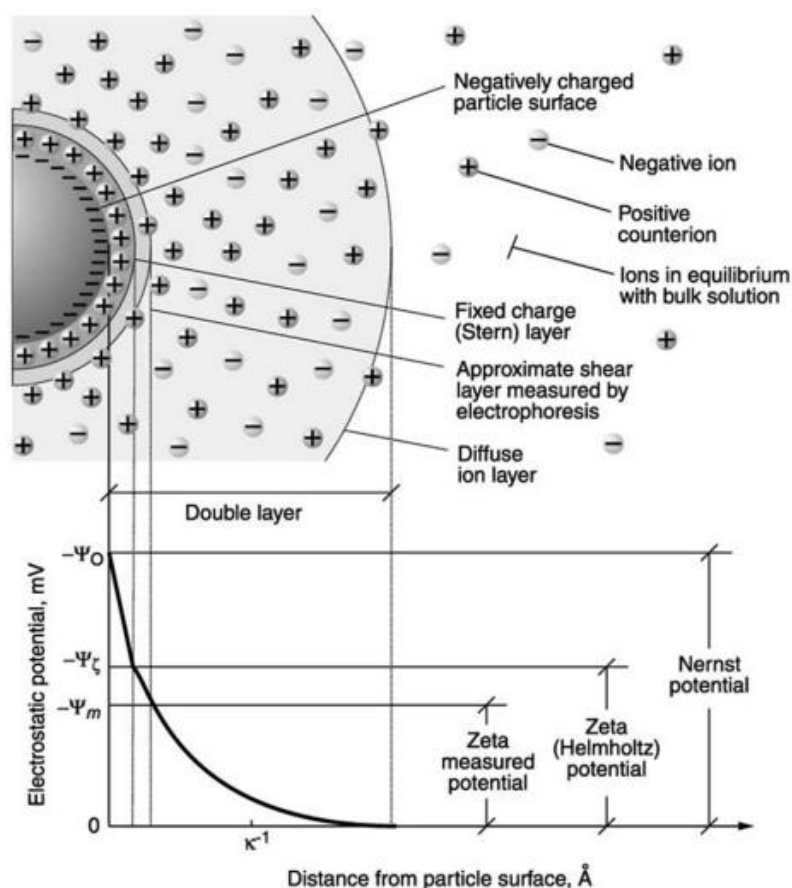


Figura 2.3 Rappresentazione del doppio strato elettrico. Da [51] con il permesso di John Wiley and Sons

Tra le particelle si instaurano principalmente due tipi di forze, una attrattiva, dovuta alle forze di Van Der Waals, e una repulsiva, dovuta al doppio strato elettrico. Una sospensione è *stabile* se prevalgono le prime e *instabile* se prevalgono le seconde. Ai fini dell'elettrocoagulazione è necessario, per garantire la separazione, che la sospensione sia instabile [50].

Nel processo di elettrocoagulazione si favorisce la destabilizzazione mediante la formazione di idrossidi di ferro o alluminio che flocculano e polimerizzano e formano dei siti dove le particelle colloidali si adsorbono. Per questo motivo assicurare un buon miscelamento è necessario affinché le collisioni tra le specie chimiche siano frequenti [50].

2.1.2.1 Polimerizzazione delle specie metalliche

Per le acque con poca concentrazione di inquinanti lo step di coagulazione/flocculazione ha lo scopo di fornire siti attivi per l'adsorbimento degli inquinanti. Un importante parametro è la dimensione dei fiocchi, non solo per garantire elevate efficienze di rimozione, ma anche per consentire la separazione dei fanghi formati dall'acqua trattata durante la sedimentazione.

La flocculazione prevede tre diversi step: un primo step è quello dell'aggiunta del coagulante, il secondo prevede un'agitazione intensa per breve tempo (circa un minuto) e il terzo è caratterizzato da un'agitazione più gentile per lunghi periodi (circa dieci minuti) [52].

La crescita iniziale dei fiocchi dipende dall'energia dissipata e, quando i fiocchi sono di dimensioni maggiori, la crescita dipende anche dallo sforzo di taglio generato dalla miscelazione. Questa differenza può essere spiegata dal fatto che la crescita dei fiocchi dipende dalla frequenza d'impatto, tuttavia, elevati sforzi di taglio possono indurre la rottura dei fiocchi di grandi dimensioni [52].

Il processo di flocculazione può essere descritto da una curva simile a quella rappresentata in **Figura 2.4**, in cui il *flocculation index* è un parametro legato alla dimensione dei fiocchi. Nella **Figura 2.4** è possibile distinguere una prima regione, chiamata *rapid growth region*, in cui la crescita dei fiocchi è rapida e una regione in cui la dimensione dei fiocchi rimane costante, chiamata *steady reagon* [53]. La regione in cui la dimensione dei fiocchi crolla è rappresentativa dell'istante aumento del grado di miscelazione, in cui si è passato da 50 a 400 rpm per un tempo corrispondente a 10, 30, 60 o 300 secondi, con conseguente miscelamento a 50 rpm. Il crollo della dimensione dei fiocchi può essere spiegato dalla rottura dei fiocchi di grandi dimensioni.

Da una curva di flocculazione è possibile ricavare la *velocità di crescita* (V_c) dei fiocchi a partire dalla lunghezza dei fiocchi alla fine della prima regione (L_g) e dal tempo necessario per raggiungere lo stazionario (t_g) [53]:

$$V_c = L_g/t_g \quad (2.21)$$

Si definisce anche la lunghezza dei fiocchi allo stazionario (L_s).

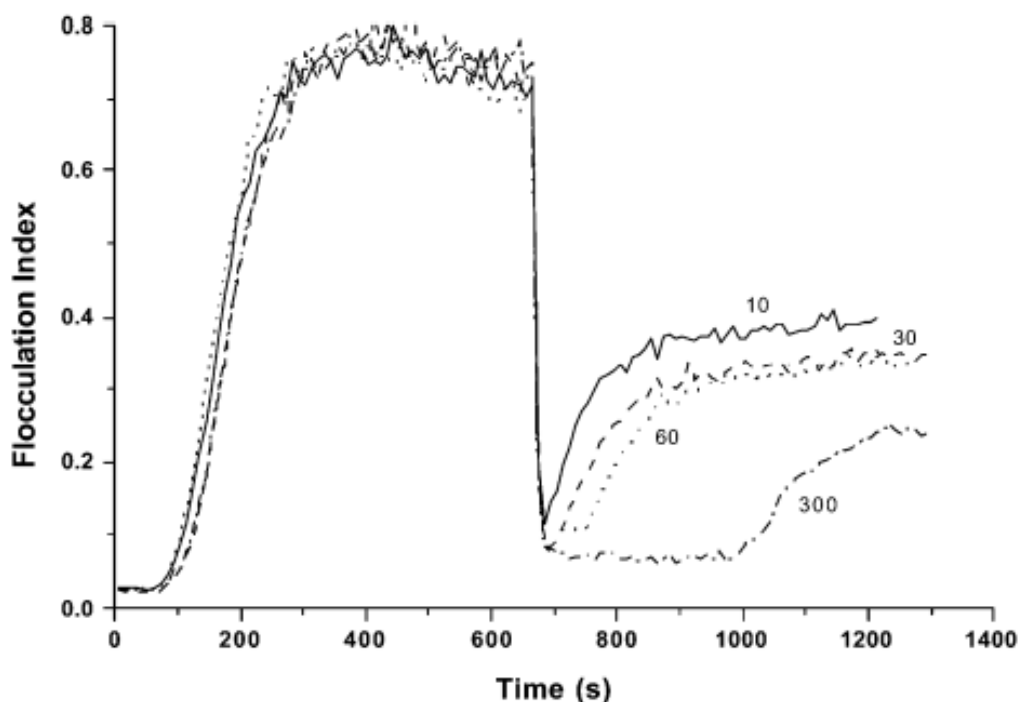


Figura 2.4 Dimensione dei fiocchi di caolino generati dall'aggiunta di Alum con miscelazione a 50 rpm. Dopo 10 minuti la miscelazione raggiunge istantaneamente 400 rpm per un tempo variabile, mostrando l'effetto che questa può avere verso la dimensione dei fiocchi. Da [52] con il permesso di Elsevier

2.1.2.2 Coagulazione/flocculazione con Alluminio

In base al pH e alla temperatura, in soluzione possono essere presenti in soluzione diversi tipi di specie monomeriche [42]. L'idrolisi dei composti di alluminio avviene a pH maggiori di 3 con le seguenti relazioni:



In **Figura 2.5** è rappresentata la frazione di specie presenti in soluzione in funzione del pH in condizioni di temperatura pari a 25 °C e con una concentrazione totale di cationi alluminio 5 μM. Dalla figura si evince come $Al(OH)_3$ sia la specie predominante nel nostro tipo di operazioni. Tuttavia, bisogna ricordare che il processo di EC genera ioni OH^- , rendendo la soluzione in uscita dal processo più basica di quella in entrata. Ciò significa che si avrà una generazione non trascurabile di ioni $Al(OH)_4^-$ che sono più solubili in acqua, come si vede dalla **Figura 2.5**, e che partecipano più difficilmente allo step di flocculazione/precipitazione.

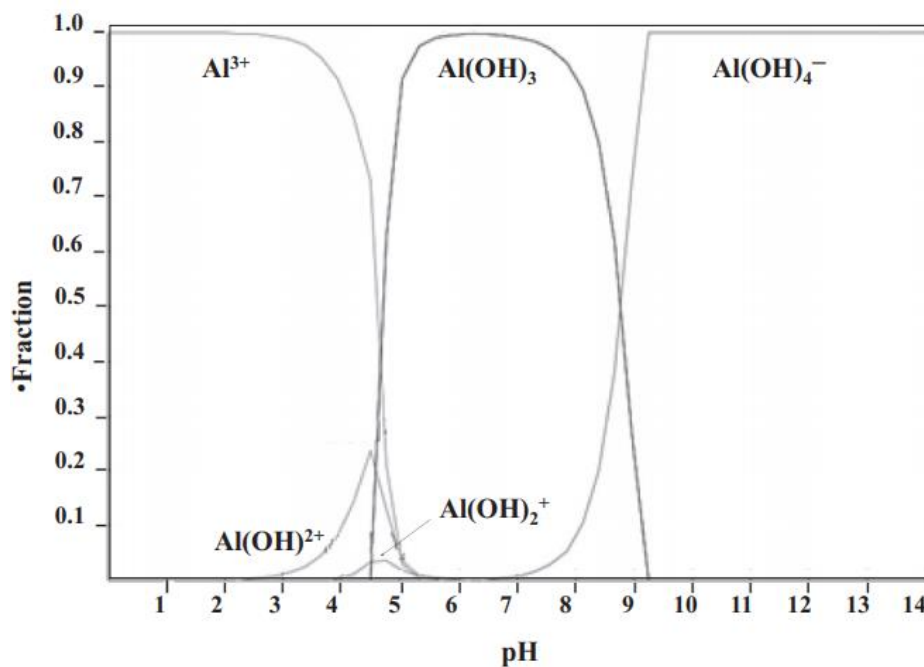


Figura 2.5 Diagramma Frazione-pH per l'alluminio con $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $C = 5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$. Da [43] con il permesso di Elsevier

In **Figura 2.6** è rappresentata la solubilità dell'idrossido di alluminio $Al(OH)_3$. Il *Solubility boundary* rappresenta l'equilibrio termodinamico tra le varie specie di alluminio in soluzione a diversi pH. La solubilità minima si ha a pH circa pari a 6.3, tuttavia si hanno buone solubilità anche nei range di applicazione, ovvero in pH compresi tra 7 e 8.5.

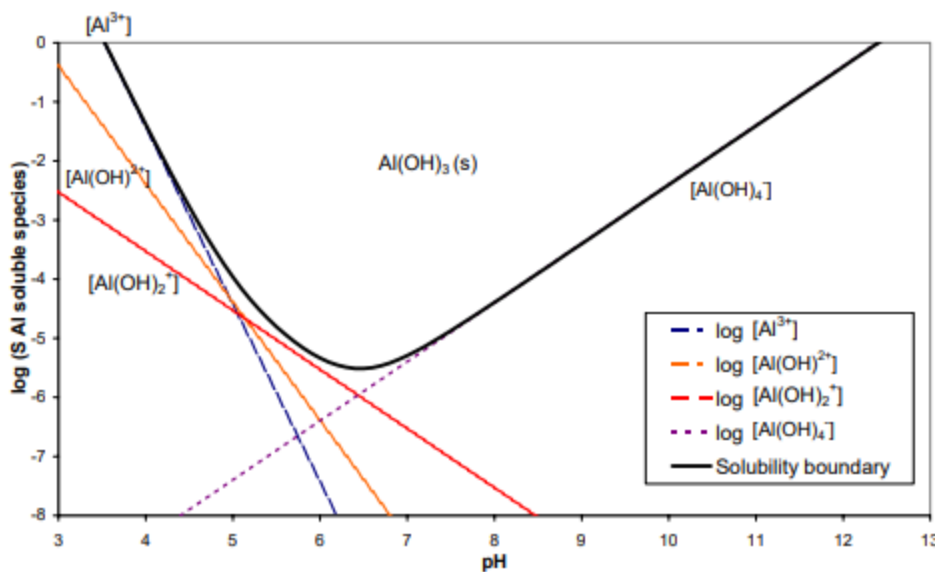


Figura 2.6 Diagramma di solubilità $Al(OH)_3$. Da [54]

Dunque, sembrerebbe come un pH prossimo alla neutralità sia favorevole per l'elettrocoagulazione fatta utilizzando l'alluminio. Questa affermazione è confermata da diversi dati sperimentali nel trattamento di arsenico. In questo caso bisogna, tuttavia, considerare anche le specie di arsenico formate in acqua [54-57].

Infine, la **Figura 2.7** mostra il diagramma di Pourbaix dell'alluminio, ovvero un diagramma termodinamico Potenziale-pH che mostra le diverse regioni di stabilità in diversi ambienti acquosi. Nel caso rappresentato la concentrazione di alluminio è di $10^{-6}M$. Maggiore è la concentrazione di alluminio in soluzione più grande è l'area relativa alla passivazione, rendendo più difficile la produzione di altro coagulante.

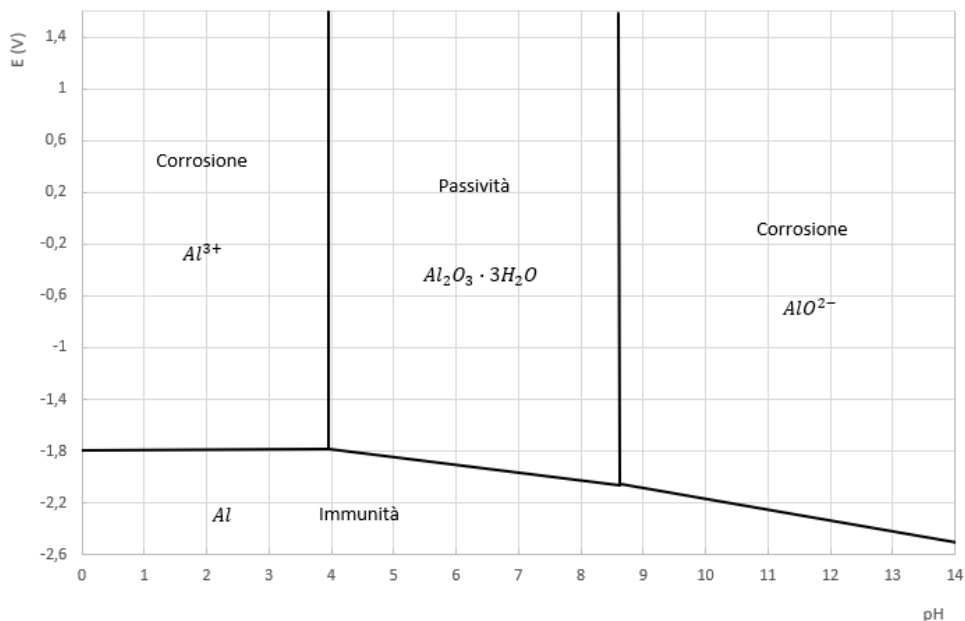


Figura 2.7 Pourbaix con concentrazione iniziale di Al^{3+} di $10^{-6}M$. Modificato da [58]

2.1.2.3 Coagulazione/flocculazione con Ferro

In base al pH e alla temperatura, in soluzione possono essere presenti diversi tipi di specie. Quelle maggiormente presenti in soluzione vengono generate nei seguenti modi [43]:



In **Figura 2.8** sono rappresentate la frazione di specie presenti in soluzione in funzione del pH in condizioni di temperatura pari a 25°C e, rispettivamente, con una concentrazione totale di cationi ferrosi e ferrici di 5 μM. Dalle figure si evince come, nel caso di Fe(III), la formazione di $Fe(OH)_3$ sia favorita per i pH in cui avviene l'EC, mentre, nel caso di Fe(II), la produzione di $Fe(OH)_2$ avviene a pH ben più alti. L'aumento del pH nel processo favorisce la produzione di $Fe(OH)^+$ che potrà essere usato efficacemente per la precipitazione degli ioni negativi di arsenico che si generano in quella fascia di pH. È evidente, inoltre, come la produzione di ioni ferrici sia più efficace per la produzione di idrossidi, ciò spiegherebbe perché l'utilizzo di aria nel processo EC renda più efficace il processo, grazie alle (2.12), (2.13) e anche grazie ad un miglioramento nel fenomeno di trasporto di massa.

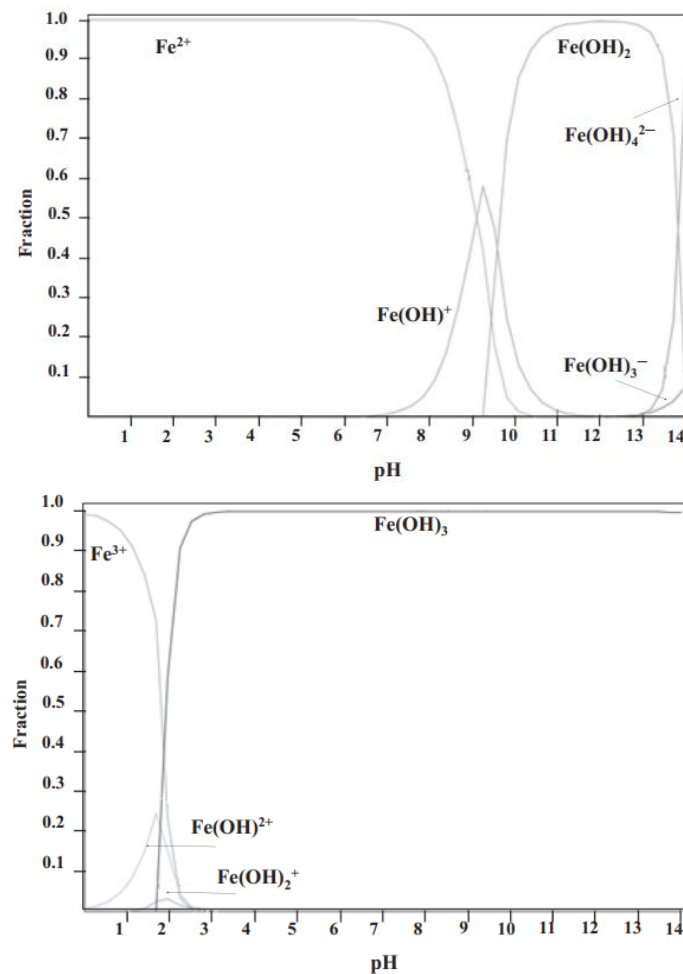


Figura 2.8 Diagramma frazione-pH del Fe(II) e del Fe(III) con $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $C = 5 \cdot 10^{-6}\text{ M}$. Da [43] con il permesso di Elsevier

La **Figura 2.9** rappresenta la solubilità del $FeOH_2$, mentre la **Figura 2.10** rappresenta la solubilità della 2-line ferrihydrite, con formula $Fe(OH)_3$. Anche qui la curva rappresenta il *Solubility boundary*. Si noti come, per raggiungere concentrazioni in uscita di ferro dell'ordine di 0.1 mg/L , sia necessario che buona parte del Fe(II) venga convertito in Fe(III).

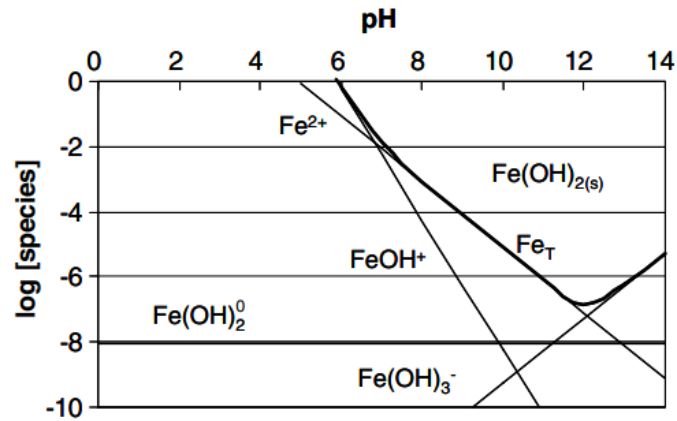


Figura 2.9 Diagramma di solubilità del $Fe(OH)_2$. Da [59] con il permesso di Elsevier

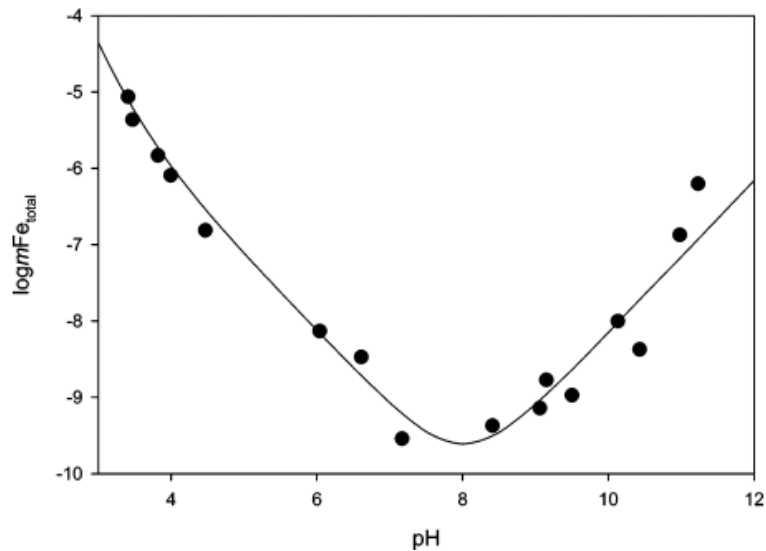


Figura 2.10 Diagramma di solubilità del $Fe(OH)_2$ e del $Fe(OH)_3$. La parte della curva con pendenza +2 si riferisce a $FeOH_2^+$, quella con pendenza +1 si riferisce a $Fe(OH)_2^+$, quella con pendenza -1 si riferisce a $Fe(OH)_4^-$. Da [60] con il permesso della American Chemical Society

In **Figura 2.11** è rappresentato il diagramma di Pourbaix del Ferro con concentrazione di $10^{-6}M$. Anche in questo caso, così come per l'alluminio, un aumento della concentrazione induce un incremento della regione di passività Fe_2O_3 . In questo caso la regione di corrosione si rileva anche a pH neutri. Ad alti pH si rileva una regione in cui sono presenti molteplici forme del ferro, tuttavia di scarso interesse per la nostra applicazione.

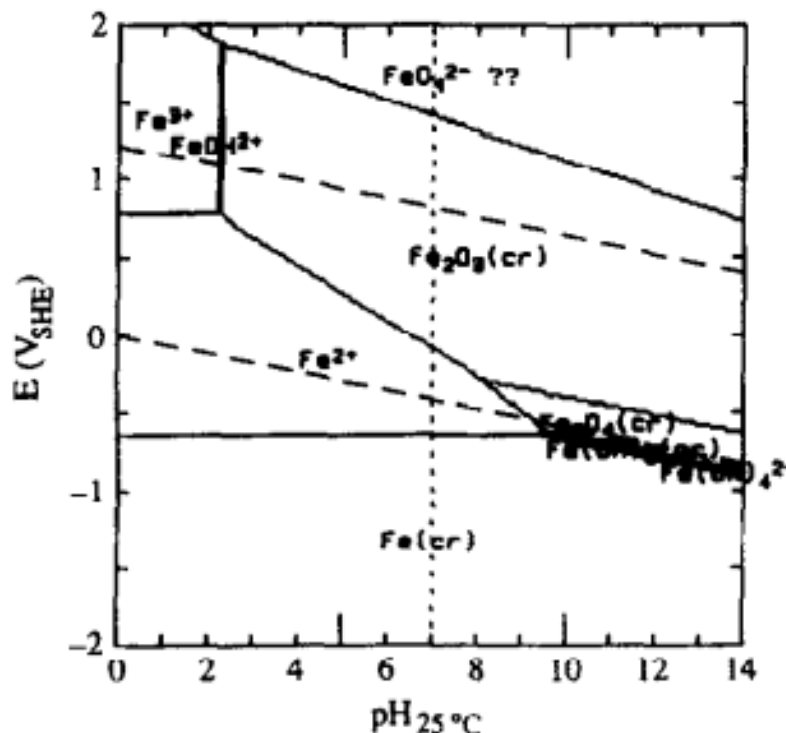


Figura 2.11 Pourbaix ferro con concentrazione di Fe di $10^{-6}M$. Da [61] con il permesso di Elsevier

2.1.3 Flottazione e Sedimentazione

La produzione di gas elettrolitici è un fenomeno descritto dalle (2.6)-(2.8). I gas prodotti generano delle bolle che spingono gli inquinanti verso la superficie. Tanto maggiore è il tasso di produzione di bolle, che dipende dalla densità di corrente, tanto maggiore è la turbolenza generata nel sistema. Una rappresentazione del fenomeno è data in **Figura 2.11**.

Un vantaggio della formazione del gas di elettrolisi è che le bolle generate sono di piccole dimensioni [36]. Per sistemi in cui il catodo è inerte si ha produzione di idrogeno al catodo e ossigeno all'anodo. È stato visto come le bolle hanno un diametro medio di circa $50 \mu m$. Le piccole dimensioni garantiscono una elevata superficie specifica e un elevato numero di bolle, favorendo la possibilità che queste impattino con i contaminanti [36]. Nel nostro caso il fenomeno di flottazione risulta poco interessante. Nel reattore, infatti, non ci si aspetta la formazione di schiume o di sospensioni a causa dell'assenza di torbidità e dell'assenza di sostanze organiche. L'importanza delle bolle è dunque minima e questo tema non sarà approfondito ulteriormente.

Di maggiore importanza per la nostra applicazione risulta essere la modalità con cui si presenta il fango prodotto. In base alla concentrazione di fango prodotta, le particelle possono essere categorizzate in quattro tipi differenti, schematizzati in **Figura 2.12**. Per piccole concentrazioni di inquinante ci aspettiamo particelle di tipo I o II, mentre per acque più ricche di inquinante, che richiedono una maggiore dose di coagulante, ci aspettiamo particelle di tipo III o IV.

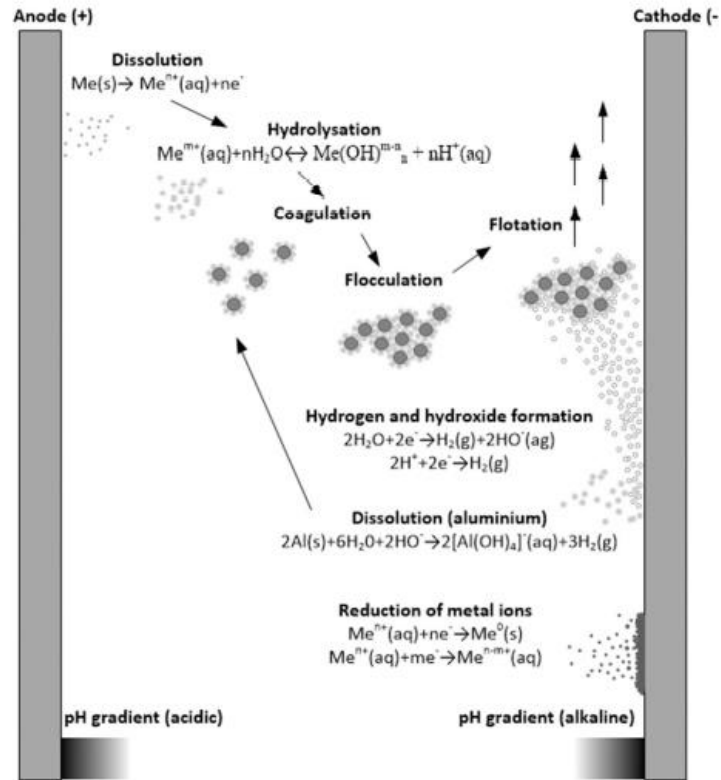


Figura 2.11 Rappresentazione dei fenomeni dell' EC, inclusa la Flottazione. Da [50] con il permesso di Elsevier

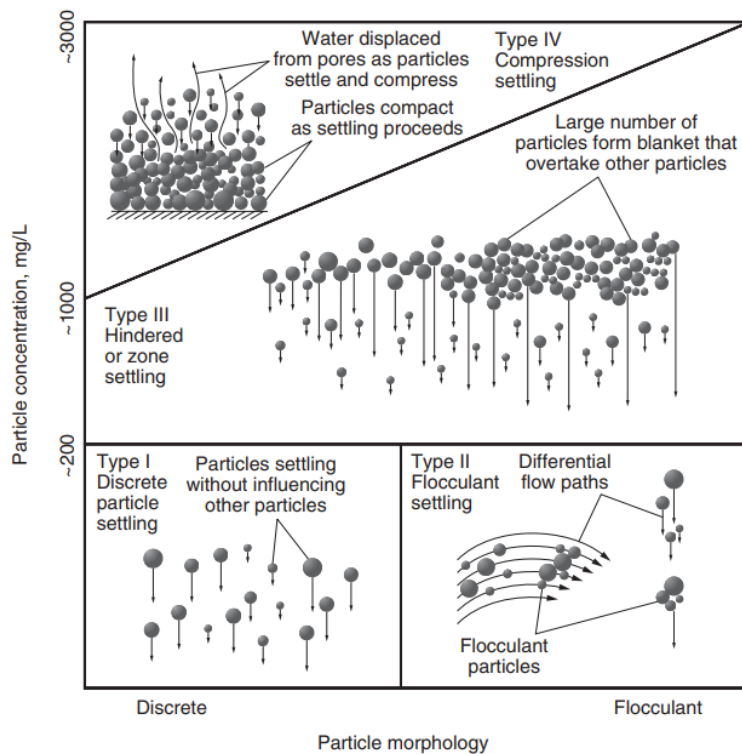


Figura 2.12 Rappresentazione dei tipi di fanghi generati in base alla morfologia e alla concentrazione di particelle. Da [51] con il permesso di John Wiley and Sons

2.1.3.1 Sedimentazione tipo I e tipo II

I fiocchi generati dal processo di elettrocoagulazione tendono a crescere fino ad una dimensione media massima (paragrafo 2.1.2.1) e, maggiore è il tempo dato per flocculare, più stretta risulterà la distribuzione della dimensione delle particelle [62]. Questo significa che a basse concentrazioni di coagulante, anche se si garantiscono tempi di flocculazione maggiori di t_g , le particelle rimarranno del tipo I o tipo II. La trattazione dei fanghi dei due tipi può essere condotta in modo simile [51].

La velocità terminale di caduta può essere valutata a partire dall'equazione di equilibrio di una particella in un liquido. Nell'ipotesi di particella sferica si ha [51]:

$$u_t = \sqrt{\frac{4g\Delta\rho D_p}{3C_d\rho_L}} \quad (2.29)$$

$$Re_p = \frac{\rho_L u_t D_p}{\mu} \quad (2.30)$$

Dove $\Delta\rho$ è la differenza di densità tra i fiocchi e l'acqua, μ è la viscosità del liquido, D_p è il diametro della particella, C_d è il coefficiente di attrito, u_t è la velocità terminale di caduta e Re_p è il numero di Reynolds di particella. Il valore di C_d varia con Re_p vale [51]:

$$C_d = 24/Re_p \quad Re_p < 2 \quad (2.31)$$

$$C_d = 18.5/Re_p^{0.6} \quad 2 \leq Re_p \leq 500 \quad (2.32)$$

Che, sostituite alla (2.29) danno:

$$u_t = \frac{g\Delta\rho D_p^2}{18\mu} \quad (2.33)$$

$$u_t = \left(\frac{g\Delta\rho D_p^{1.6}}{13.9 \rho_L^{0.4} \mu^{0.6}} \right)^{\frac{1}{1.4}} \quad (2.34)$$

Si noti che non è possibile valutare a priori se il flusso è laminare o meno, in quanto Re_p dipende dalla velocità terminale di caduta.

2.1.4 Filtrazione

La rimozione delle particelle più piccole richiede dimensioni elevate dei sedimentatori, per questo motivo l'utilizzo di filtri può essere una buona alternativa alla sedimentazione. La filtrazione può essere utilizzata anche per rimuovere le particelle più piccole, mettendola in serie alla sedimentazione. L'utilizzo di filtri viene, inoltre, utilizzato in diversi studi sull'EC [45,54,63-67] in cui viene analizzato il fango prodotto.

La filtrazione è un processo in cui una miscela solido-liquido attraversa un mezzo filtrante (come tessuto, carta, membrane o altri tipi) e in cui il solido viene trattenuto [68]. Esistono numerosi meccanismi di filtrazione che garantiscono la rimozione di particelle più o meno piccole, ma quelle maggiormente utilizzate per il trattamento delle acque sono la separazione a membrana e granulare [51].

Tra le filtrazioni a membrana si distinguono principalmente l'osmosi inversa, la nanofiltrazione, l'ultrafiltrazione e la microfiltrazione. Tali tecnologie separano particelle di dimensioni fino ai $0.001 \mu m$ [69]. Poiché a seguito della flocculazione ci aspettiamo particelle

con un diametro minimo di $10 \mu m$ [62], la filtrazione a membrana non verrà ulteriormente approfondita, in quanto troppo onerosa e non adatta per la nostra applicazione.

La filtrazione granulare viene comunemente utilizzata, nei processi di trattamento delle acque, dopo le fasi di coagulazione/flocculazione e risulta particolarmente efficace per la rimozione di particelle con dimensione maggiore di $10 \mu m$ [70]. In questo processo il mezzo filtrante è tipicamente sabbia o antracite e si distinguono filtrazioni rapide o lente [71]. Le superfici richieste da filtrazioni rapide sono minori, dato che funzionano bene con velocità di filtrazione fino a $12 m/h$ per fiocchi di alluminio o ferro [51], mentre per filtrazioni lente, le superfici richieste sono molto estese, a causa della velocità massima di $0.2 m/h$ [72].

2.1.4.1 Filtrazione granulare

Le performance della filtrazione dipendono dalla forma e dalla dimensione dei grani usati come filtro. I principali parametri di interesse sono la dimensione effettiva (ES), il coefficiente di uniformità (UC) e la porosità del letto (ε). Se d_x è l' x -esimo percentile del diametro dei grani del filtro, ovvero è il diametro il cui $1-x\%$ in peso delle particelle ha un diametro minore di d_x e $1(1-x)\%$ in peso delle particelle ha un diametro maggiore, si hanno le seguenti definizioni [51]:

$$ES = d_{10} \quad (2.35)$$

$$UC = d_{60}/ES \quad (2.36)$$

La porosità del letto, invece, è definita nel seguente modo:

$$\varepsilon = (V_T - V_P)/V_T \quad (2.37)$$

Dove V_P è il volume totale dei grani e V_T è il volume totale del letto. L'antracite, un materiale estremamente comune per questo tipo di applicazioni, ha $ES = 0.8 - 2$, $UC = 1.3 - 1.7$, $\varepsilon = 47 - 52$ [51].

La caduta di pressione è un parametro fondamentale per il processo di filtrazione. Questo, infatti, dipende dal tempo di filtrazione e dalla storia del letto. Infatti, man mano che si accumulano le sostanze filtrate, la perdita di carico aumenta, così come l'efficienza di filtrazione. È necessario dunque rigenerare il filtro ciclicamente. I filtri granulari vengono rigenerati con dei lavaggi a flusso inverso (*backwash*). La velocità del liquido deve essere sufficiente da rimuovere le particelle catturate dal letto, ma non troppo alte da trasportare i grani del letto. La velocità alla quale avviene il trasporto è descritta dalle stesse (2.31)-(2.34).

Per il calcolo delle cadute di pressione si può utilizzare l'equazione di ergun [51] per un letto impaccato:

$$h_L = \kappa_V \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu L v}{\rho_L g d^2} + \kappa_I \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{L v^2}{g d} \quad (2.38)$$

Dove v è la velocità di filtrazione e d è la ES e L è l'altezza del letto. Per l'antracite $\kappa_V = 210/245$ e $\kappa_I = 2/2.5$. La correlazione di ergun può essere utilizzata per numeri di Reynolds di particella fino a 100 [51].

Durante il *backwash* avviene anche l'espansione del letto. Per valutare la porosità durante tale processo e, quindi, l'espansione del letto stesso è possibile usare la relazione di Akgiray and Saatçı [73]:

$$\frac{L_E}{L_F} = \frac{1-\varepsilon_E}{1-\varepsilon_F} \quad (2.39)$$

$$\varepsilon_F = \sqrt[3]{X + (X^2 + Y^3)^{1/2}} + \sqrt[3]{X - (X^2 + Y^3)^{1/2}} \quad (2.40)$$

$$X = \frac{\mu v}{2g\Delta\rho d^2} \left(\kappa_V + \frac{\kappa_I \rho_L v d}{\mu} \right) \quad (2.41)$$

$$Y = \frac{\kappa_V \mu v}{3g\Delta\rho d^2} \quad (2.42)$$

Dove il pedice E indica il letto a riposo e il pedice F indica il letto espanso.

2.2 Parametri di interesse

La teoria dei vari fenomeni coinvolti durante l'elettrocoagulazione è stata ampiamente descritta nel *Paragrafo 2.1*. Ora verrà descritto, in breve, l'effetto dei vari parametri operativi nei confronti della performance del processo per mostrare come la teoria possa predire, in parte, il comportamento del processo.

Nei vari studi la performance è studiata facendo variare solo uno dei parametri e mantenendo tutti gli altri costanti. Si noterà come la dose di coagulante sia di estrema importanza per l'efficienza di rimozione, mentre la conducibilità dell'acqua e la distanza degli elettrodi sia fondamentale rispetto al consumo energetico del processo.

2.2.1 Materiali degli elettrodi

La scelta del materiale degli elettrodi impatta sull'efficienza di rimozione e sul costo del processo [38]. L'anodo sacrificale, infatti, si consuma nel tempo seguendo la legge di Faraday (2.1) e gli idrossidi che si formano in soluzione dipendono dal materiale degli elettrodi.

Nota la massa di anodo disciolto per metro cubo di acqua trattata (C_{et}) e il costo per unità di massa del materiale dell'elettrodo (b) è possibile ricavare il costo operativo legato all'utilizzo dell'elettrodo (OC_{et}) [54,66,67]:

$$OC_{et} = bC_{et} \quad (2.43)$$

I materiali più studiati ed utilizzati sono il ferro e l'alluminio, il cui costo è dato da 2400 \$/tonne_{Al} [74] e 220 \$/tonne_{Fe} [75]. Convertendo le tonnellate imperiali in kg si ha 2.362 \$/kg_{Al} e 0.217 \$/kg_{Fe}.

2.2.2 Distanza degli elettrodi

La scelta della distanza degli elettrodi influenza principalmente il consumo energetico, modificando il termine di caduta ohmica della (2.3), e in minor misura la turbolenza e il mass transfer [2]. La distanza scelta negli esperimenti oscilla tra 4 e 20 mm [41,57,63-67,76-79].

2.2.3 Disposizione degli elettrodi

Un rettore elettrochimico ha più paia di elettrodi per la necessità di trattare elevate portate e garantire superfici di elettrodo sufficienti. Esistono tre disposizioni comunemente utilizzate [2,39]: monopolare in parallelo (MP-P) monopolare in serie (MP-S) e bipolare in serie (BP-S). Sono stati studiati [54] processi di elettrocoagulazione per la rimozione di metalli da acque potabili, in configurazione batch, con le tre disposizioni descritte e sono stati confrontati i dati di consumo. Sebbene sia stato visto come la configurazione MP-S sia la meno costosa, le differenze in termini di consumo energetico sono molto piccole. Inoltre, la configurazione BP-S risulta più efficace se si hanno a disposizione elevati voltaggi.

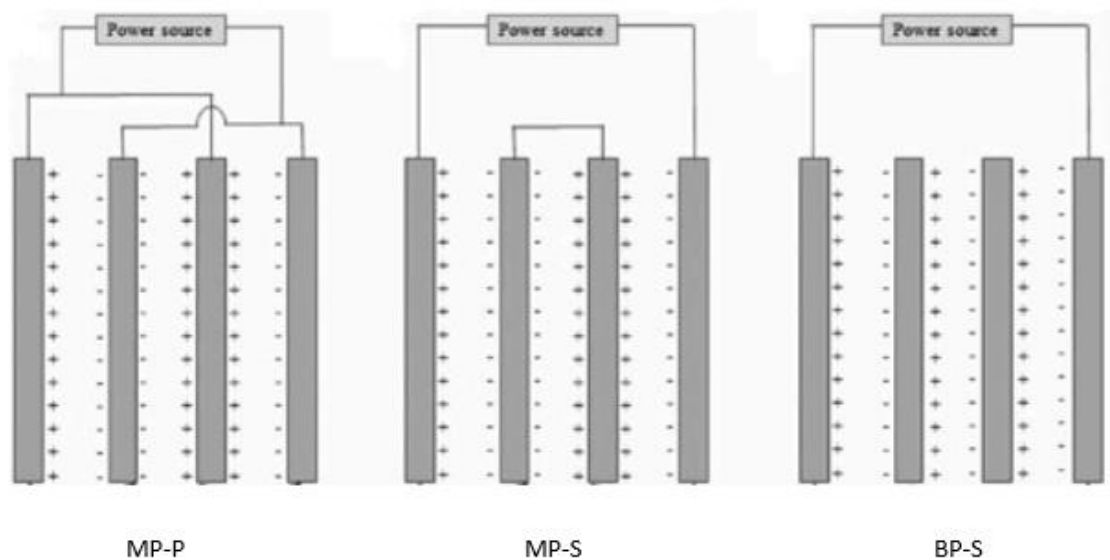


Figura 2.14 Configurazioni possibili delle connessioni tra gli elettrodi. Modificato da [2]

2.2.4 Densità di corrente

La densità di corrente, definita come il rapporto tra corrente e superficie anodica attiva, influenza la velocità di dissoluzione dell'elettrodo, la quantità di bolle generate nell'unità di tempo e la potenza necessaria. Tale parametro, dunque, regola la quantità di coagulante disciolta, il mass transfer e le spese energetiche. È possibile calcolare il consumo energetico associato al consumo di corrente utilizzando la seguente equazione [54,66,67]:

$$C_{en,sp} = \frac{Iut}{V} \quad (2.44)$$

Dove I è la corrente che passa nella cella elettrochimica, U è il potenziale applicato, V è il volume del liquido e t è il tempo di operazione. Noto tale consumo e noto il costo dell'energia elettrica per kWh (p) è possibile ricavare il costo operativo legato all'uso dell'elettricità:

$$OC_{en,sp} = pC_{en,sp} \quad (2.45)$$

In Italia il costo medio, valutato dal sito *Eurostat* [80], per utenze non casalinghe è 0.1514 €/kWh

2.2.5 Tipo di potenza erogata

Molti studi sono stati condotti usando corrente diretta (DC). Questo approccio non è pensabile per un'applicazione reale poiché provoca la passivazione del catodo e l'aumento del potenziale necessario, e quindi delle potenze erogate, per mantenere costanti le efficienze di rimozione. È stato mostrato come l'uso di correnti alternate (AC) riduca il consumo energetico del processo [81]. Sono state fatte anche altre proposte, come l'utilizzo di DC in cui avviene il cambio di polarità programmato ogni arco di tempo [82-84] o l'utilizzo di corrente pulsata [76].

2.2.6 pH dell'acqua

Il valore ottimale per la rimozione dei metalli dipende dal tipo di acqua da trattare e dal tipo di elettrodo utilizzato [37-40]. Per la rimozione di Arsenico è preferibile rimanere su range di pH tra 6-9 [2,54,85,86,89]. Per la rimozione di cromo, invece, dipende dalla sua forma presente in soluzione. La riduzione del Cr(VI) in Cr(III), infatti, è favorita a pH più bassi [79,87], tuttavia l'efficacia dell'EC per il Cr(III) sembrerebbe essere migliore a pH vicini alla neutralità [2, 88]. Tale comportamento viene spiegato se si tiene conto dei diagrammi frazione-pH e di solubilità del ferro (**Figure 2.8-2.9**) e se si considera il comportamento del cromo descritto nel *Paragrafo 2.4*. Si noti come il pH sia, inoltre, legato con la quantità di idrossidi che si formano in soluzione e alla quantità di coagulante che si genera, come si vede dai diagrammi di Pourbaix (**Figure 2.7 e 2.11**).

2.2.7 Concentrazione iniziale di contaminante

È stato mostrato come una concentrazione iniziale di contaminante minore porta ad efficienze di rimozione più alte [2,39,40]. Tale parametro influenza anche, in minima parte, la conducibilità dell'acqua e, quindi, i consumi energetici del processo.

2.2.8 Conducibilità ed elettrolita di supporto

La conducibilità è un parametro fondamentale in quanto influenza direttamente la (2.4) e il consumo energetico [2]. Tra i sali più utilizzati vi sono *NaCl*, *KCl*, *NaClO* [76]. L'aggiunta di cloruri, infatti, aiuterebbe ad evitare la passivazione del catodo [76] e l'aumento di conducibilità dell'acqua ridurrebbe i costi energetici. Per i motivi sopra citati, pochi studi conducono analisi a basse conducibilità [44,86,90-97], la maggior parte degli studi utilizza campioni in cui, al campione d'acqua utilizzato, viene aggiunto dell'elettrolita di supporto fino a conducibilità almeno dell'ordine del *mS/cm* o superiore.

2.3 Rimozione dell'arsenico

In questo paragrafo verrà descritto più nel dettaglio il comportamento dell'arsenico in acqua. Data la maggiore semplicità di rimozione dell'As(VI) verrà analizzata l'ossidazione dell'As(III) per mezzo del cloro, per consentire una rimozione più rapida. Infine è stato investigato l'effetto che il calcio ha nel processo di formazione di idrossidi.

2.3.1 Arsenico in acqua

Tra i principali problemi nel processo di rimozione di arsenico vi è la necessità di ossidare l'As(III) in As(V), ben più facile da separare. Questa proprietà è nota da molto tempo [98] e influenza non solo l'EC, ma anche altri processi di purificazione delle acque, come coagulazione, osmosi inversa, nanofiltrazione, ultrafiltrazione e elettrodialisi [24-26].

Anche l'arsenico come l'alluminio e il ferro si trova in diverse forme in soluzione acquosa [6]. In base al pH l'arsenico si può trovare in forma protonata (pH bassi) o de protonata (pH alti). In **Figura 2.15** sono rappresentate le frazioni di As(III) e As(V) presenti in soluzione a diversi pH. Si nota come ad un pH neutro, per l'As(III) vi sia una prevalenza di H_3AsO_3 , mentre a pH più basici aumenta la presenza di anioni $H_2AsO_3^-$. Quest'ultimo può essere rimosso dai cationi presenti in soluzione, formando precipitati, tuttavia, un pH molto basico andrebbe ad aumentare sia la produzione di anioni di arsenico, sia la produzione di anioni dell'alluminio, rendendo più difficoltosa la separazione.

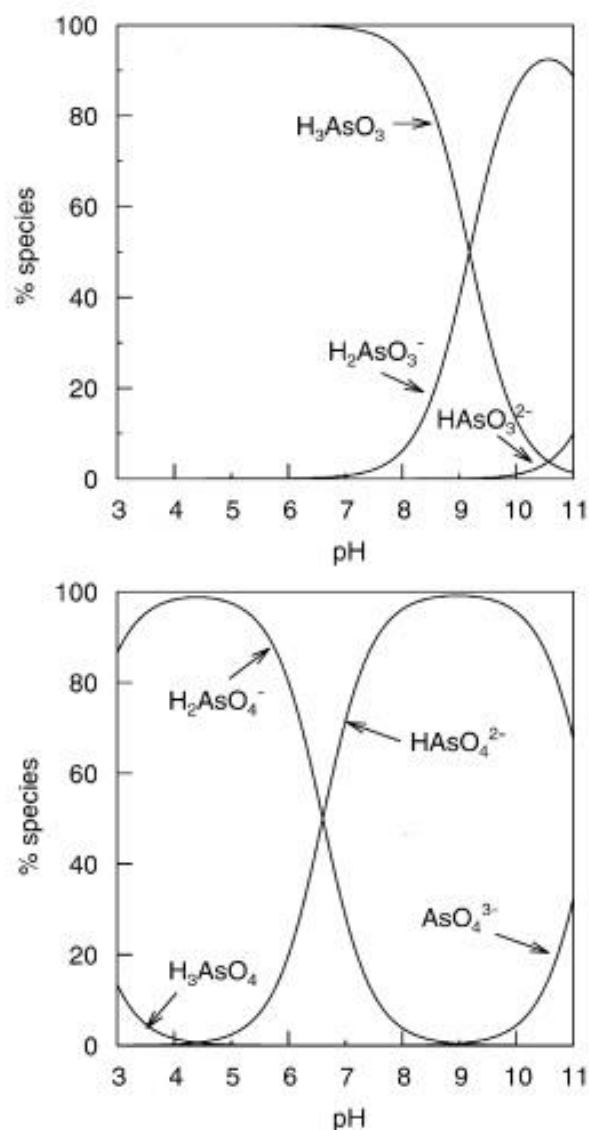
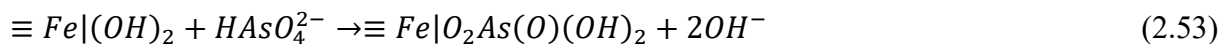
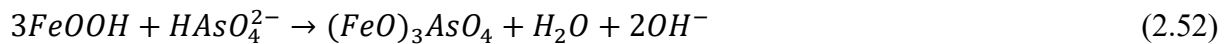
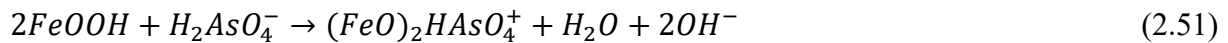
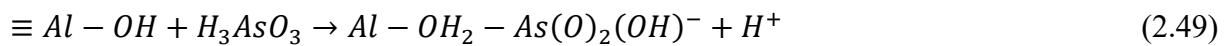
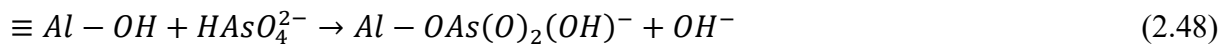
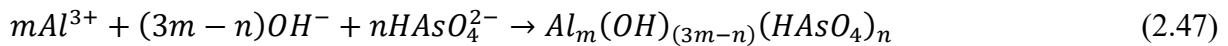


Figura 2.15 Diagramma frazione-pH dell'As(III) e dell'As(V). Da [99] con il permesso di Elsevier

2.3.2 Reazioni Arsenico/Ferro e Arsenico/Alluminio

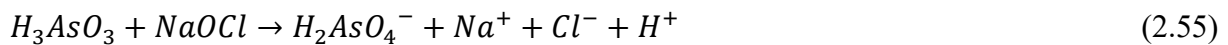
Le principali reazioni arsenico/alluminio sono le seguenti [3]:



Dove \equiv indica il legame del catione con la superficie solida e $|$ indica un complesso bidentato.

2.3.3 Cloro per l'ossidazione di As(III) in As(V)

L'ipoclorito ha la capacità di ossidare l'As(III) in As(V) [90,91,100], rendendo più facile l'operazione di elettrocoagulazione e aumentando le efficienze di conversione. La reazione di ossidazione è la seguente [100]:



La reazione descritta ha un rapporto stechiometrico, espresso in $\mu g_{Cl_2}/\mu g_{As(III)}$ pari a 0.95.

È stato visto come per l'ossidazione completa di $50 \mu g_{As(III)}$ sia sufficiente $0,14 mg_{Cl_2}$, sotto forma di ipoclorito (ovvero $0.147mg$ di $NaOCl$), con un tempo di contatto di circa 39 s per pH compresi tra 6.3 e 8.3, con una velocità maggiore nel caso di pH leggermente basici. Bisogna tener conto che le analisi sono state condotte utilizzando un reattore batch che possiamo considerare perfettamente miscelato.

Sono stati valutati, inoltre, diversi parametri che influiscono sul processo di ossidazione, ad opera dell'ipoclorito, di seguito riportati:

- La presenza di solfuri riduce la cinetica di ossidazione.
- La presenza di TOC (carbonio organico totale), fino a valori dell'ordine di $10 mg/L$ non influenza la cinetica.

Tuttavia, a causa dell'elevata purezza dell'acqua da utilizzare nelle nostre applicazioni questi ultimi fattori non vanno ad influenzare significativamente i risultati ottenuti dallo studio.

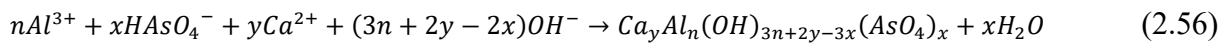
Uno studio precedente [98] mostra come, per una concentrazione iniziale di ipoclorito di $1 mg/L$, quindi per circa un ordine di grandezza maggiore, compatibile con le quantità usate per la disinfezione, l'ossidazione dell'As(III) risulta completa in 5 secondi, contro i 39 visti dallo studio precedente.

2.3.4 Calcio per incentivare la rimozione di As(V)

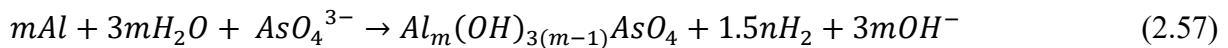
Uno studio [101] ha mostrato come la presenza del calcio abbia un effetto positivo sulla rimozione di As(V) nel processo di EC. Il vantaggio nell'uso di calcio in concentrazione almeno uguale a quella dell'arsenico è duplice:

- Aumento di efficienza di rimozione a parità di carica elettrica fornita;
- Abbassamento della sovratensione per deposizione di particelle sugli anodi in alluminio.

Il motivo in questo aumento di efficienza è stato attribuito alla formazione di coprecipitati calcio-alluminio-arsenato-idrossido secondo la seguente equazione:



In assenza di calcio, invece, si ha la produzione di ioni OH^- , come suggerisce la (2.48) oppure seguendo la relazione proposta da Hu et al. [101]:



A pH elevati è favorita la formazione di ioni $Al(OH)_4^-$, secondo la relazione (2.25), solubile in soluzione, riducendo le efficienze di rimozione e incrementando l'alluminio rimasto disciolto.

Circa la diminuzione della sovratensione richiesta dal processo, invece, questo è possibile perché i coprecipitati presentano una carica superficiale, in modulo, minore di quella posseduta dai precipitati in assenza di calcio. Questo riduce la forza di attrazione che l'anodo, caricato positivamente, esercita sulle particelle generate, impedendo così il rivestimento dell'elettrodo. L'effetto è, dunque, quello di ridurre il consumo energetico dovuto alla passivazione dell'anodo, da come si evince dalla **Figura 2.17**. Si noti come l'importanza del calcio sia centrale, infatti, da un lato incrementa l'efficacia di rimozione tramite la formazione di coprecipitati e, dall'altra, riduce il consumo energetico.

Dallo studio [101] si evince come il picco delle prestazioni dell'EC si raggiunga quando il rapporto tra le concentrazioni di ioni calcio e di As(V) in ingresso all'elettrocoagulatore sia unitario. Per valori maggiori di tale rapporto non si è riscontrato alcun miglioramento delle performance, ma non si è rivelato neanche alcun peggioramento. Poiché la presenza di Arsenico è dell'ordine dei $\sim 30 \mu g/L$ e l'alcalinità dell'acqua da trattare è di circa $\sim 70 mg/L$ non è richiesta alcuna necessità di andare ad aggiungere del calcio in soluzione.

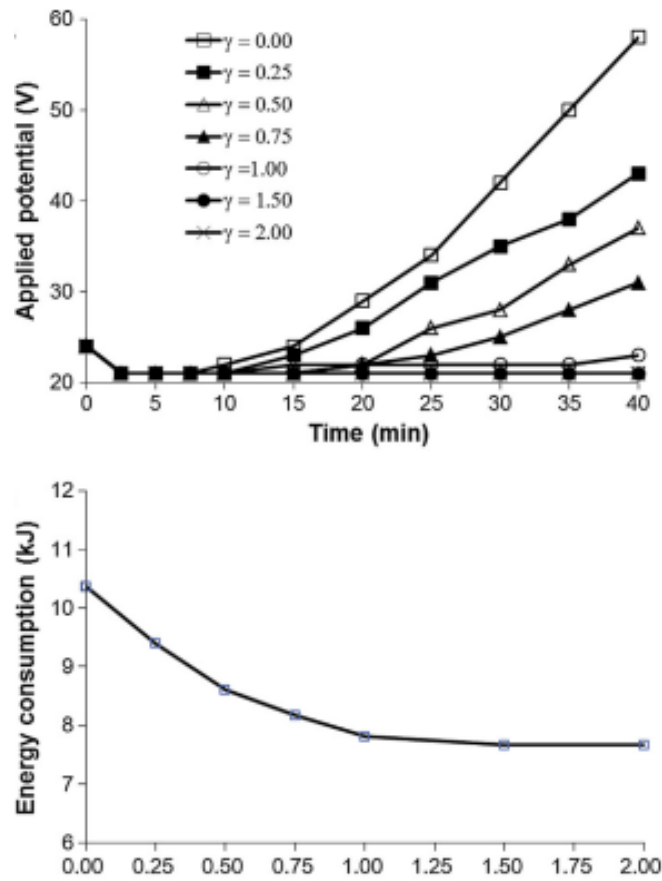


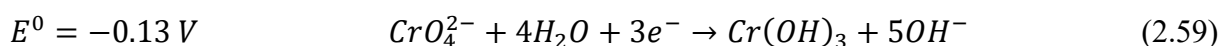
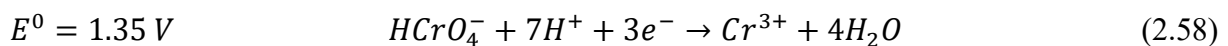
Figura 2.17 Effetto del parametro γ ($\gamma = [Ca^{2+}]_{in}/[As(V)]_{in}$) sul potenziale richiesto e consumo energetico. Da [101] con i permessi di Elsevier

2.4 Rimozione del cromo

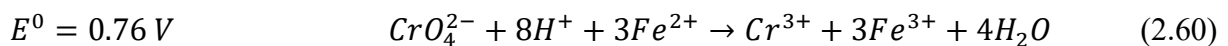
In questo paragrafo verrà fatta un'analisi più approfondita del comportamento del cromo in acqua. Poiché per tale inquinante le efficienze maggiori si sono riscontrate con il ferro [102,103] non verrà analizzato il comportamento con l'alluminio. Un problema della rimozione del cromo dalle acque consiste nella necessità di ridurre il $Cr(VI)$, molto più difficile da rimuovere del $Cr(III)$ [19].

2.4.1 Cromo in acqua

La riduzione del $Cr(VI)$ avviene direttamente nel processo di elettrocoagulazione, in cui, al catodo, avvengono le seguenti reazioni [104]:



Inoltre, il $Cr(VI)$ può essere ridotto ad opera del ferro seguendo la reazione:



Successivamente il cromo può formare idrossidi in soluzione. La solubilità del $Cr(III)$ è rappresentata in **Figura 2.18**, da cui si nota che a pH neutri si ha la situazione ottimale,

favorendo la formazione di idrossidi che precipitano molto facilmente e che possono essere coinvolti nei processi di flocculazione/coagulazione.

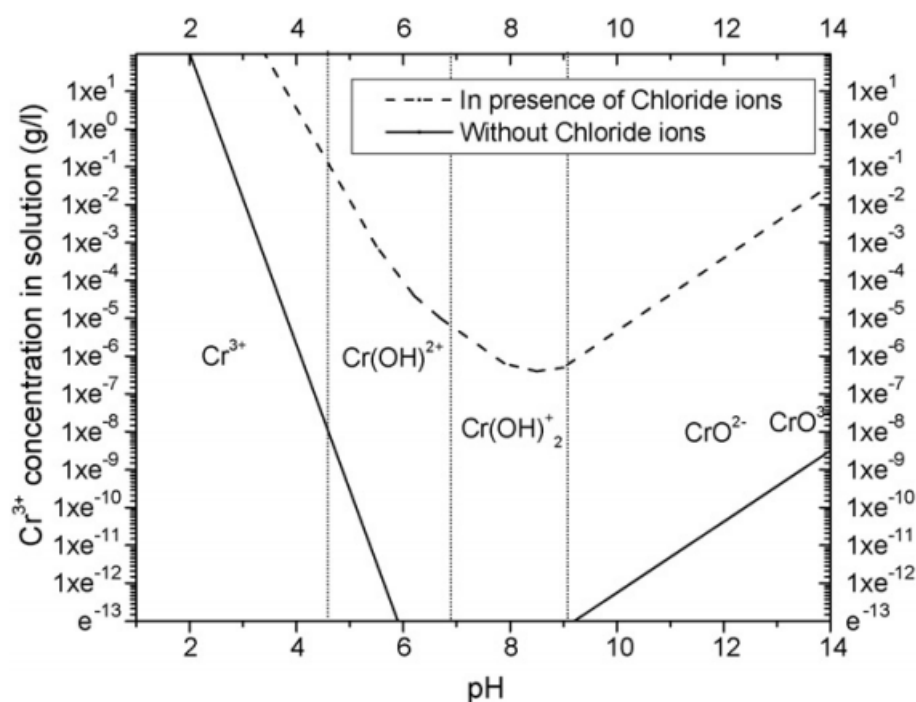


Figura 2.18 Diagramma di solubilità del Cr^{3+} . Da [64] con i permessi di Elsevier

In acqua le forme più probabili da trovare del Cr(VI) dipendono prevalentemente dal pH e dal potenziale. In **Figura 2.16** sono rappresentati i diagramma di predominanza del Cr(VI) e del Cr(III). È evidente come, nelle condizioni di neutralità dell'acqua da trattare, le specie predominanti sono l' H_2CrO_4 e l' $HCrO_4^-$. Queste specie sono molto solubili in acqua, spiegando la difficoltà con cui avviene la separazione del Cr(VI). La situazione con il Cr(III) invece è differente. Qui risulta evidente come a pH prossimi alla neutralità la specie presente è quasi unicamente il $Cr(OH)_3$ che precipita facilmente, spiegando la maggior semplicità della rimozione di quest'ultima specie.

Si noti, dunque, la complessità nel rimuovere il Cr(VI). Da un lato le condizioni ottimali per la riduzione si hanno a pH bassi, da come si nota dalle (2.58)-(2.62) e da come è stato visto nel *Paragrafo 2.2.6*. Dall'altro lato si ha che le specie che si formano a pH maggiori, sia del ferro (vedi *Paragrafo 2.1.2.3*), sia del cromo, hanno una minor solubilità e precipitano più facilmente. Questo spiega il perché, in base alla frazione di Cr(III) e Cr(VI), gli studi mostrano delle rimozioni ottimali che vanno da pH più acidi [82,87,106] a pH più basici [44,107].

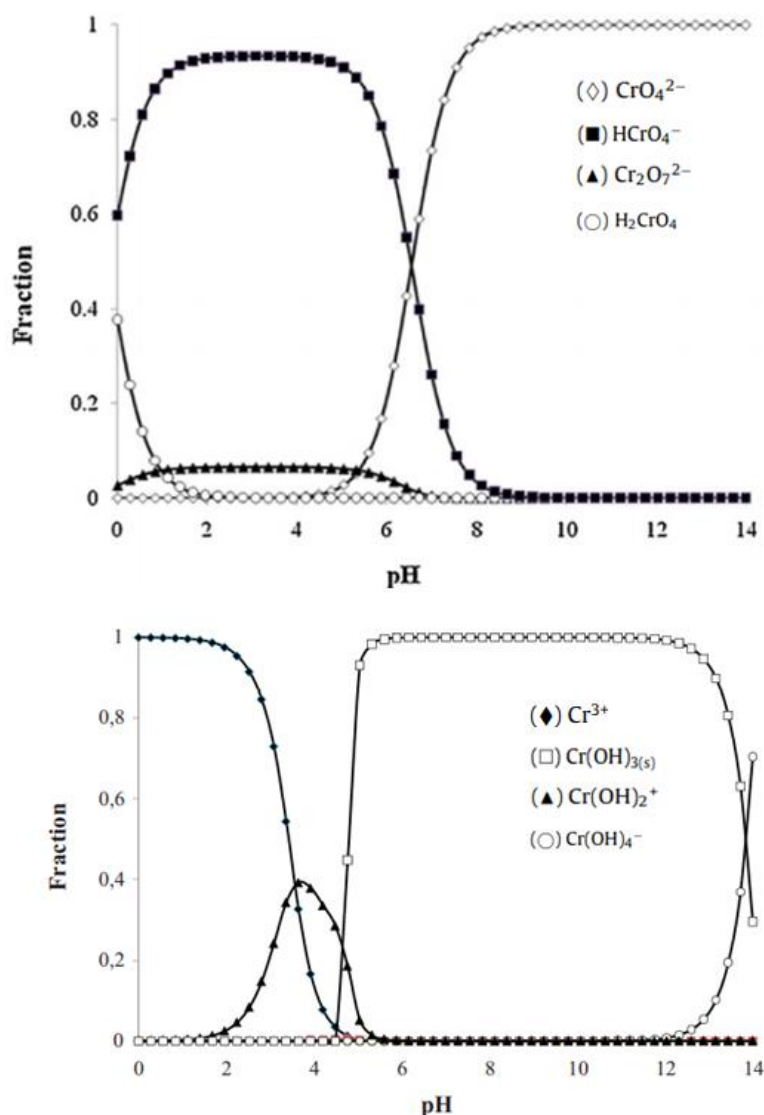
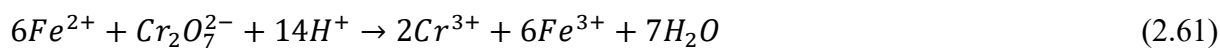


Figura 2.19 Diagramma frazione-pH dell'As(III) e dell'As(V). Da [104] con i permessi di Elsevier

2.4.2 Reazioni cromo/ferro

Nel bulk avvengono le seguenti reazioni [105]



Osservazioni sull'argomento sono già state fatte nel *Paragrafo 2.4.1*. Di particolare interesse è il fatto che la quantità di ferro disciolto deve essere almeno di due ordini di grandezza maggiori rispetto a quelli del cromo [108] per una rimozione ottimale.

2.4.3 Effetto degli elettroliti di supporto

Sono stati studiati [109] diversi elettroliti, oltre all' NaCl , come il KCl o il NaNO_3 , per condurre il processo di elettrocoagulazione. Lo studio ha mostrato come l' NaCl sia il più efficace per l'elettrocoagulazione. I risultati sono rappresentati in **Figura 2.20**.

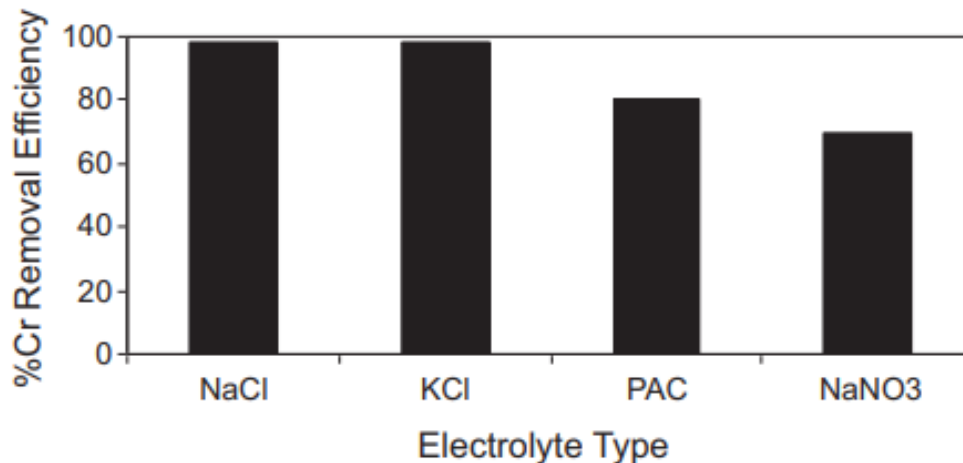


Figura 2.20 Effetto sulla rimozione di elettroliti diversi. Da [76] con i permessi di Elsevier

2.5 Aggiunta di aria

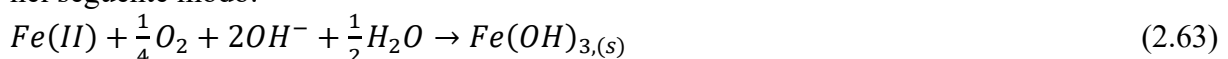
Dalla **Figura 2.8** si è visto come il Fe(III) sia migliore nella formazione di idrossidi, rispetto al Fe(II), nel range di pH vicini alla neutralità. Tuttavia il coagulante che si forma è principalmente Fe(II), da come si nota dalle (2.9)-(2.11). Un modo per incrementare la frazione di Fe(III) può essere quella di insufflare dell'aria in soluzione [34,109] durante la fase reattiva. E' stato mostrato come l'aggiunta di aria incentivi non solo la rimozione di cromo (che verrà ossidato) ma anche dell'arsenico [82].

L'aggiunta di aria ha molteplici vantaggi. Le bolle utilizzate per trasferire ossigeno in acqua favorirebbero la formazione di turbolenza, incentivando la formazione e l'accrescimento dei fiocchi, promuovendo il fenomeno del pitting [82] e ossidando il Fe^{2+} . Sono state proposte anche configurazioni in cui l'aria viene inserita nella fase di flocculazione [44,107] in modo tale da consentire la solaossidazione del Fe(II).

L'ossidazione del ferro risulta un'operazione fondamentale per ottenere delle acque con delle concentrazioni di ferro al di sotto dei limiti di legge. In questo breve paragrafo vengono mostrati dei risultati per la valutazione delle cinetiche di ossidazione in un reattore batch con eccesso di aria.

2.5.1 Cinetica di ossidazione del Fe(II)

È possibile che nasca la necessità di dover aggiungere dell'aria in soluzione qualora non siano soddisfatti i limiti sul ferro totale presente nell'acqua. La reazione del Fe(II) può essere descritta nel seguente modo:



La velocità di ossidazione del Fe(II) può essere espressa da un'equazione cinetica ottenuta da osservazioni empiriche [110]:

$$-\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = k[Fe^{2+}][OH^-]^2 p_{O_2} \quad (2.64)$$

I valori della costante k può essere determinata dalla **Tabella 2.1**, in cui si è considerato una concentrazione di Fe(II) pari a $10^{-4} M$ in quanto una concentrazione maggiore di tale valore non alteri le cinetiche di reazione. L'equazione è valida nel caso di pH maggiori di 4 ed è stata condotta in condizioni di eccesso di aria. Si noti come il pH, nell'ultima misurazione, è pari a 7.5, valori vicini a quelli che ci si aspettano a seguito del leggero aumento a seguito dell' EC.

Tabella 2.1 Cinetiche di ossidazione del ferro. Da [111] con i permessi di American Chemical Society

Alkalinity 2.9 to 3.9×10^{-2} equiv. per liter. Temp. $20.5^\circ C$.

| P_{O_2} Atm. | $(OH^-)^a$ $\times 10^8$ | k_o^b Min. ⁻¹ $\times 10^2$ | k'^c $\times 10^2$ | k^d Min. ⁻¹ Atm. ⁻¹ Liter ² Mole ⁻² $\times 10^{-13}$ |
|-------------------|-----------------------------|---|-------------------------|--|
| 0.107 | 1.86 | 0.063 | 0.589 | 1.70 |
| 0.107 | 2.51 | 0.090 | 0.841 | 1.33 |
| 0.153 | 3.16 | 0.233 | 1.53 | 1.53 |
| 0.153 | 4.56 | 0.478 | 3.13 | 1.50 |
| 0.153 | 5.02 | 0.492 | 3.21 | 1.28 |
| 0.174 | 7.25 | 1.71 | 9.82 | 1.87 |
| 0.184 | 9.12 | 2.44 | 13.2 | 1.59 |
| 0.184 | 12.0 | 4.65 | 25.3 | 1.76 |
| 0.195 | 18.2 | 9.13 | 46.8 | 1.41 |
| 0.195 | 22.4 | 17.8 | 91.4 | 1.83 |

^a Computed from measured pH ($K_w = 0.7 \times 10^{-14}$). ^b $2.3 k_o =$ slope of first order plots

$$k_o = \frac{-d \ln [Fe(II)]}{dt}, \quad c \ k' = k_o/P_{O_2}, \quad d \ k = k'/(OH^-)^2.$$

2.5.2 Trasferimento di ossigeno da bolle

Il flusso di materia nell'interfaccia gas liquido può essere descritta usando i k -coefficienti. Nei sistemi che consideriamo la specie che diffonde (ossigeno) sarà sufficientemente diluita sia nella fase gassosa (aria) che nel liquido. Usando la nomenclatura proposta da Treybal si ha [112]:

$$J_A a = \frac{k_c a}{RT} (\bar{p}_A - p_{A,i}) = k_L a (C_{A,i} - \bar{C}_A) = K_0 a \left(\frac{p_{A,b}}{RT} - C_{A,b} \right) \quad (2.65)$$

$$\frac{p_{A,i}}{RT} = m C_{A,i} \quad (2.66)$$

$$\frac{1}{K_0 a} = \frac{1}{k_c a} + \frac{m}{k_L a} \cong \frac{m}{k_L a} \quad (2.67)$$

Dove m è la costante di Henry, p_A è la pressione parziale di ossigeno nella fase gassosa, C_A è la concentrazione di ossigeno disciolto nella fase liquida, il trattino indica la grandezza nel bulk e il pedice i indica la grandezza all'interfaccia e in cui si è considerato che il trasferimento di massa nella fase liquida è controllante [112]. Ci basta, dunque, calcolare il valore di k_L . Una relazione generica per il calcolo del trasporto di massa con bolle è la relazione di Calderbank e Moo-Young [113]:

$$Sh_L = \frac{k_L d_b}{D_L} = 2 + 0.31 Ra^{1/3} \quad d_b < 0.25 \text{ cm} \quad (2.68)$$

$$Ra = N_{Gr} N_{Sc} = \frac{d_b^3 \Delta \rho g}{\mu D_L} \quad (2.69)$$

2.6 Passivazione

Uno dei problemi che si può verificare nel processo di elettrocoagulazione è la passivazione della superficie elettrodica. La passivazione è un fenomeno che consiste nella formazione di un film d'ossido sulla superficie dell'elettrodo. Questo film va ad agire come una resistenza aggiuntiva alle reazioni elettrochimiche, andando ad aumentare il sovrapotenziale necessario per mantenere la densità di corrente costante. La (2.3) dovrà tenere in considerazione anche un altro termine rappresentante il sovrapotenziale di passivazione. Dunque, la passivazione agisce anche sui costi energetici del processo e sull'efficienza complessiva del processo.

La formazione del film d'ossido può essere predetta utilizzando il diagramma di pourbaix. Le **Figure 2.7 e 2.8** rappresentano diagrammi di pourbaix del ferro e dell'alluminio in una soluzione contenente una concentrazione molto bassa di metallo. Tuttavia nel processo le concentrazioni possono diventare più grandi. Questo comporta un aumento delle dimensioni della regione di passività. Nel processo di EC, inoltre, parte degli idrossidi formati possono sedimentare e adsorbirsi sulle superfici degli elettrodi.

Esistono diverse tecniche che evitano la formazione del film d'ossido [114]. La modalità più semplice è quella di aggiungere ioni aggressivi (come Cl^- o Br^-), in concentrazioni maggiori di 1 g/L [115]. Il problema di questa operazione è la necessità di aggiungere quantità di di rimuovere gli ioni in eccesso a seguito dell'EC e la possibile formazione di cloro gassoso. Un secondo metodo è quello, già citato, di utilizzare corrente alternata [81]. Un terzo metodo è quello di invertire la polarità della corrente. Esistono molti studi che dimostrano l'efficacia di questo metodo sull'aumento sia di prestazioni, sia sul consumo energetico del processo [114], tuttavia, il tempo ottimale di inversione sembrerebbe cambiare da caso a caso, variando da più volte in un secondo [116] a quasi una volta ogni ora [117]. Esiste anche la possibilità di pulire meccanicamente gli elettrodi, ad esempio utilizzando una spazzola metallica, di lavare gli elettrodi con delle soluzioni acide in maniera ciclica [114] o di utilizzare corrente pulsata. La sintesi dei vari meccanismi possibili e dei vantaggi e svantaggi è rappresentata in **Tabella 2.2**.

Tabella 2.2 Elenco dei possibili meccanismi per prevenire la passivazione, con vantaggi e svantaggi. Da [114] con il permesso di Elsevier

| Strategy | Advantages | Disadvantages |
|-------------------------|---|---|
| Aggressive ion addition | <ul style="list-style-type: none"> • Low cost • Simple • Effective depassivation | <ul style="list-style-type: none"> • Increases sludge production • Risk of byproduct formation • May require additional treatment |
| AC-EC | <ul style="list-style-type: none"> • Automatable • Uniform electrode corrosion • Low sludge production • Low energy consumption • Does not requires chemicals | <ul style="list-style-type: none"> • Low faradaic efficiency • Uncertain effectiveness • Reduces treatment performance by possible side reactions and capacitive charging |
| PR-EC | <ul style="list-style-type: none"> • Automatable • Uniform electrode corrosion • Effective depassivation • Low sludge production • Potentially more advantages for Al-EC • Does not require chemicals | <ul style="list-style-type: none"> • Optimal PRT dependent on operating conditions • Reduces treatment performance by possible side reactions and capacitive charging • Requires optimization • Requires additional electrical infrastructure |
| Sono-EC | <ul style="list-style-type: none"> • Effective depassivation • Could enhance EC performance • Does not require chemicals | <ul style="list-style-type: none"> • Costly • Requires additional electrical infrastructure |
| Mech. cleaning | <ul style="list-style-type: none"> • Effective depassivation • Does not require additional infrastructure or chemicals | <ul style="list-style-type: none"> • Requires manual labor • Requires terminating treatment |
| Chem. cleaning | <ul style="list-style-type: none"> • Possibly effective depassivation • In-situ cleaning • Does not require additional infrastructure | <ul style="list-style-type: none"> • Costly • Requires chemical addition |
| Increased flowrate | <ul style="list-style-type: none"> • Possibly effective depassivation • In-situ cleaning • Does not require chemicals | <ul style="list-style-type: none"> • Requires continuous pump • Costly • Does not permit batch EC |

3. Design e Modellazione dell'EC

Impianti di elettrocoagulazione, come detto in precedenza, sono stato costruiti già all'inizio ventesimo secolo. Nonostante la nascita di questa tecnologia non sia recente, la modellazione del processo risulta complicato, per la coesistenza di molteplici fenomeni, e lo scale up delle tecnologie non è mai stato affrontato in maniera da creare una teoria unica [42]. Anche l'analisi del design di un reattore di EC non è mai stato affrontato in maniera sistematica [118].

Nella *Parte 4* si vedrà come la rimozione degli inquinanti sia suddivisa in tre parti: una reattiva, che vede l'utilizzo dell'elettrocoagulatore, una di crescita degli aggregati, che vede l'utilizzo di un flocculatore e una di separazione. In questa parte, invece, verranno descritti i design possibili e gli approcci di modellazione utilizzati per il dimensionamento di tali unità.

3.1 Design possibili

3.1.1 Design dell'elettrocoagulatore

Il design della parte reattiva interessa principalmente la forma del reattore, la direzione del flusso di acqua da trattare e la configurazione degli elettrodi. Una prima distinzione deve essere fatta tra un *reattore a flusso orizzontale* e *reattore a flusso verticale* (**Figura 3.1**). Mentre i reattori orizzontali hanno un'efficienza di mixing maggiore [42] quelli verticali hanno il vantaggio di una maggior semplicità di sostituzione degli elettrodi [119] e aumenta il numero di collisioni tra gli aggregati e le bolle [43]. L'acqua può passare all'interno del reattore in un *canale singolo*, attraverso una struttura a serpentina, o in *canali multipli* (**Figura 3.2**). La configurazione a canali multipli è più semplice, mentre la configurazione a canale singolo è utilizzata maggiormente quando la passivazione dell'elettrodo risulta un problema maggiore, ma le portate da trattare sono minori [120].

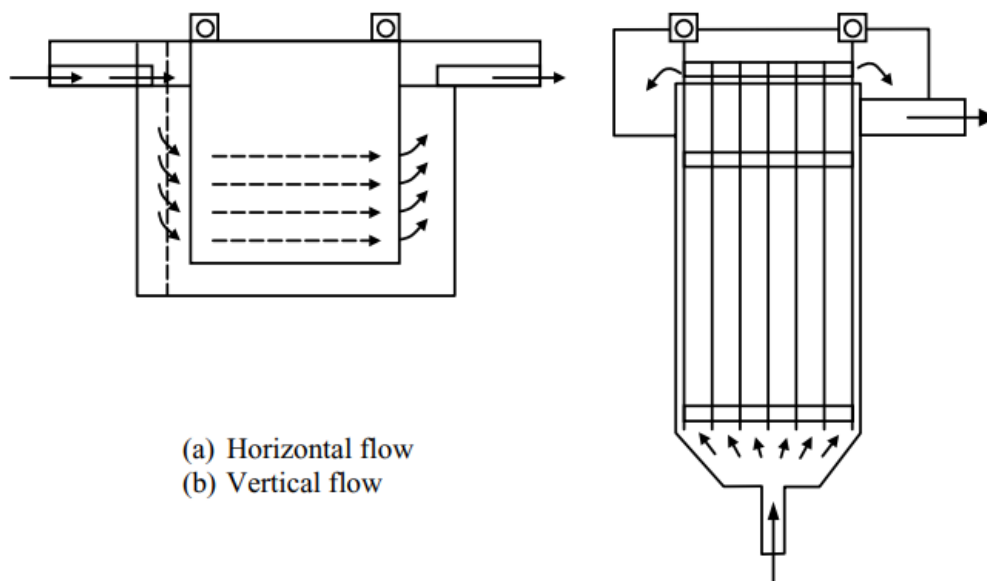


Figura 3.1 Differenza tra un reattore a flusso orizzontale e uno a flusso verticale. Da [119] con il permesso di Elsevier

In letteratura gli studi hanno proposto molte configurazioni possibili. In **Figura 3.3** sono sintetizzate le principali configurazioni, in continuo, usate negli articoli scientifici per il trattamento di arsenico [43]. Bisogna notare come le configurazioni rappresentate in **Figura 3.3** sono di particolare interesse nella nostra applicazione in quanto la rimozione di arsenico viene effettuata principalmente per acque provenienti da falde acquifere. Esistono, infatti, altre configurazioni e la differenza è mostrata nella *Parte 5*.

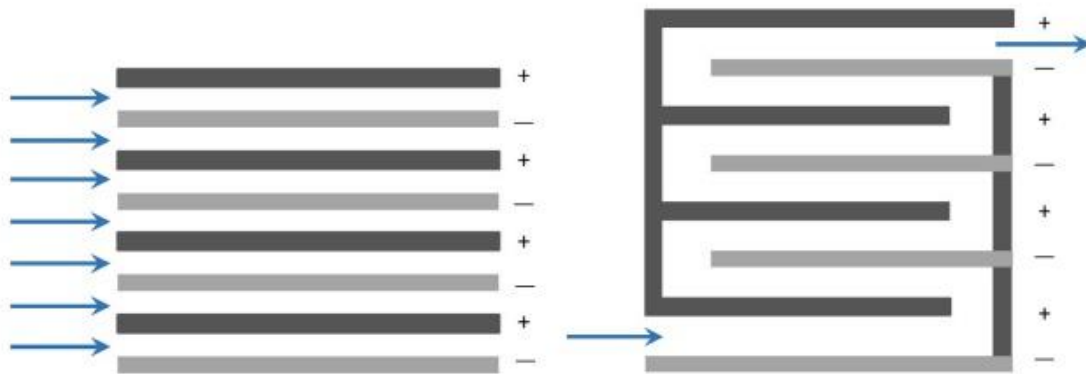


Figura 3.2 Rappresentazione della differenza tra *canale singolo* e *canali multipli*. Da [118] con i permessi di Elsevier

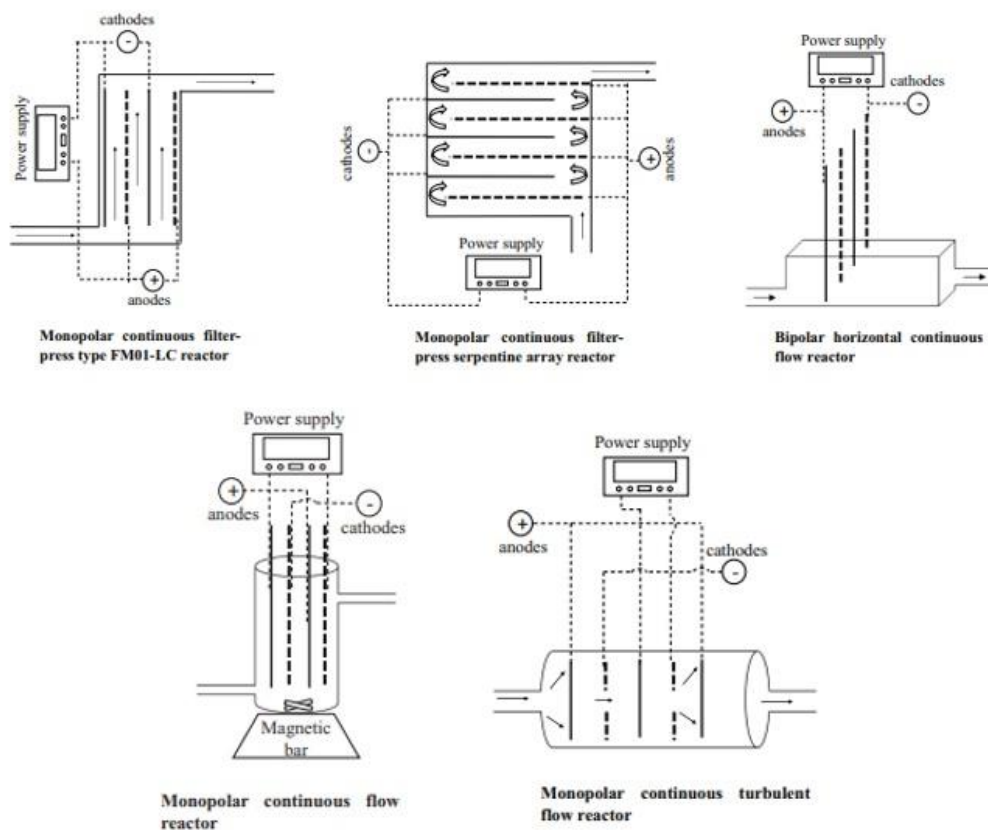


Figura 3.3 Principali configurazioni proposte in letteratura. Da [43] con i permessi di Elsevier

Sebbene gli studi possano dare un'idea delle configurazioni possibili dei reattori utilizzabili nel processo di EC e delle loro performance, è possibile considerare anche i design proposti nei brevetti, per avere un'idea dell'utilizzo di tale tecnologia in ambito industriale. In **Tabella 3.1** viene fatta una lista di brevetti per la rimozione di inquinante usando l'EC e dei design utilizzati per la fase reattiva. In molti brevetti la configurazione è flessibile, consentendo di modificare la connessione degli elettrodi e la portata. Alcune configurazioni riescono a trattare portate molto elevate grazie alla loro modularità. Si evince come la configurazione a canali multipli sia la favorita e come la configurazione a flusso verticale sia scelta per quasi tutte le applicazioni.

Tab. 3.3 Brevetti e caratteristiche di interesse

| Inquinante | Design | Info | Brevetto |
|---------------------------|--|--|-----------------|
| Qualsiasi | Canali Multipli | Portata max 1000 L/h Vtaggio max 240 V Connessione BP-S Corrente AC | [120] |
| Sospensioni colloidali | Colonna – A canale singolo | Portata max 1000 L/h | [121] |
| Acque industriali | Canali multipli – Vertical flow | Connessione BP-S Corrente DC con inversione polarità Portata anche oltre 1 L/s | [122] |
| Acque inquinate con azoto | Canali multipli – Vertical flow | Diffusore per bolle Connessione BP-S | [123] |
| Qualsiasi | Canali multipli | Diffusore per bolle Uso di unità di flocculazione, sedimentazione e filtrazione | [124] |
| Qualsiasi | Canali multipli – Vertical flow | Modularità delle celle Vtaggi da 0 a 50 V DC Portate oltre 1500 gal/min | [125] |
| Qualsiasi | Elettrodi con simmetria cilindrica | - | [126] |
| Qualsiasi | Canali multipli Vertical flow Elettrodi forati | Diffusore per bolle | [127] |

Tab. 3.3 Brevetti e caratteristiche di interesse (continuo)

| Inquinante | Design | Info | Brevetto |
|--------------------------------|------------------------------------|---|----------|
| Acqua industriale o municipale | Elettrodi forati | Corrente AC con cambio Turbolenza provocata per evitare passivazione Tramoggia per il fango integrata | [128] |
| Acque industriali | Canali multipli – Vertical flow | Due unità di EC in serie | [129] |
| Acqua industriale o municipale | Canali multipli | Unità cilindriche con elettrodi piani montabili in serie Turbolenza provocata Voltaggio medio 15 V | [130] |

3.1.2 Design del flocculatore

In alcuni studi per la rimozione di arsenico o cromo [90-97], prima di misurare l'efficienza di rimozione, il campione di acqua è stato miscelato e poi messo all'interno di contenitori, per circa un'ora, per lasciare il tempo ai processi di idrolisi, flocculazione, adsorbimento e sedimentazione di avvenire. Il grado di agitazione e i tempi utilizzati per far avvenire la flocculazione e la sedimentazione sono stati anche proposti per essere usati in eventuali unità scalate [97].

Come è stato scritto nel *Paragrafo 2.1.2* per un processo di flocculazione è necessaria una fase in cui la miscelazione è più vigorosa e una in cui la miscelazione è più delicata. Nel dimensionamento si è fatta considerato che, nella fase reattiva, la formazione delle bolle e la presenza del distributore di flusso riesca a garantire un miscelamento sufficiente [131,132] da non dover aggiungere un'unità che debba condurre la miscelazione vigorosa, peraltro con tempi di permanenza brevi, di circa un minuto.

Nei classici impianti di trattamento acque i tempi di flocculazione si aggirano attorno i 20-30 minuti [51]. E' stato, tuttavia, visto che dopo tempi di flocculazione di circa 10 minuti la distribuzione delle dimensioni dei fiocchi tende a rimanere pressoché stabile (vedi **Figura 3.4**) [62].

I flocculatori maggiormente utilizzati negli impianti di trattamento delle acque sono flocculatori che vedono l'utilizzo di giranti o flocculatori idraulici. Le differenze principali tra queste due configurazioni consistono nel fatto che, nel caso di girante, ci sarà un consumo energetico ad opera del motore, non ci saranno perdite di carico ma i costi relativi al mantenimento e installazione saranno più alti, mentre, nel caso del flocculatori idraulici, ci sarà un una certa perdita di carico, non ci sono parti in movimento e i costi di impianto e di manutenzione sono inferiori. Esiste anche una terza configurazione, con pale orizzontali, ma le dimensioni delle pale risultano eccessive ed è preferibile per portate elevate [51].

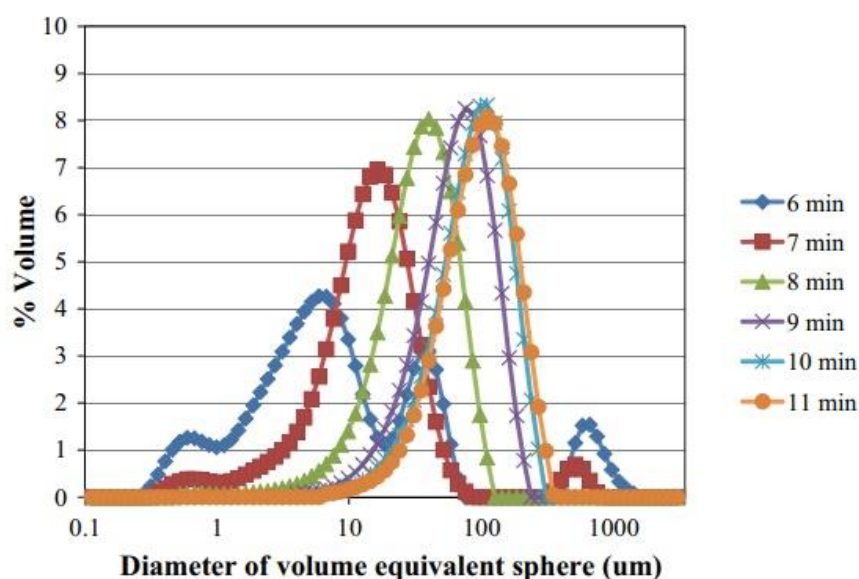


Figura 3.4 Distribuzione delle dimensioni dei fiocchi generati durante l'EC in tempi diversi. Dopo il minuto 5 non è stata più erogata corrente e avviene unicamente la miscelazione con un miscelatore magnetico. Da [62] con il permesso di Elsevier

Negli impianti tradizionali la flocculazione con giranti viene compartimentata e vengono create delle vanche in serie e, in ognuna di esse, vi è una girante (vedi **Figura 3.4**). Tale design è utile per alte portate, in cui, sarebbe necessario creare delle vasche enormi. Nel nostro caso, invece, in cui le portate sono dell'ordine dei L/s , questo tipo di configurazione non sarebbe necessaria ma basterebbe una sola vasca agitata. Precedentemente le rotanti più utilizzate erano le *rushton*, mentre ora sembrerebbero dare efficienze maggiori le *hydrofoil* (**Figura 3.5**, a causa del minore sforzo di taglio e, quindi, minore probabilità di rompere i fiocchi [51]. Altre considerazioni sul design sono che il profilo di velocità non deve mai superare i 2.5 m/s , che la velocità di rotazione non deve superare i 30 rpm , che il tempo di circolazione deve essere meno di un minuto e che i gradienti di velocità debbano essere tra 10 e 80 s^{-1} [51].

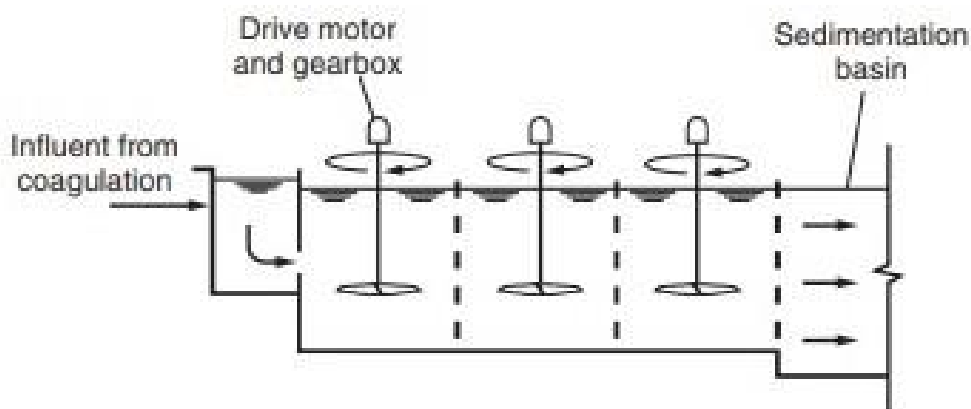


Figura 3.5 Esempio di flocculatore con giranti compartimentato. Da [51] con il permesso di John Wiley and Sons

Per i flocculatori idraulici esistono principalmente tre tipi di flocculatori: i *baffled channel*, i flocculatori *hydraulic jet* ed i flocculatori *coarse-media*. I flocculatori idraulici si comportano meglio in condizioni di basse portate. I flocculatori maggiormente utilizzati sono i *baffled channel* [51]. I flocculatori *hydraulic jet* hanno il vantaggio di garantire un buon livello di agitazione anche nel caso in cui le portate varino, tuttavia i dati relativi alle perdite di carico variano da configurazione a configurazione [51]. Infine i flocculatori *coarse-media* hanno il vantaggio di effettuare contemporaneamente una filtrazione ed una flocculazione ma esistono pochi dati in letteratura di tali flocculatori [51]. Un esempio di flocculatore *baffled channel* è rappresentato in **Figura 3.5**.

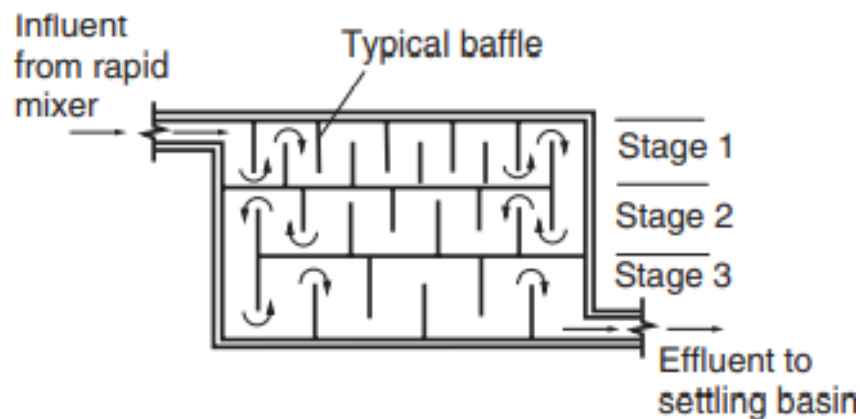


Figura 3.6 Esempio di flocculatore *baffled channel* a tre stadi. Da [51] con con il permesso di John Wiley and Sons

3.1.3 Design del sedimentatore

Il design dei sedimentatori è stato preso da classici sistemi di separazione a gravità utilizzati nei processi di trattamento di acque. Tale design consiste in un sedimentatore rettangolare (**Figura 3.6**). La scelta di questa configurazione nasce dalla semplicità e dal fatto che è tra le configurazioni a più basso costo [51]. Questo tipo di struttura è caratterizzato da quattro parti: l'ingresso, la zona di sedimentazione, l'uscita e la zona di raccolta fanghi.

L'ingresso deve garantire una buona distribuzione del liquido sull'intera sezione del sedimentatore. Tipicamente vengono utilizzate delle pareti diffusorie, ovvero delle pareti forate, in cui i buchi sono uniformemente distribuiti ed il loro diametro è di circa 100-200 mm. E' possibile anche proporre configurazioni in cui il liquido fuoriuscente dalla vasca di flocculazione raggiunga la vasca di sedimentazione senza dover utilizzare tubazioni [51]. Date le piccole portate ci si aspetta che la parete diffusoria in ingresso non sia necessaria e dunque non verrà utilizzata.

Nonostante l'altezza, in condizioni ideali, non sia un parametro che influenza la lunghezza del sedimentatore (vedi *Paragrafo 3.5.1*) nelle applicazioni reali è stato visto come piccole profondità rendono il sedimentatore poco pratico. Nel caso in cui non ci siano sistemi meccanici, poiché ci si aspetta che la maggior parte dei fiocchi sedimentano subito, per la rimozione del fango si stima una profondità maggiore nella prima parte, grazie anche alla presenza della tramoggia, per poi diminuire progressivamente [51].

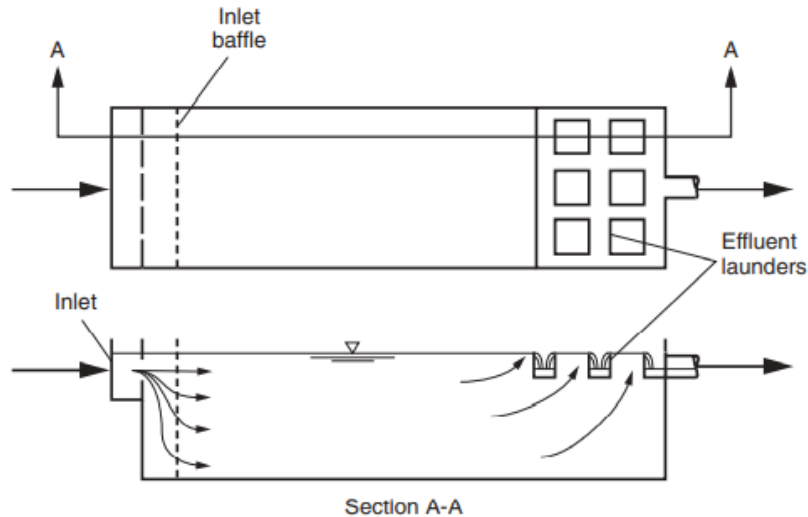


Figura 3.7 Sedimentatore rettangolare con pareti diffusorie in ingresso e lavatoi all'uscita. Da [51] con il permesso di John Wiley and Sons

La configurazione della tramoggia, nel caso di piccole portate, posta all'inizio della zona di sedimentazione, è rappresentata in **Figura 3.7**. Si nota come l'altezza della tramoggia (H_t) sia circa uguale l'altezza del sedimentatore

L'uscita è costituita tipicamente da dei lavatoi (**Figura 3.7**) ma può presentare anche uno sbarramento. L'acqua in uscita dal sedimentatore deve essere raccolta in maniera uniforme lungo tutta la larghezza e dimensioni troppo piccole dei lavatoi o dei sbarramenti possono comportare il trasporto di particelle solide, a causa della velocità eccessive in queste zone [51].

Esistono dei parametri da tenere in considerazione quando si effettua il design di un sedimentatore per il trattamento acque. Esistono delle proporzioni tra altezza, lunghezza e larghezza e dei vincoli sul numero di Reynolds e Froude. Si prenderà come riferimento un rapporto lunghezza-Profondità di circa 15:1, larghezza-Profondità di 3:1, lunghezza-larghezza di 4:1, il numero di Reynolds deve essere minore di 20000 e il numero di Fraude maggiore di 10^{-5} [51]. Anche un valore limite minimo sul valore di OR (vedi *Paragrafo 3.2.3.1*) è stato imposto a 2.5 [51].

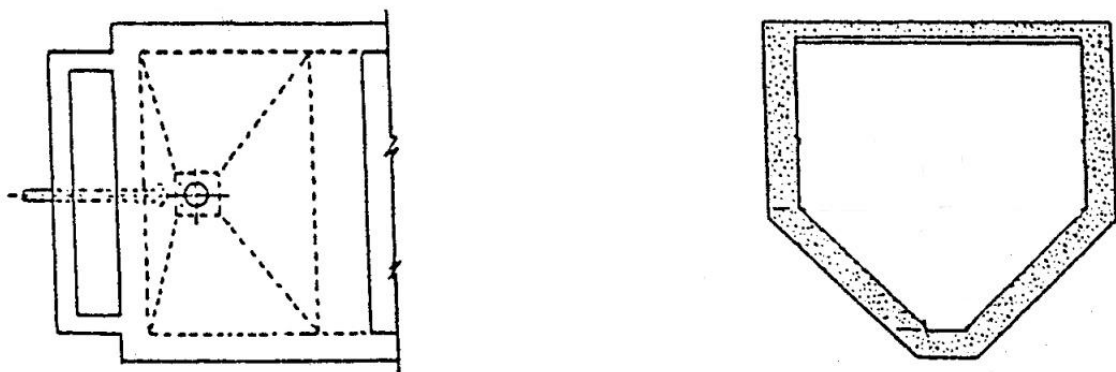


Figura 3.8 Esempio di tramoggia posta all'inizio del sedimentatore. Modificato da [133]

3.1.4 Design del filtro

Il design più comune del filtro per il trattamento acque è il filtro granulare [51]. Poiché la rimozione di particelle con dimensione di $10 - 50 \mu m$ (vedi dopo) risulta semplice, il design proposto dunque vede l'utilizzo di colonne contenenti antracite con dimensione del diametro abbastanza grossolana e stabilita più nel dettaglio nel *Paragrafo 3.2.3.2*, per capire meglio il significato delle varie grandezze. Date le piccole portate, è possibile utilizzare dei cilindri in plexiglass con diametro dell'ordine di $0.1 m$ e, grazie alla rimozione delle particelle più grosse, ci si aspetta il *backwash* poco frequente.

3.2 Modellazione

In questo paragrafo vengono descritti tutti gli approcci modellistici utilizzati per dimensionare le attrezzature utilizzate nella parte 4. In particolare, mentre il dimensionamento della fase reattiva è stato condotto tramite uno scale up di configurazioni proposte in studi, il dimensionamento dei flocculatori, dei sedimentatori e dei filtri è stato condotto utilizzando dei modelli ben noti in campo di trattamento acque.

3.2.1 Modellazione della parte reattiva

Nel *Paragrafo 4.1* si vedrà come la scelta dell'elettrocoagulatore sia ricaduta su un reattore FM01-LC, con configurazione a canali multipli. E' possibile scalare direttamente un reattore di questo tipo da studi esistenti in letteratura. Il vantaggio di questa configurazione è la possibilità di aumentare la portata semplicemente aumentando il numero di celle da utilizzare in parallelo.

3.2.1.1 Scale up di reattori a canale singolo e a canale multiplo

L'approccio utilizzato per scalare reattori a canali singoli o multipli (**Figura 3.2**) degli studi a quello proposto si basa su dei punti fondamentali e sulla condizione fondamentale di mantenere lo stesso rapporto S/V (superficie attiva anodo su volume):

1. Mantenere le stesse cinetiche di reazione;
2. Mantenere simili le proprietà elettriche;
3. Mantenere simili le proprietà fluidodinamiche;
4. Mantenere simili le proprietà di mass transfer;

La condizione 1 è stato necessario fare delle ipotesi. Prima di tutto si è considerato che l'alimentazione possa garantire un voltaggio sufficientemente alto per avere le stesse densità di corrente proposte nello studio, in questo modo si riesce ad avere una cinetica di produzione di coagulante simile (2.20). Tale condizione può essere verificata, ad esempio mediante delle curve di polarizzazione (vedi *Paragrafo 2.1.1.2*) dell'acqua da trattare. Inoltre bisogna richiedere le stesse cinetiche di coagulazione e di adsorbimento degli inquinanti. In questo caso si è considerato che il pH delle acque trattate e degli studi proposti siano molto simili e la richiesta possa essere efficacemente garantita se anche le condizioni 2, 3 e 4 siano verificate. A questo punto, nell'ipotesi che la condizione 1 sia verificata, per ottenere le stesse efficienze di rimozione degli inquinanti è necessario che i tempi di permanenza del reattore scalato (τ_s) e quello dello studio (τ_c) siano gli stessi [134].

Per la condizione 2 si è considerato numero di Wagner:

$$Wa = \frac{\sigma}{d} \left(\frac{d\eta}{di} \right) \quad (3.1)$$

Sarebbe preferibile mantenere sia nel reattore dello studio, sia in quello scalato lo stesso Wa [135] in ogni punto del reattore, tuttavia l'analisi sarebbe particolarmente complessa. Ci si è limitati a mantenere i parametri di distanza degli elettrodi e di conducibilità dell'acqua simili a quelli proposti nello studio, ipotizzando che, in questo modo l'andamento della sovratensione rispetto la corrente sia simile e, dunque, anche il numero di Wagner. L'ipotesi che la condizione sia valida in tutti i punti del reattore sembrerebbe avvalorata da uno studio [132] in cui si mostra che la densità di corrente di discosta leggermente dal valore medio solo in prossimità dell'ingresso e dell'uscita al reattore.

Per la condizione 3 si è ipotizzato che, poiché la cinetica delle reazioni elettrochimiche sia uguale nei due reattori, per quello detto dal punto 1, anche la turbolenza generata dall'evoluzione dell'idrogeno al catodo sia la stessa. Dunque ci si è limitati a mantenere nei due reattori lo stesso numero di Reynolds. Bisogna notare, tuttavia, che l'ipotesi risulta parzialmente vera se si passa da un *reattore a canale singolo* a un *reattore a canali paralleli*, infatti le regioni in cui avviene il cambio di direzione sono caratterizzate da un incremento della velocità di fluido locale [132].

Per la condizione 4 si sono fatte le stesse ipotesi precedenti in modo tale da rendere il mass transfer simile nei due reattori. Anche in questo caso c'è la limitazione dovuta nel passaggio da un tipo di reattore all'altro, tuttavia si è visto che la turbolenza è generata maggiormente nelle zone di ingresso ed uscita dal reattore e in minor parte dal cambio di direzione [132]. Si è considerato che il mass transfer risulti uguale nei due casi, per semplificare la trattazione.

Le relazioni utilizzate come base per scalare i reattori sono le (3.2)-(3.6) e rispecchiano le 4 condizioni proposte:

$$\left(\frac{S}{V} \right)_s = \left(\frac{S}{V} \right)_{cs} \quad (3.2)$$

$$i_s = i_{cs} \equiv i \quad (3.3)$$

$$\tau_s = \tau_{cs} \rightarrow \left(\frac{\dot{V}}{V} \right)_s = \left(\frac{\dot{V}}{V} \right)_{cs} \quad (3.4)$$

$$d_s = d_{cs} \equiv d \quad (3.5)$$

$$Re_s = Re_{cs} \rightarrow \frac{\rho u_s d_s}{\mu} = \frac{\rho u_{cs} d_{cs}}{\mu} \rightarrow u_s = u_{cs} \equiv u \rightarrow \left(\frac{\dot{V}}{A} \right)_s = \left(\frac{\dot{V}}{A} \right)_{cs} \quad (3.6)$$

Possiamo, dunque, definire il *fattore di scala (FS)*:

$$\frac{\dot{V}_s}{\dot{V}_{cs}} = \frac{V_s}{V_{cs}} = \frac{S_s}{S_{cs}} = \frac{A_s}{A_{cs}} = FS \quad (3.7)$$

Dove il pedice s indica il reattore scalato, il pedice cs indica il reattore del caso studio, S è la superficie attiva dell'anodo, V è il volume del liquido nel reattore, \dot{V} è la portata volumetrica e A è la sezione di passaggio del liquido. In tutti i casi il parametro FS è stato calcolato mediante il rapporto tra le portate. Si noti che la (4.1) dà la stessa condizione della (4.4) se si considera per S la superficie totale anodica e per V il volume in cui avviene l'effettivo processo di elettrocoagulazione.

Se partiamo dal presupposto che le dimensioni degli elettrodi $L_{1,s}$ e $L_{2,s}$ (vedi **Figura 4.3**) sono vincolate a causa dell'utilizzo degli elettrodi delle celle della *EcoCell* (Vedi *Paragrafo 4.1*). Per garantire le stesse proprietà elettriche, fluidodinamiche e di mass transfer si sono usate solo le (3.3), (3.5) e (3.6) per fissare Re e d , ma τ e non sarà lo stesso nei due reattori e la condizione (4.6) non sarà garantita per il rapporto S_s/S_{cs} .

Per un reattore *canali multipli* si ha che la sezione di passaggio del liquido è $A = NL_1d$, dove N è il numero di canali. Con riferimento alla **Figura 4.3**, alla (3.5) e alla (3.6) si ha:

$$N_s = FS \frac{A_{cs}}{L_{1,s}d} \quad (3.8)$$

Possiamo valutare anche l'ipotetico $L_{2,s}$ per garantire il giusto tempo di permanenza, nel caso in cui l'azienda ci conceda di ridimensionare le piastre, utilizzando la (4.10) e si è calcolato anche il rapporto $\left(\frac{S_s}{S_{cs}}\right)/FS$ che indica sia la quantità di elettrodo consumata in eccesso, ma anche la quantità di energia elettrica aggiuntiva (vedi la (3.17)).

Nel caso di dimensioni non vincolate possiamo modificare a nostro piacimento le dimensioni delle piastre, riducendo drasticamente i consumi di materiale. Dalle (4.1), (4.3) e (4.5), con riferimento a **Figura 4.3**, si ha:

$$\tau_{cs} = \frac{N_s(L_1L_2d)_s}{\dot{V}_s} \quad (3.9)$$

$$A_{cs} = \frac{L_{1,s}N_s d}{FS} \quad (3.10)$$

Sostituendo la (3.10) nella (3.9) si ottiene:

$$L_{2,s} = \frac{\tau_{cs}\dot{V}_s}{A_{cs}FS} = \tau_{cs}u \quad (3.11)$$

$$L_{1,s}N_s = \frac{FS A_{cs}}{d} \quad (3.12)$$

L'analisi con questo tipo di equazioni è stata condotta solo per i reattori che sono sembrati più efficienti per la rimozione.

3.2.1.2 Scale up di reattori differenti

Questo caso, in cui il reattore del caso studio non è ne un reattore a *canali paralleli* o a *canale singolo*, il sistema (3.2)-(3.6) così come è stato definito, non consente di soddisfare le quattro condizioni espresse nel *Paragrafo 3.2.1*. Poiché i reattori in questione hanno rapporti S/V piccoli, dovuti al fatto che la fase di produzione di coagulante e di flocculazione avvengono nella stessa struttura, in questo caso conviene generare la stessa concentrazione di coagulante mediante l'utilizzo di una densità di corrente uguale e di una superficie totale di elettrodo scalata con il fattore di scala. Dalla (2.1), trascurando il termine di efficienza:

$$C_{c,s} = \frac{i_s S_s M}{nF\dot{V}_s} = C_{c,cs} = \frac{i_{cs} S_{cs} M}{nF\dot{V}_{cs}} \rightarrow \frac{i_s S_s}{\dot{V}_s} = \frac{i_{cs} S_{cs}}{\dot{V}_{cs}} \quad (3.13)$$

Dove il pedice c indica la specie coagulante. Dunque le due concentrazioni sono uguali se è verificata la (4.2) e se vale:

$$\frac{S_s}{S_{cs}} = \frac{\dot{V}_s}{\dot{V}_{cs}} = FS \quad (3.14)$$

A questo punto le dimensioni delle singole piastre sono state scelte un base alla proposta della *EcoCell* (**Figura 2**), utilizzando sempre un reattore a *canali paralleli*, in cui la distanza degli elettrodi è rispetta la condizione (4.4) e il numero di elettrodi da utilizzare è dato da:

$$N_s = FS \frac{S_{cs}}{L_{1,s}L_{2,s}} \quad (3.15)$$

Nel *Paragrafo 4.1.5* è stata fatta anche una proposta di configurazione a partire dallo scale up di due studi condotto su reattori batch. Anche in questo caso si è preso come riferimento la dose di coagulante generata nel reattore.

3.2.1.3 Equazioni per i costi operazionali

Considerando la (2.44) e che la corrente è data da $I = iL_1L_2N$, il consumo energetico per il reattore è:

$$C_{en,sp} = \frac{UiL_1L_2}{\dot{V}} N \quad (3.16)$$

Facendo il rapporto tra la (3.16) nel caso scalato e non, considerando che la (3.3) sia valida, che il potenziale richiesto nel caso scalato per le stesse densità di corrente sia simile e dalla (3.7) si ha:

$$C_{en,sp,s} = C_{en,sp,cs} \left[\left(\frac{S_s}{S_{cs}} \right) / FS \right] \quad (3.17)$$

Si noti che, nel caso in cui valgono tutte le condizioni (4.1)-(4.5) allora il consumo energetico specifico è lo stesso sia nel caso scalato che non.

Per il calcolo del consumo elettrico è stata usata l'equazione:

$$C_{en,s} [\text{kW}] = C_{en,spec,s} \left[\frac{\text{kWh}}{\text{m}^3} \right] \cdot 0.001 \left[\frac{\text{m}^3}{\text{L}} \right] \cdot \dot{V}_s \left[\frac{\text{L}}{\text{s}} \right] \cdot 3600 \left[\frac{\text{s}}{\text{h}} \right] \quad (3.18)$$

Mentre per il costo monetario legato al consumo di elettricità è stata utilizzata la (2.45) nella seguente forma:

$$OC_{en} \left[\frac{\text{€}}{\text{s}} \right] = C_{en,s} [\text{kW}] \cdot \frac{1}{3600} \left[\frac{\text{h}}{\text{s}} \right] \cdot 0.1514 \left[\frac{\text{€}}{\text{kWh}} \right] \quad (3.19)$$

Per valutare il consumo di materiale metallico è stata usata l'equazione:

$$C_{el,s} \left[\frac{\text{g}}{\text{s}} \right] = \frac{i \left[\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \right] \cdot 0.001 \left[\frac{\text{A}}{\text{mA}} \right] \cdot 10000 \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{m}^2} \right] \cdot N_s L_{1,s} L_{2,s} [\text{m}^2]}{z \cdot 96485 \left[\frac{\text{C}}{\text{mol}} \right]} \cdot M \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] \quad (3.20)$$

Dove $z = 3$ per l'alluminio e $z = 2$ per il ferro. Per il calcolo del costo monetario per il consumo di elettrodo è stata usata la (2.27) nella seguente forma:

$$OC_{et} \left[\frac{\text{€}}{\text{s}} \right] = C_{el,s} \left[\frac{\text{gAl}}{\text{s}} \right] \cdot 0.001 \left[\frac{\text{kgAl}}{\text{gAl}} \right] \cdot 2.362 \left[\frac{\text{\$}}{\text{kgAl}} \right] \cdot 0.85 \left[\frac{\text{€}}{\text{\$}} \right] \quad (3.21)$$

$$OC_{et} \left[\frac{\text{€}}{\text{s}} \right] = C_{el,s} \left[\frac{\text{gFe}}{\text{s}} \right] \cdot 0.001 \left[\frac{\text{kgFe}}{\text{gFe}} \right] \cdot 0.217 \left[\frac{\text{\$}}{\text{kgFe}} \right] \cdot 0.85 \left[\frac{\text{€}}{\text{\$}} \right] \quad (3.22)$$

I costi operazionali, dunque, saranno descritti in termini di €/s.

3.2.2 Modellazione della parte di crescita degli aggregati

3.2.2.1 Contenitori agitati cilindrici

Nella fase di coagulazione/flocculazione è necessario favorire la frequenza dell'impatto (*Paragrafo 2.1.2*) affinché si possano generare specie polimeriche di grandi dimensioni. Queste, infatti, possono sedimentare ed essere separate più facilmente. Un metodo per generare della turbolenza è quello di far effettuare lo step in un reattore agitato. Il metodo utilizzato per il design del flocculatore si fondano sulle proporzioni "standard" [51,136]. Inoltre per i processi di flocculazione le giranti *hydrofoil* siano quelle che formano fiocchi di maggior dimensione media [66].

Utilizzando le configurazioni più comuni di un contenitore miscelato [51,136], con riferimento alla **Figura 3.9**, D_a è il diametro della girante, D_t è il diametro della sezione del reattore, H è l'altezza del liquido dal fondo, J è lo spessore dell'aletta di miscelazione ed E_g è la distanza della girante dal fondo. Si hanno le seguenti proporzioni:

$$\frac{D_a}{D_t} = \frac{1}{2} \quad (3.23)$$

$$\frac{H}{D_t} = 1 \quad (3.24)$$

$$\frac{J}{D_t} = \frac{1}{12} \quad (3.25)$$

$$\frac{E_g}{D_t} = \frac{1}{3} \quad (3.26)$$

Poiché si tratta un reattore in continuo, se τ è il tempo di permanenza del reattore e \dot{V} è la portata, sempre con riferimento alla **Figura 3.9**, si deve avere:

$$V = \tau \dot{V} = \frac{\pi D_t^2 H}{4} \quad (3.27)$$

Dalla (3.27) e riarrangiando i termini si ha:

$$D_t = \sqrt[3]{\frac{4V}{\pi}} \quad (3.28)$$

Per calcolare la potenza consumata dal processo e il tempo di circolazione del liquido è necessario utilizzare delle correlazioni empiriche. Si definiscono il *numero di potenza* (N_p), il *numero di Reynolds* (Re_g) e il *numero di pompaggio* (N_Q) come seguono:

$$N_p \equiv \frac{P}{\omega^3 D_a^5 \rho} \quad (3.29)$$

$$Re_g \equiv \frac{D_a^2 \omega \rho_L}{\mu} \quad (3.30)$$

$$N_Q \equiv \frac{Q}{\omega D_a^3} \quad (3.31)$$

Dove P è la potenza consumata, ω è la velocità della girante (in giri al secondo), ρ è la densità, μ è la viscosità del liquido e Q è la portata generata dalla rotante. Il valore di N_Q varia da girante a girante, per una *rushton* vale $N_Q = 0.72$ e per una *hydrofoil* vale $N_Q \cong 0.5$ [51].

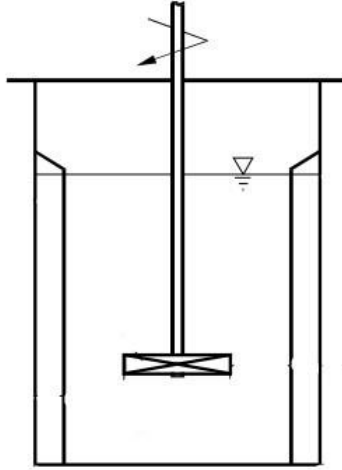


Figura 3.9 Schema di un miscelatore agitato. Modificato da [137]

Se $Re > 10^4$ allora N_p non dipende dal Re e il flusso è completamente turbolento [136], in queste condizioni vale:

$$N_p = K_T \quad (3.32)$$

Dove K_T è un parametro trovato empiricamente che dipende unicamente dal tipo di rotante utilizzato. Ad esempio, per una turbina rushton $K_T = 5.75$ [136], mentre per una rotante a 3 lame inclinata (*hydrofoil*) $K_T \cong 0.25$ [51]. Tipicamente il grado di agitazione può essere descritto anche dal gradiente di velocità \bar{G} [51] definito nel seguente modo:

$$\bar{G} = \sqrt{\frac{P}{\mu V}} \quad (3.33)$$

Tipicamente si fissa \bar{G} e si può calcolare direttamente P . Infine il tempo di circolazione del fluido è dato da:

$$t_c = \frac{V}{Q} \quad (3.34)$$

3.2.2.2 Contenitori agitati rettangolari o quadrati

Per un contenitore rettangolare o quadrato il parametro di riferimento è T_e , definito a partire dalla sezione ortogonale all'asse della rotante (A_{plan}) nel seguente modo [51]:

$$T_e = \sqrt{\frac{4A_{plan}}{\pi}} \quad (3.35)$$

Le proporzioni sono riferite a tale parametro, ottenendo:

$$\frac{D_a}{T_e} = \frac{1}{2} \quad (3.36)$$

$$\frac{H}{T_e} = 1 \quad (3.37)$$

$$\frac{E_g}{T_e} = \frac{1}{3} \quad (3.38)$$

$$\frac{J}{L} = \frac{1}{12} \quad (3.39)$$

Dove L è il lato minore del rettangolo o il lato del quadrato. Si ha che il volume del liquido nell'agitatore è:

$$V_{liq} = \tau \dot{V} = A_{plan} H = \frac{\pi T_e^2 H}{4} \quad (3.40)$$

E quindi posso calcolare T_e allo stesso modo del diametro del caso circolare:

$$T_e = \sqrt[3]{\frac{4V}{\pi}} \quad (3.41)$$

I numeri adimensionali e le altre proprietà sono calcolabili allo stesso modo della procedura descritta nel precedente paragrafo.

3.2.2.3 Flocculatore idraulico

Nel caso di un flocculatore idraulico è possibile valutare il gradiente di velocità (\bar{G}) equivalente [51]:

$$\bar{G}_{eq} = \sqrt{\frac{\rho g h_{tot}}{\mu \tau}} \quad (3.42)$$

Dove h_{tot} è l'*head loss* dovuta al flocculatore idraulico. Una seconda relazione è data da [51]:

$$\bar{G}_{eq} = 62.5 \frac{h_i}{\tau_i \mu} \quad (3.43)$$

In cui il pedice tot indica tutto il flocculatore, il pedice i indica il singolo canale, τ è il tempo di permanenza e h è la perdita di carico in termini di *head loss*. Il valore di h è calcolabile utilizzando la seguente correlazione:

$$h_i = k \left(\frac{u_f^2}{2g} \right) \quad (3.44)$$

Dove k è l'*head loss coefficient* che vale 2.5-4 [51]. Se \bar{G} e τ sono dei parametri fissati allora si può calcolare h_{tot} con la seguente relazione:

$$h_{tot} = N_f h_i = N_f k \left(\frac{u_f^2}{2g} \right) = \frac{\mu \tau}{\rho g} \bar{G}^2 \quad (3.45)$$

Dove N_f è il numero di canali e nell'ultima uguaglianza si è usata la (3.42). Si ha che:

$$u_f = \frac{\dot{V}}{W_f H_f} \quad (3.46)$$

Dove W_f è la larghezza e H_f è l'altezza del pelo libero del liquido dal fondo del canale. Si può riscrivere le precedenti equazioni nel seguente modo:

$$\frac{2\mu\tau}{\rho k \dot{V}^2} \bar{G}_{eq}^2 \equiv \varphi = \frac{N_f}{(W_f H_f)^2} \quad (3.47)$$

Se si fissano due tra W_f , H_f e N_f si trova il terzo parametro. Infine L_f può essere dato da:

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}} = \frac{N L_f W_f H_f}{\dot{V}} \rightarrow L = \frac{\tau \dot{V}}{L_f W_f H_f} \quad (3.48)$$

3.2.3 Modellazione della parte di separazione

Nel caso di utilizzo di piccole concentrazioni di inquinante, ci aspettiamo la formazione di particelle di tipo I o tipo II (**Figura 2.12**). Queste particelle possono essere separate utilizzando delle camere a gravità [51].

3.2.3.1 Camera a gravità

La separazione delle particelle di tipo I o tipo II è sufficiente utilizzare delle vasche di sedimentazione rettangolari (**Figura 3.10**). Per modellare la sedimentazione in tali vasche si fanno le seguenti ipotesi [51]:

- *Plug flow* nella *settling zone*;
- Componente orizzontale di velocità costante nella *settling zone*;
- Concentrazione uniforme di particelle di ogni dimensione nella *settling zone*;
- Ogni particella sedimenta senza interferenze di altre particelle.

Tutte le particelle hanno una componente di velocità orizzontale, uguale alla velocità del fluido, e una verticale, uguale alla velocità terminale di caduta u_t e diretta verso il basso. Con riferimento alla **Figura 3.10** si può affermare che le particelle più difficili da rimuovere sono quelle che si trovano vicino al battente, in quanto devono percorrere tutta l'altezza della *settling zone*. Si definisce, dunque, la velocità critica di sedimentazione u_c nel seguente modo [51]:

$$u_c \equiv OR = \frac{h_0}{\tau} = \frac{\dot{V}}{W_s L_s} \quad (3.49)$$

Dove W indica lo spessore del sedimentatore e OR è chiamato overflow rate. Quindi, per come è stato definito u_c , tutte le particelle con $u_t \geq u_c$ sedimenteranno indipendentemente dalla posizione in cui si trovano all'ingresso della *settling zone* [51].

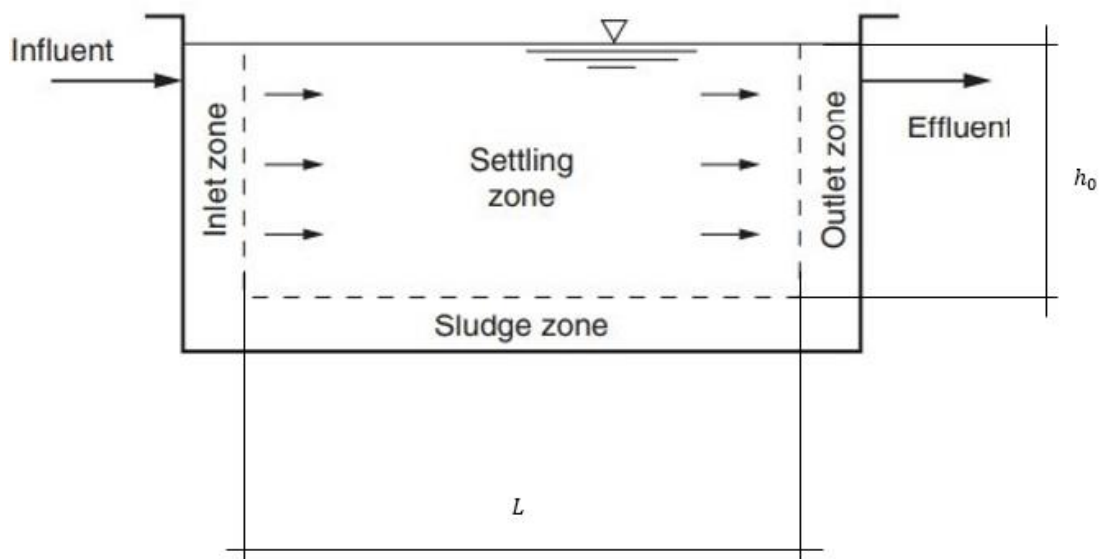


Figura 3.10 Schema di una camera a gravità orizzontale. Modificata da [51]

Per dimensionare il sedimentatore è possibile, dunque, fare in modo che u_c coincida con u_t calcolata con la dimensione più piccola delle particelle che entreranno nel sedimentatore.

3.2.3.2 Filtro granulare

Il modello di filtrazione proposto è stato elaborato da Yao et al. [138]. L'equazione generale che descrive la variazione spaziale e temporale di concentrazione di una particella è data da [138]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \underline{v} \cdot \underline{\nabla} C = D_{bm} \nabla^2 C + \left(1 - \frac{\rho}{\rho_p}\right) \frac{mg}{3\pi\mu d_p} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (3.50)$$

Dove $C = C(t, \underline{x})$ è la concentrazione locale, $\underline{v} = \underline{v}(\underline{x})$ è la velocità locale, D_{bm} è il coefficiente di diffusione delle particelle da rimuovere e $\underline{x} = (x, y, z)$ è la posizione nel sistema. Poiché la risoluzione della (3.50) risulta possibile solo numericamente, è necessario descrivere la rimozione in termini di efficienza di rimozione. In esso si considera l'accumulo di particella su un singolo grano, detto "collettore", del filtro. Si ipotizza che ogni singolo collettore sia indipendente dagli altri, che rimanga nello stesso punto dello spazio e che il moto del fluido e delle particelle sia unidirezionale. L'accumulo sul singolo collettore è dato dalla quantità di particelle che entrano nell'area di influenza del collettore (**Figura 3.11**) moltiplicato per l'efficienza di trasporto (η_T) e per l'efficienza di adesione (α). Infine si considera che il trasporto diffusivo sia trascurabile rispetto a quello convettivo.

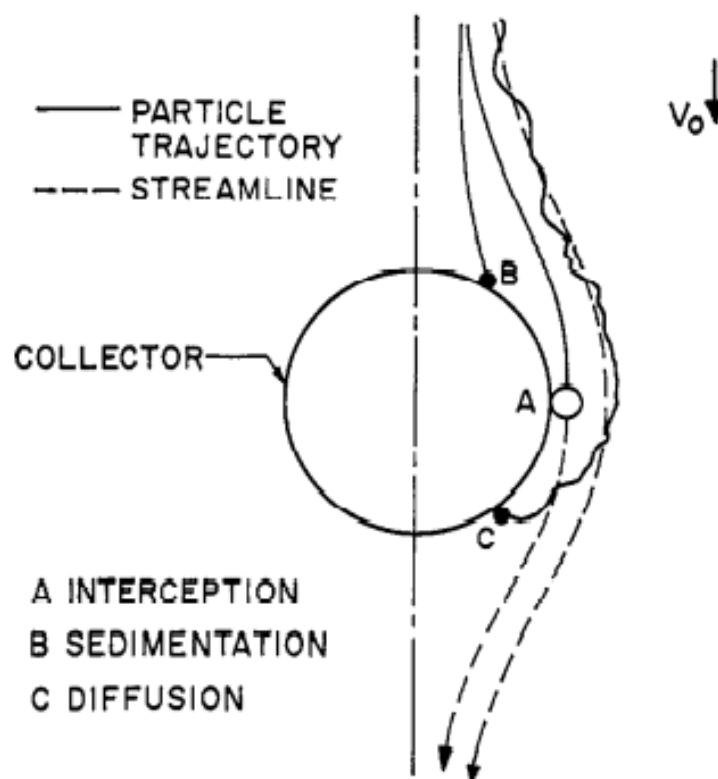


Figura 3.11 Rappresentazione delle modalità di filtrazione ad opera dei grani. Si noti come l'area di influenza della particella è più grande della sua sezione grazie a fenomeni di intercettazione e diffusione. Da [138] con i permessi dell'American Chemical Society

L'accumulo di massa che aderisce su un singolo collettore, dunque, è dato dal flusso di massa di particelle che si avvicina per le due efficienze:

$$m_{acc} = \frac{vC\pi}{4} d_c^2 \eta_T \alpha \quad (3.51)$$

Il numero di collettori in un volumetto Adz del letto cilindrico è dato da:

$$N_c = \frac{(1-\varepsilon)Adz}{\left(\frac{\pi}{6}\right)d_c^3} \quad (3.52)$$

Se si fa un bilancio su un elemento differenziale del letto si ha:

$$N_c m_{acc} = \dot{m}_p(z) - \dot{m}_p(z + dz) \quad (3.53)$$

Ricordando che $\dot{m}_p = \dot{V}C$ e sostituendo le (3.51)-(3.52) si ottiene

$$\frac{dC}{dz} = -\frac{3(1-\varepsilon)\eta_T \alpha L}{2d_c} \quad (3.54)$$

Integrando dalla $z=0$ a $z=L$ si ha [138]:

$$\frac{C}{C_0} = \exp\left(-\frac{3(1-\varepsilon)\eta_T \alpha L}{2d_c}\right) = \exp(-\xi) \quad (3.55)$$

Si noti che si pone d_c proprio uguale al valore di EC . Per determinare la concentrazione di particelle in uscita dal sedimentatore è dunque necessario valutare le efficienze di trasporto e di adesione. Se si ipotizza che le particelle da rimuovere siano completamente destabilizzate allora si può porre $\alpha = 1$ [138]. La determinazione dell'efficienza di trasporto, invece, può essere calcolata considerando che l'efficienza complessiva di trasporto è data dalla somma dell'efficienza di intercettazione, di sedimentazione e di diffusione (**Figura 3.11**) [138]:

$$\eta_T = \eta_I + \eta_G + \eta_D \quad (3.56)$$

Poiché le relazioni Yao, Habibian e O'Melia sottostimano l'efficacia di filtrazione [138] le relazioni usate sono quelle di Tufenkji e Elimelech [51]:

$$\eta_I = 0.55A_S N_A^{1/8} N_R^{1.675} \quad (3.57)$$

$$\eta_G = 0.22N_R^{-0.24} N_{VdW}^{0.053} N_G^{1.11} \quad (3.58)$$

$$\eta_D = 2.4A_S^{1/3} N_R^{-0.081} N_{VdW}^{0.052} Pe^{-0.715} \quad (3.59)$$

Dove:

$$A_S = \frac{2(1-\gamma^5)}{2-3\gamma+3\gamma^5-2\gamma^6} \quad (3.60)$$

$$\gamma = (1 - \varepsilon)^{1/3} \quad (3.61)$$

$$N_A = \frac{N_{VdW}}{N_R Pe} = \frac{Ha}{3\pi\mu d_p v} \quad (3.62)$$

$$N_R = \frac{d_p}{d_c} \quad (3.63)$$

$$N_{VdW} = \frac{Ha}{k_B T} \quad (3.64)$$

$$N_G = \frac{g\Delta\rho d_p^2}{18\mu v} \quad (3.65)$$

$$Pe = \frac{3\pi\mu d_p d_c v}{k_B T} \quad (3.66)$$

Dove Ha è la costante di Hamaker, k_B è la costante di Boltzmann, v è la velocità di filtrazione.

Utilizzando la (3.55) è possibile valutare l'efficacia di grani con dimensioni diverse a parità dell'altezza del letto o è possibile valutare l'altezza necessaria per la rimozione data con una certa dimensione di grani. Nella valutazione dell'altezza della colonna si terrà conto che i rapporti tipici per l'antracite si aggirano attorno ai $L/d_c \cong 675$ [139]. Valori elevati di L , infatti, garantirebbero tempi tra un'operazione di *backwashing* e l'altra più lunghi. Il rapporto tra il diametro di colonna e quello di particella deve essere circa $D/d_c \cong 50$ [51] mentre valori non troppo bassi di d_c eviterebbero fenomeni di *channelling*.

4. Proposte di configurazioni per acque potabili

Le proposte fatte per la rimozione del cromo e dell'arsenico vedono la separazione del processo di elettrocoagulazione in tre parti distinte:

1. Parte reattiva
2. Crescita degli aggregati
3. Separazione

La scelta di dividere il processo in tre parti distinte nasce dalla necessità di poter utilizzare i pochi dati in letteratura legati al trattamento di acque in continuo. La fase reattiva consiste nella produzione del coagulante ed è legato all'elettrochimica (vedi *paragrafo 2.1.1*), la parte di crescita degli aggregati è legata alla coagulazione/flocculazione (vedi *paragrafo 2.1.2*) e la parte di separazione è legata alla sedimentazione (vedi *paragrafo 2.1.3*). Infine verranno fatte anche delle considerazioni sul trattamento dei fanghi generati dal processo.

4.1 Parte reattiva

Un primo approccio è quello di prendere degli studi presenti in letteratura che conducono degli studi in continuo ed effettuare uno scale up. L'idea alla base di questo primo approccio è quella di utilizzare studi che presentano le proprietà dell'acqua simili a quelle considerati nell'introduzione ed effettuare uno scale up (vedi *Paragrafo 3.3*). Nei vari studi analizzati sono stati presi in considerazione diversi casi in cui la rimozione è massima, oppure casi in cui la rimozione consente una percentuale vicina al 75% (in modo da raggiungere circa $5 \mu\text{g/L}$ di inquinante in uscita, ben più basso del limite di legge) e il costo energetico è minimo.

4.1.1 Design e forma degli elettrodi selezionati

Gli studi proposti propongono sia le configurazioni a *canale singolo* sia configurazioni a *canale multiplo* (**Figura 3.2**). Si è scelto di adottare sempre una configurazione a *canali multipli*, in quanto, per mantenere le stesse proprietà fluidodinamiche per un *canale singolo*, una delle dimensioni dell'elettrodo risulterebbe impraticabile. Si è ipotizzato di utilizzare un reattore simile al FM01-LC (**Figura 4.1**), optando per la direzione del flusso *vertical flow*, per semplicità di sostituzione di elettrodi (**Figura 3.1**). Si noti come questa configurazione sia comunemente utilizzata anche nei brevetti proposti di elettrocoagulatori industriali (**Tabella 3.3**).

Nel reattore FM01-LC ogni elettrodo è intervallato da un distributore del flusso per bagnare tutta la superficie utile ed è possibile aggiungere anche dei promotori di turbolenza. Per le forme e le dimensioni dell'elettrodo si sono presi come riferimento delle *fuel cell* di un'azienda svedese, la *EcoCell*. Queste presentano le stesse caratteristiche del FM01-LC. Per alte portate è stata usata la *Electro Prod Cell*, mentre per portate ridotte sono state usate le *Electro Syn Cell*. (**Figura 4.2**). La forma degli elettrodi e dei separatori di flusso sono rappresentate in maniera semplificata in **Figura 4.3**.

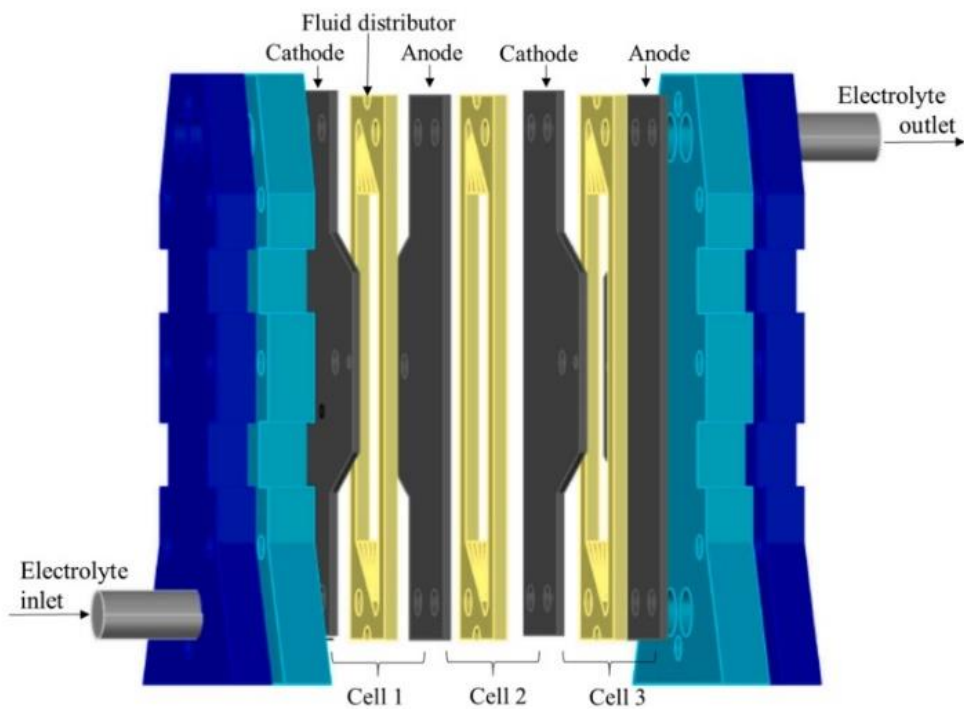


Figura 4.1 Rappresentazione di un reattore FM01-LC a tre celle. Da [97] con i permessi di Elsevier



Figura 4.2 Fotografia di una *Electro Syn Cell* (a sinistra) e di una *Electro Prod Cell* (a destra). Da [140]

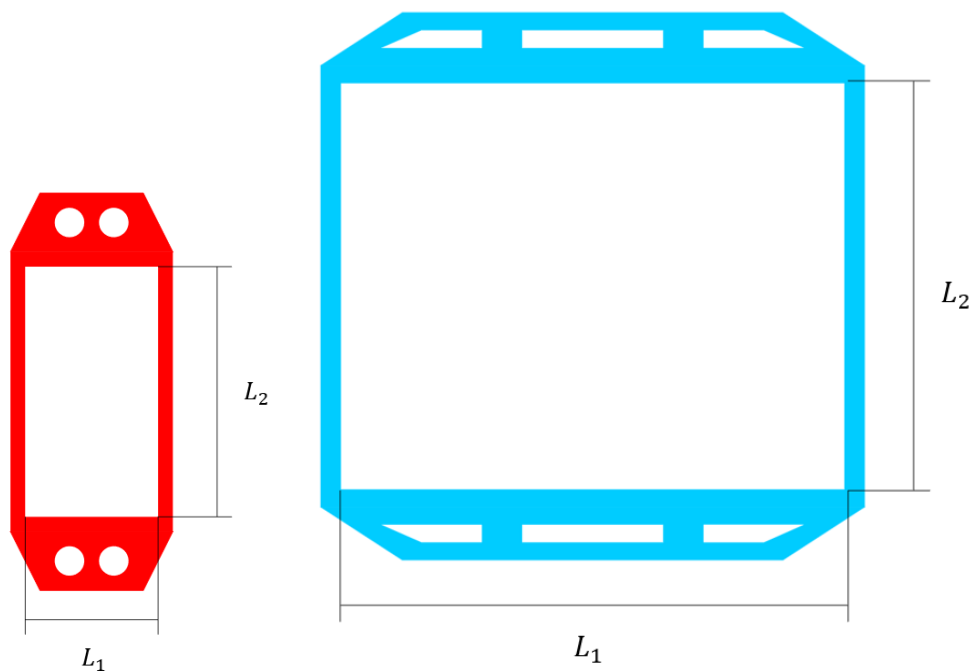


Figura 4.3 Rappresentazione della sezione utile del distributore della *Electro Prod Cell* (azzurro) e *Electro Syn Cell* (rosso). Si noti come la direzione del flusso è parallela a L_2 .

Ogni dimensionamento vede il trattamento di $0.5 L/s$ (ovvero la portata target), $0.1 L/s$ e $5 L/s$ per valutare i consumi richiesti se si vuole scalare ulteriormente il processo. Nel dimensionamento è stato considerato unicamente il numero di canali e, dunque, di elettrodi necessari per raggiungere o le stesse condizioni del generico caso studio o le stesse dosi di coagulante richieste dal caso studio. Poiché la portata di acqua durante l'anno può variare, le proposte finali (fatte nella *Paragrafo 3*) vedranno l'utilizzo di un numero maggiore di celle in modo tale da garantire il funzionamento del processo sia nel caso in cui le portate aumentino, sia nel caso in cui si debba fare manutenzione. Tale aumento consiste nell'aumento del numero di celle (N_{moduli}) rispetto al numero richiesto dal processo, con un minimo di una cella aggiuntiva. Considerazioni analoghe sono state fatte per gli apparati di flocculazione e di sedimentazione.

Si è considerato che la *Electro Syn Cell* abbia le dimensioni $L_1 = 0.25 m$ e $L_2 = 0.5 m$, con una superficie totale di elettrodo di $S = 0.125 m^2$, mentre la *Electro Prod Cell* ha le dimensioni $L_1 = L_2 = 1m$. Dalla scheda tecnica [140] delle due celle si ha una superficie massima di elettrodo $S_{max} = 1 m^2$ per la *Electro Syn Cell* e $S_{max} = 16 m^2$ per la *Electro Prod Cell*. Si considera che ogni modulo abbia 8 elettrodi per la *Electro Syn Cell* e 16 per la *Electro Prod Cell*, corrispondenti a 7 e 15 canali.

Si noti come per una *Electro Syn Cell* la corrente che passa nella singola coppia di elettrodi, per una densità di corrente media per le applicazioni di EC ($\sim 5mA/cm^2$), sia pari a $6.25 A$, ovvero $43.75 A$ per cella. Questi valori sono vicini a valori proposti in letteratura per applicazioni industriali [141] ed è molto vicino al valore ottimale di corrente proposto da Amor et al. (1998) [142] per rapporti A/V elevati.

Nei vari casi studi si sono calcolati i parametri FS , d_s e N_s , per il design del reattore e, nel caso sia possibile modificare le dimensioni delle piastre, $L_{2,s}$.

4.1.2 Abbattimento di arsenico con dimensioni vincolate

In questo paragrafo verranno illustrati dei casi studio in cui sono stati usati reattori a *canale singolo* per il trattamento di acqua inquinata con arsenico. Lo scale up è stato effettuato calcolando inizialmente il valore di FS dalla (3.14) utilizzando il rapporto tra le portate. Si è fissata la stessa distanza agli elettrodi e la stessa densità di corrente del caso studio, in accordo con le (3.3) e (3.5). Le dimensioni di elettrodo sono fissate dalla scelta della *Electro Syn Cell* o *Electro Prod Cell* e il numero di canali nella configurazione scalata sono calcolati con la (3.8). Il criterio (3.4) è soddisfatto se il parametro $(S_s/S_{cs})/FS$ è pari all'unità. Dunque questo parametro è stato calcolato al fine di validare l'intero scale up. Infine sono stati calcolati tutti i consumi di elettrodo e energetici.

4.1.2.1 Caso studio Flores et al. (2013)

Uno studio del 2013 [91] ha trattato l'elettrocoagulazione di acqua dal sottosuolo utilizzando un reattore in continuo. Dopo l'aggiunta di 1 mg/L di ipoclorito la conduttività dell'acqua ha raggiunto il valore di $392\ \mu\text{S/cm}$. La concentrazione iniziale di arsenico è di $59\ \mu\text{g/L}$ e il processo di rimozione è stato condotto con un *Filter Press Reactor* (FPR, **Figura 4.4**) che lavora in continuo con degli elettrodi in alluminio. Il numero di canali è 6 nell'impianto pilota, la superficie anodica di elettrodo per ogni canale è di 24.7 cm^2 ($L_{1,cs} \cdot L_{2,cs}$), la distanza degli elettrodi è di 6 mm , la lunghezza del canale è di 8.1 cm e l'altezza dell'elettrodo è di 3.05 cm . Bisogna considerare, inoltre, che è stato dato il tempo al sistema di flocculare e adsorbirsi in dei contenitori dopo le analisi.

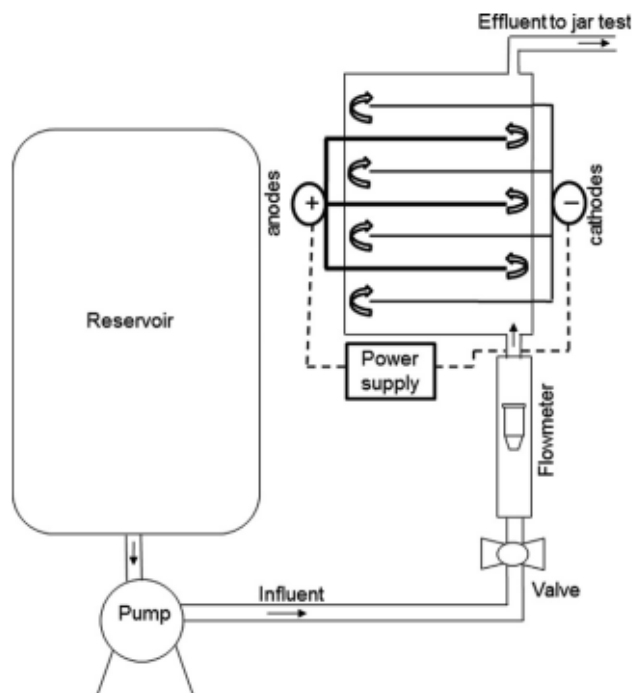


Figura 4.4 Schema del FPR utilizzato nello studio di Flores et al. (2013). Da [91] con i permessi di Elsevier

L'efficienza massima si riscontra con una rimozione completa dell'arsenico è accompagnata dall'utilizzo di un potenziale di 10.6 V, una densità di corrente di 5 mA/cm² e una velocità del liquido di 0.91 cm/s. Per calcolare la portata è stata usata la seguente relazione:

$$\dot{V} \left[\frac{L}{s} \right] = u \left[\frac{cm}{s} \right] \cdot A [cm^2] \cdot \frac{1}{1000} \left[\frac{L}{cm^3} \right] \quad (4.1)$$

Ottenendo circa 0.00167 L/s. Il consumo energetico non è stato preso dal paper infatti i dati sembrerebbero sbagliati (e-mail con l'autore) e sono stati calcolati utilizzando la (3.18), dando il valore di 1.3 kWh/m³. La configurazione e i consumi dei reattori scalati sono in **Tabella 4.1**.

Il consumo minimo si riscontra con un'efficienza di rimozione di circa il 66%, dall'utilizzo di un potenziale di 7.9 V, una densità di corrente di 4 mA/cm² e una velocità del liquido di 1.82 cm/s. Dalla (4.22) si ottiene una portata di 0.00334 L/s e il consumo energetico calcolato dalla (4.18) è 0.39 kWh/m³. I dati sono riportati in **Tabella 4.2**.

Tabella 4.1 Configurazione 1 del reattore scalato dal caso studio di Flores et al. (2013)

| Portata [L/s] | 0.1 | 0.5 | 5 |
|--|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Configurazione | <i>Canali multipli</i> | <i>Canali multipli</i> | <i>Canali multipli</i> |
| Cella usata | <i>Electro Syn Cell</i> | <i>Electro Syn Cell</i> | <i>Electro Prod Cell</i> |
| <i>FS</i> | 60 | 300 | 3000 |
| <i>d_s</i> [mm] | 6 | 6 | 6 |
| <i>L_{1,s}</i> [m] | 0.25 | 0.25 | 1 |
| <i>L_{2,s}</i> [m] | 0.5 | 0.5 | 1 |
| <i>N_s</i> | 8 | 37 | 92 |
| <i>N_{moduli}</i> | 2+1 | 6+1 | 12+2 |
| <i>(S_s/S_{cs})/FS</i> | 1.12 | 1.04 | 2.07 |
| <i>C_{en,s}</i> [kW] | 0.52 | 2.43 | 48.43 |
| <i>OC_{en}</i> [€/s] | 1.08 · 10 ⁻⁵ | 1.02 · 10 ⁻⁴ | 2.04 · 10 ⁻³ |
| <i>C_{et,s}</i> [g/s] | 4.66 · 10 ⁻³ | 0.022 | 0.43 |
| <i>OC_{et}</i> [€/s] | 9.35 · 10 ⁻⁶ | 4.42 · 10 ⁻⁵ | 8.59 · 10 ⁻⁴ |

Tabella 4.2 Configurazione 2 del reattore scalato dal caso studio di Flores et al. (2013)

| Portata [L/s] | 0.1 | 0.5 | 5 |
|-------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Configurazione | <i>Canali multipli</i> | <i>Canali multipli</i> | <i>Canali multipli</i> |
| Cella usata | <i>Electro Syn Cell</i> | <i>Electro Syn Cell</i> | <i>Electro Prod Cell</i> |
| <i>FS</i> | 30 | 150 | 1500 |
| d_s [mm] | 6 | 6 | 6 |
| $L_{1,s}$ [m] | 0.25 | 0.25 | 1 |
| $L_{2,s}$ [m] | 0.5 | 0.5 | 1 |
| N_s | 4 | 19 | 46 |
| N_{moduli} | 2+1 | 6+1 | 12+1 |
| $(S_s/S_{cs})/FS$ | 1.12 | 1.07 | 2.07 |
| $C_{en,s}$ [kW] | 0.16 | 0.77 | 14.90 |
| OC_{en} [€/s] | $6.73 \cdot 10^{-6}$ | $3.24 \cdot 10^{-5}$ | $6.27 \cdot 10^{-4}$ |
| $C_{et,s}$ [g/s] | $1.87 \cdot 10^{-3}$ | $8.86 \cdot 10^{-3}$ | 0.17 |
| OC_{et} [€/s] | $3.76 \cdot 10^{-6}$ | $1.78 \cdot 10^{-5}$ | $3.42 \cdot 10^{-4}$ |

4.1.2.2 Caso studio Castañeda et al. (2019)

Un secondo studio, del 2019 [90], ha proposto lo stesso modello di reattore per la rimozione di arsenico e silice idrata. Anche in questo caso è stato aggiunto ipoclorito e la conducibilità ha raggiunto il valore di $550 \mu S/cm$. Il reattore è costituito da 7 elettrodi, di cui 3 anodi. Il numero di canali è 8 e quello di canali efficaci è dunque 6, con $d = 4,6 mm$, $L_{2,cs} = 8cm$ e $L_{1,cs} = 3 cm$. Le valutazioni del tempo di permanenza sono riferite solo al tempo passato nei canali efficaci e bisogna considerare che, nello studio, i campioni sono stati messi in dei barattoli e prima di fare le analisi è stato dato il tempo per il fenomeno di flocculazione adsorbimento di avvenire.

L'efficienza massima si riscontra con una rimozione del 94% dell'arsenico è accompagnata da un consumo di $1.64 kWh/m^3$ con l'utilizzo di un potenziale di $9.7 V$, una densità di corrente di $7 mA/cm^2$ e una portata di $0.00167 L/min$, ovvero $0.00167 L/s$. I dati sono sintetizzati in **Tabella 4.3**.

Una rimozione dell' 78% associata ad un consumo minimo di energia elettrica pari a $0.59 kWh/m^3$ con l'utilizzo di un potenziale (U) di $6.1 V$, una densità di corrente di $4 mA/cm^2$ e una velocità del liquido di $1.2 cm/s$. La portata calcolata è 0.00167 . I dati sono sintetizzati in **Tabella 4.4**.

Una rimozione dell'82% associata ad un consumo minimo di energia elettrica pari a 0.35 kWh/m^3 con l'utilizzo di un potenziale di 8.2 V , una densità di corrente di 7 mA/cm^2 e una velocità del liquido di 4.8 cm/s . La portata calcolata è 0.00668 . I dati sono sintetizzati in **Tabella 4.5**

Tabella 4.3 Configurazione 1 del reattore scalato dal caso studio di Castañeda et al. (2019)

| Portata [L/s] | 0.1 | 0.5 | 5 |
|-------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Configurazione | <i>Canali multipli</i> | <i>Canali multipli</i> | <i>Canali multipli</i> |
| Cella usata | <i>Electro Syn Cell</i> | <i>Electro Syn Cell</i> | <i>Electro Prod Cell</i> |
| <i>FS</i> | 60 | 300 | 3000 |
| d_s [mm] | 4.6 | 4.6 | 4.6 |
| $L_{1,s}$ [m] | 0.25 | 0.25 | 1 |
| $L_{2,s}$ [m] | 0.5 | 0.5 | 1 |
| N_s | 8 | 36 | 90 |
| N_{moduli} | 2+1 | 10+2 | 12+2 |
| $(S_s/S_{cs})/FS$ | 1.16 | 1.04 | 2.08 |
| $C_{en,s}$ [kW] | 0.68 | 3.07 | 61.4 |
| OC_{en} [€/s] | $2.86 \cdot 10^{-5}$ | $1.29 \cdot 10^{-4}$ | $2.58 \cdot 10^{-3}$ |
| $C_{et,s}$ [g/s] | $6.53 \cdot 10^{-3}$ | 0.03 | 2 |
| OC_{et} [€/s] | $1.31 \cdot 10^{-5}$ | $6.03 \cdot 10^{-5}$ | $1.18 \cdot 10^{-3}$ |

Tabella 4.4 Configurazione 2 del reattore scalato dal caso studio di Castañeda et al. (2019)

| Portata [L/s] | 0.1 | 0.5 | 5 |
|----------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Configurazione | <i>Canali multipli</i> | <i>Canali multipli</i> | <i>Canali multipli</i> |
| Cella usata | <i>Electro Syn Cell</i> | <i>Electro Syn Cell</i> | <i>Electro Prod Cell</i> |
| <i>FS</i> | 60 | 300 | 3000 |
| d_s [mm] | 4.6 | 4.6 | 4.6 |
| $L_{1,s}$ [m] | 0.25 | 0.25 | 1 |
| $L_{2,s}$ [m] | 0.5 | 0.5 | 1 |

Tabella 4.4 Configurazione 2 del reattore scalato dal caso studio di Castañeda et al. (2019)
(continuo)

| Portata [L/s] | 0.1 | 0.5 | 5 |
|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| N_s | 8 | 36 | 90 |
| N_{moduli} | 2+1 | 8+2 | 12+2 |
| $(S_s/S_{cs})/FS$ | 1.16 | 1.04 | 2.08 |
| $C_{en,s}$ [kW] | 0.24 | 1.10 | 22.09 |
| OC_{en} [€/s] | $1.01 \cdot 10^{-5}$ | $463 \cdot 10^{-5}$ | $9.29 \cdot 10^{-4}$ |
| $C_{et,s}$ [g/s] | $3.73 \cdot 10^{-3}$ | 0.017 | 0.34 |
| OC_{et} [€/s] | $7.49 \cdot 10^{-6}$ | $3.42 \cdot 10^{-5}$ | $6.83 \cdot 10^{-4}$ |

Tabella 4.5 Configurazione 3 del reattore scalato dal caso studio di Castañeda et al. (2019)

| Portata [L/s] | 0.1 | 0.5 | 5 |
|----------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Configurazione | <i>Canali multipli</i> | <i>Canali multipli</i> | <i>Canali multipli</i> |
| Cella usata | <i>Electro Syn Cell</i> | <i>Electro Syn Cell</i> | <i>Electro Prod Cell</i> |
| FS | 15 | 75 | 750 |
| d_s [mm] | 4.6 | 4.6 | 4.6 |
| $L_{1,s}$ [m] | 0.25 | 0.25 | 1 |
| $L_{2,s}$ [m] | 0.5 | 0.5 | 1 |
| N_s | 2 | 9 | 23 |
| N_{moduli} | 1+1 | 2+1 | 2+1 |
| $(S_s/S_{cs})/FS$ | 1.16 | 1.04 | 2.13 |
| $C_{en,s}$ [kW] | 0.15 | 0.66 | 13.42 |
| OC_{en} [€/s] | $6.31 \cdot 10^{-6}$ | $2.78 \cdot 10^{-5}$ | $5.64 \cdot 10^{-4}$ |
| $C_{et,s}$ [g/s] | $1.47 \cdot 10^{-3}$ | $7.35 \cdot 10^{-3}$ | 0.15 |
| OC_{et} [€/s] | $2.95 \cdot 10^{-5}$ | $1.48 \cdot 10^{-4}$ | $3.01 \cdot 10^{-4}$ |

4.1.3 Abbattimento di Cromo con dimensioni vincolate

A differenza dell'abbattimento di Arsenico, l'abbattimento del cromo risulta meno studiato, specialmente per il trattamento di acque potabili. Spesso gli studi sono condotti utilizzando reattori batch e utilizzando acque con alte conducibilità. In questa prima parte viene proposto uno scale up utilizzando la procedura del *Paragrafo 3.2.1.2* per quei reattori con configurazione diversa dal canale singolo o dal canale multiplo.

4.1.3.1 Caso studio Osipenko e Pogorelyi (1977)

Lo studio proposto [34] utilizza un elettrocoagulatore capace di trattare una portata di $1.2 \text{ m}^3/\text{h} = 0.33 \text{ L/s}$ di acqua areata per la rimozione di 10 mg/L di Cr(VI) utilizzando 50 elettrodi di ferro in configurazione MP-P ognuno con superficie di 0.3 m^2 . Si hanno 49 celle, con un volume dell'elettrocoagulatore totale di 0.8 m^3 , una superficie totale anodica di circa 14.7 m^2 , la distanza degli elettrodi è di 7 mm e, quindi, il rapporto S/V calcolato è 18.38 m . La concentrazione di Sali iniziali è elevata (2000 mg/L) ma garantisce un'efficienza di rimozione del 100% con un consumo energetico di 0.22 kWh/m^3 . Lo schema è rappresentato in **Figura 4.5**. La corrente (I) usata nel processo è di 125 A e il voltaggio è pari a 2 V , dunque la densità di corrente è dato da:

$$i \left[\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \right] = \frac{I[\text{A}]}{NL_1L_2[\text{m}^2]} \cdot 1000 \left[\frac{\text{mA}}{\text{A}} \right] \cdot 0.0001 \left[\frac{\text{m}^2}{\text{cm}^2} \right] \quad (4.2)$$

E vale dunque 0.85 mA/cm^2 . I parametri del reattore scalato sono sintetizzati in **Tabella 4.6**, dove la configurazione a 0.1 L/s non è stata considerata in quanto bisognava fare uno scale down.

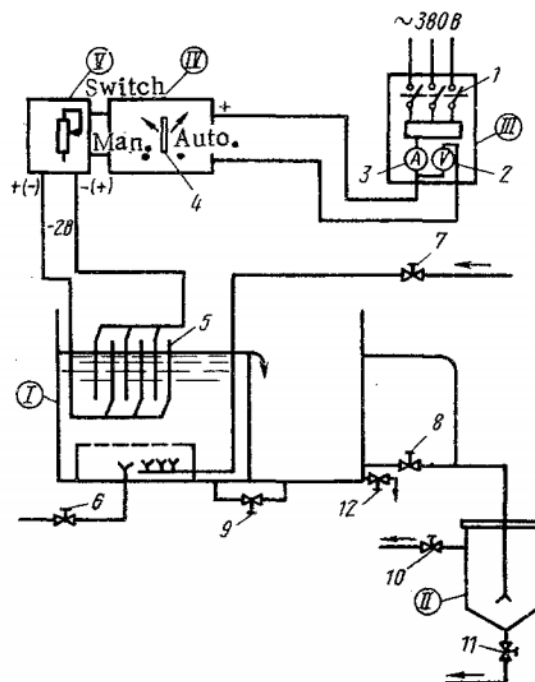


Figura 4.5 Schema dell'impianto utilizzato nello studio di Osipenko e Pogorelyi (1977). Da [34] con i permessi di Springer Nature

Tabella 4.6 Configurazione del reattore scalato dal caso studio di Osipenko e Pogorelyi (1977)

| Portata [L/s] | 0.5 | 5 |
|-----------------|-------------------------|--------------------------|
| Configurazione | <i>Canali multipli</i> | <i>Canali multipli</i> |
| Cella usata | <i>Electro Syn Cell</i> | <i>Electro Prod Cell</i> |
| FS | 1.5 | 15 |
| $d_s[mm]$ | 7 | 7 |
| $L_{1,s}[m]$ | 1 | 1 |
| $L_{2,s}[m]$ | 1 | 1 |
| N_s | 23 | 221 |
| N_{moduli} | 4+2 | 28+5 |
| $C_{en,s}[kW]$ | 0.396 | 3.96 |
| $OC_{en}[€/s]$ | $1.67 \cdot 10^{-4}$ | $1.67 \cdot 10^{-4}$ |
| $C_{et,s}[g/s]$ | 2.80 | 26.86 |
| $OC_{et}[€/s]$ | $5.15 \cdot 10^{-4}$ | $4.95 \cdot 10^{-3}$ |

4.1.3.2 Caso studio Gao et al. (2004)

Lo studio proposto [107] riesce a effettuare una rimozione quasi completa di Cr(VI) utilizzando un elettrocoagulatore suddiviso in tre parti. Una per la produzione di ioni ferro e riduzione di Cr(VI), una per la coagulazione e una per la separazione del fango prodotto. Il reattore è rappresentato in **Figura 4.6**.

Il reattore presenta una regione con 5 elettrodi rettangolari, 2 anodi e 3 catodi in ferro e una regione in cui si hanno 2 elettrodi in alluminio (schematizzabile come delle celle in serie). Ogni faccia dell'elettrodo di ferro ha una superficie di 50 cm² e tratta una portata costante di 50 mL/min = 0.00083 L/s di acqua contenente 10 mg/L di Cromo, con conducibilità di 1.5 mS/cm². Il sistema è, quindi, caratterizzato da 4 canali, con una superficie totale anodica pari a 0.02 m² per il ferro, 1 canale con superficie di 50 cm² per la produzione di alluminio e ogni elettrodo è distanziato dal successivo di 4 mm. Il reattore, inoltre, presenta una fase di elettrofiltrazione per rimuovere i fiocchi generati in cui sono presenti due strutture dotate di elettrodi. Nel processo viene insufflata aria.

Lo studio definisce le varie efficienze in base alla *charge loading (CL)*, ovvero alla quantità di carica per metro cubo di acqua trattata. Utilizzando un'analisi dimensionale si proposto la seguente equazione per la derivazione della corrente:

$$i = \frac{\dot{V}}{L_1 L_2} CL \quad (4.3)$$

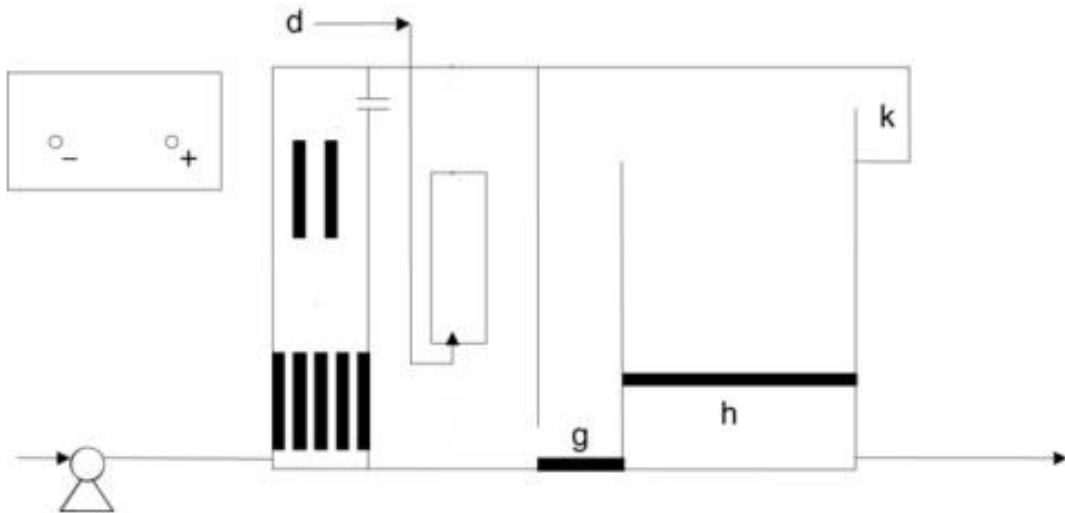


Figura 4.6 Schema dell'impianto utilizzato nello studio di Gao et al. (2004). d - aria compressa, g – cella di elettroflottazione, h – seconda cella di elettroflottazione, k – collettore di fango. Modificato da [107]

La (4.3) è stata validata in quanto, usando i dati dell'articolo, si calcola una densità di corrente di 30.4 A/m^2 per 1.89 Faraday/m^3 , a fronte dei “circa 30 A/m^2 ” citati dall'articolo stesso. Data la linearità tra corrente e *charge loading* si è valutata la densità di corrente a valori diversi di $CL = 1.89 \text{ Faraday/m}^3$ facendo una proporzione:

$$i \left[\frac{\text{A}}{\text{m}^2} \right] = \frac{30}{1.89} CL [\text{Faraday/m}^3] \quad (4.4)$$

Lo studio propone un grafico conducibilità-costo energetico. Facendo un'interpolazione si può stimare il costo energetico per una conducibilità di $400 \mu\text{S/cm}$. Con riferimento alla **Figura 4.7** si trova un consumo energetico di circa 1.65 kWh/m^3

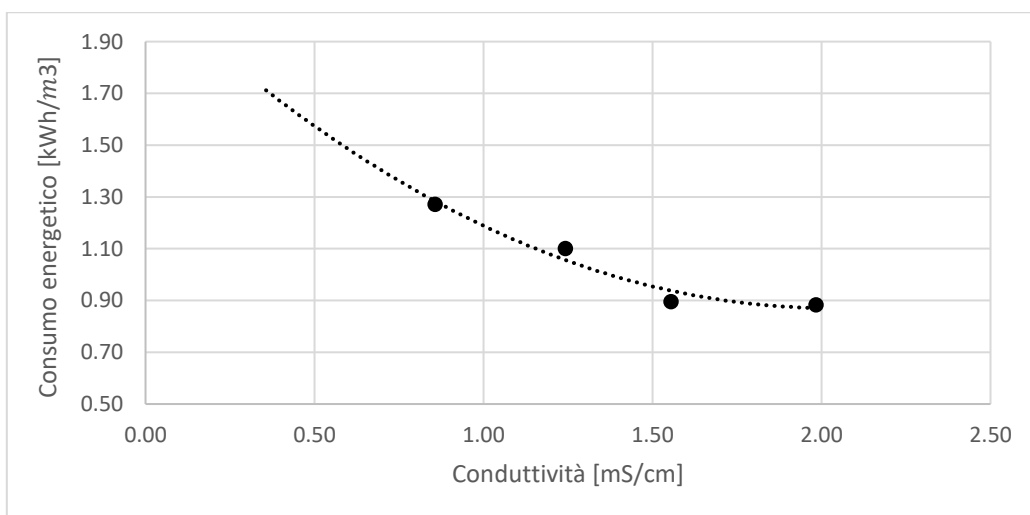


Figura 4.7 Grafico conducibilità-consumo energetico per il reattore di Figura 4.6. Modificato da [107]

Nell'articolo si riesce ad arrivare ad una rimozione quasi completa di 10 mg/L di Cr(VI) con una *charge loading* di 2.48 Faraday/m^3 , una densità di corrente di 39.4 A/m^2 , calcolata dalla (4.4), un consumo di circa 0.8 kWh/m^3 ed un tempo di permanenza, nella zona reattiva, di 9.23 min. I risultati sono in **Tabella 4.7**. Si noterà come il sistema sia evidentemente sovrascalato e i dati ottenuti non possano essere efficacemente utilizzati per la proposta di una configurazione scalata, infatti nella tabella non sono stati inseriti il numero di celle necessarie per la rimozione degli inquinanti.

Tabella 4.7 Configurazione del reattore scalato dal caso studio di Gao et al. (2004)

| Portata [L/s] | 0.1 | 0.5 | 5 |
|-------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Configurazione | <i>Canali multipli</i> | <i>Canali multipli</i> | <i>Canali multipli</i> |
| Cella usata | <i>Electro Syn Cell</i> | <i>Electro Syn Cell</i> | <i>Electro Prod Cell</i> |
| <i>FS</i> | 120 | 600 | 6000 |
| d_s [mm] | 4 | 4 | 4 |
| $L_{1,s}$ [m] | 0.25 | 0.25 | 1 |
| $L_{2,s}$ [m] | 0.5 | 0.5 | 1 |
| $N_{s,Fe}$ | 20 | 96 | 120 |
| $N_{s,Al}$ | 5 | 24 | 30 |
| $(S_s/S_{cs})/FS$ | 0.29 | 1.44 | 14.4 |
| $C_{en,s}$ [kW] | $1.21 \cdot 10^{-5}$ | $6.06 \cdot 10^{-5}$ | $6.06 \cdot 10^{-4}$ |
| OC_{en} [€/s] | $8.80 \cdot 10^{-3}$ | $4.40 \cdot 10^{-2}$ | 0.44 |
| $C_{et,s}$ [g/s] | $6.80 \cdot 10^{-3}$ | $3.40 \cdot 10^{-2}$ | 0.34 |
| OC_{et} [€/s] | $1.89 \cdot 10^{-4}$ | $9.46 \cdot 10^{-5}$ | $9.46 \cdot 10^{-4}$ |

4.1.3.3 Caso studio Hamdan e Naas (2004)

Nello studio proposto [109] si tratta acqua raccolta da un pozzo di Al Ain, in Arabia, con conducibilità di 5.93 mS/cm. Lo studio mostra come si riesca a effettuare una rimozione completa di Cromo, anche a concentrazioni variabili (da 0.225 a 5 mg/L) utilizzando un reattore verticale ($D = 6 \text{ cm}$; $H = 52 \text{ cm}$) con un unico anodo cilindrico in ferro e con l'utilizzo di aria insufflata. Il reattore è rappresentato in **Figura 4.7** e presenta una superficie totale anodica pari a 65.6 cm^2 . Il reattore usa un volume di liquido di 1100 cm^3 e il catodo è costituito da un cavo di ferro lungo 4 m. Il rapporto S/V è dunque 5.96 m. Nell'articolo non è indicata una distanza degli elettrodi. In questo caso è possibile ipotizzare una distanza di 5 mm. Lo scale up è stato condotto usando le indicazioni del *paragrafo 4.1.1.4*

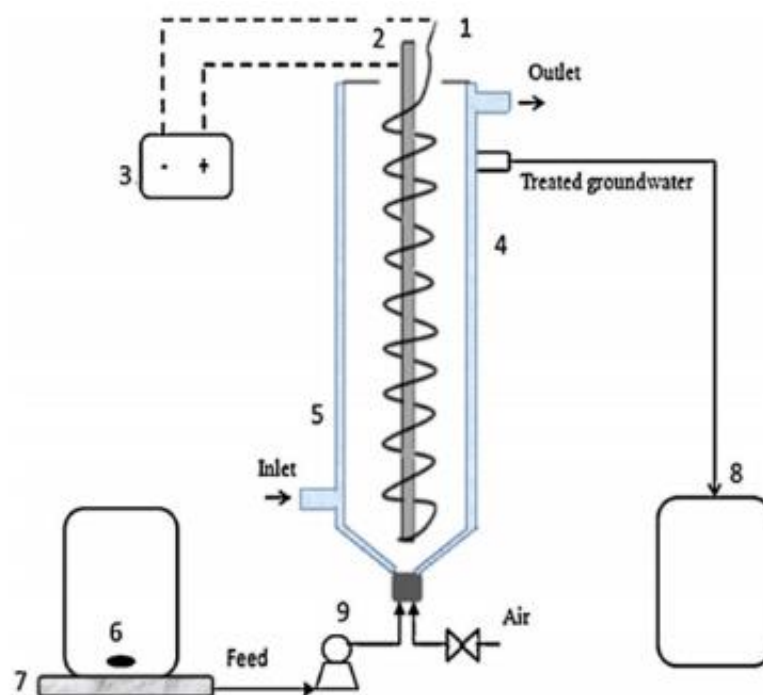


Figura 4.7 Schema dell'impianto utilizzato nello studio di Hamdan e Naas (2014). Da [109] con i permessi di Elsevier

La rimozione del 96% di 5 mg/L di cromo avviene con una densità di corrente di 7.61 mA/cm², una portata di 150 mL/min = 0.0025 L/s, un consumo energetico di 0.14 kWh/m³, un voltaggio di 2.8 V e l'uso di 4 L/min di aria. I parametri del reattore scalato sono sintetizzati in **Tabella 4.8**.

Tabella 4.8 Configurazione del reattore scalato dal caso studio di Hamdan e Naas (2014)

| Portata [L/s] | 0.1 | 0.5 | 5 |
|----------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Configurazione | <i>Canali multipli</i> | <i>Canali multipli</i> | <i>Canali multipli</i> |
| Cella usata | <i>Electro Syn Cell</i> | <i>Electro Syn Cell</i> | <i>Electro Prod Cell</i> |
| <i>FS</i> | 40 | 200 | 2000 |
| <i>d_s</i> [mm] | 5 | 5 | 5 |
| <i>L_{1,s}</i> [m] | 0.25 | 0.25 | 1 |
| <i>L_{2,s}</i> [m] | 0.5 | 0.5 | 1 |
| <i>N_s</i> | 4 | 11 | 14 |
| <i>N_{moduli}</i> | 1+1 | 2+1 | 1+1 |

Tabella 4.8 Configurazione del reattore scalato dal caso studio di Hamdan e Naas (2014)
(continuo)

| Portata [L/s] | 0.1 | 0.5 | 5 |
|------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| N_{moduli} | 1+1 | 2+1 | 1+1 |
| $C_{en,s}$ [kW] | 0.05 | 0.25 | 2.52 |
| OC_{en} [€/s] | $2.21 \cdot 10^{-6}$ | $1.06 \cdot 10^{-5}$ | $1.06 \cdot 10^{-4}$ |
| $C_{et,s}$ [g/s] | 0.01 | 0.03 | 0.3 |
| OC_{et} [€/s] | $1.85 \cdot 10^{-6}$ | $5.53 \cdot 10^{-6}$ | $5.53 \cdot 10^{-5}$ |

4.1.3.4 Caso studio Naas e Hamdan (2004)

L'articolo [110] usa la stessa acqua vista con uno studio precedente [143] e questo mostra anche risultati interessanti a portate pari a $150\text{mL}/\text{min}$. Si ha dunque una conducibilità di $5.93\text{mS}/\text{cm}^2$. Il reattore, in questo caso è costituito da due elettrodi di ferro e l'uso di un miscelatore magnetico. Il volume del reattore è di 1 L, la superficie attiva anodica è di 63cm^2 . La distanza degli elettrodi non è nota, ma si ipotizza 5 mm. Si riporta una rimozione del 93.8% di $5\text{mg}/\text{L}$ di cromo avviene con una densità di corrente di $7.94\text{mA}/\text{cm}^2$, una portata di $150\text{mL}/\text{min} = 0.0025\text{L}/\text{s}$ e un consumo energetico di $0.46\text{kWh}/\text{m}^3$.

Si noti che in questo caso non è stata insufflata aria ma era presente un miscelatore magnetico e il reattore aveva il liquido esposto all'aria. Lo studio mostra, dunque, come una rimozione quasi completa può avvenire anche con un reattore a piastre parallele.

4.1.4 Dimensionamento tramite regolazione della dimensione degli elettrodi

Per l'abbattimento dell'arsenico è stato visto come la *Electro Syn Cell* sia ottima nel caso di dimensionamento per l'abbattimento di arsenico con una portata di $0.5\text{L}/\text{s}$. E' necessario fare un dimensionamento più attento nel caso della portata di $5\text{L}/\text{s}$. In questo caso, infatti, si hanno dei valori $(A_s/A_{cs})/FS$ eccessivi, comportando un eccesso di produzione di coagulante di circa il doppio e un aumento eccessivo di costi energetici associati. Il dimensionamento con regolazione degli elettrodi è stato proposto per i casi più promettenti, ovvero per il reattore descritto in **Tabella 4.2** e per quello in **Tabella 4.5**.

La determinazione di $L_{2,s}$ è stata effettuata con la (3.11), mentre è stata considerata la (3.12) per la determinazione dei numeri di elettrodi. Poiché se il valore $(S_s/S_{cs})/FS$ è unitario allora i costi operazionali sono minimi, la decisione di fare meno elettrodi grandi o più elettrodi piccoli dipende dal costo finale. Si ipotizza che ridurre il numero di elettrodi sia favorevole per dover utilizzare meno celle in parallelo, riducendo così i costi di installazione. Una prima proposta è quella di utilizzare delle piastre quadrate. La **Tabella 4.9** sintetizza i dati relativi ai reattori scalati con una superficie di elettrodo adeguata.

Tabella 4.9 Proposta di configurazione con elettrodi con dimensioni non vincolate

| Riferimento | Tabella 4.2 | Tabella 4.5 |
|-----------------|------------------------|------------------------|
| Configurazione | <i>Canali multipli</i> | <i>Canali multipli</i> |
| FS | 1500 | 750 |
| $d_s[mm]$ | 6 | 4.6 |
| $L_{1,s}[m]$ | 0.5 | 0.5 |
| $L_{2,s}[m]$ | 0.5 | 0.5 |
| N_s | 46 | 23 |
| $C_{en,s}[kW]$ | 22.35 | 6.72 |
| $OC_{en}[€/s]$ | $9.44 \cdot 10^{-4}$ | $5.64 \cdot 10^{-4}$ |
| $C_{et,s}[g/s]$ | 0.09 | 0.08 |
| $OC_{et}[€/s]$ | $1.71 \cdot 10^{-4}$ | $1.50 \cdot 10^{-4}$ |

4.1.5 Possibilità di rimuovere entrambi i contaminanti

La rimozione di arsenico e di cromo risultano ottimali con elettrodi differenti: l'alluminio per il primo e il ferro per il secondo. Nonostante l'assenza di studi che propongono la rimozione simultanea di inquinanti, diverse aziende mostrano come sia possibile la rimozione di tali inquinanti utilizzando un singolo elettrocoagulatore.

La rimozione del cromo rimane maggiormente vincolata al tipo di elettrodo utilizzato. Infatti, mentre il ferro riesce a garantire elevate efficienze di rimozione a partire da piccole dosi di coagulante, l'alluminio richiede dosi più massicce di coagulante affinché si abbiano buone efficienze [86,87]. Lo studio di Akbal et al. (2011) [144] mostra come la rimozione di Cromo sia simile se si utilizzano elettrodi di alluminio o ferro, ma che la differenza diventa più evidente quando la conducibilità dell'acqua è più bassa e Zongo et al. (2009) [102] mostra chiaramente come le cinetiche di rimozione siano inferiori quando si utilizzano elettrodi di alluminio. Lo studio di Das e Nandi (2020) [79] mostra, inoltre come l'uso dell'alluminio per la rimozione del Cr(VI) riesca a raggiungere efficienze di rimozione del 70% con tempi di EC di un'ora. Dallo studio di Hernández et al. (2012) [86], utilizzando la (2.1) si calcola che la dose di coagulante fornita, per raggiungere 5 ppb di Cr utilizzando l'alluminio, è pari a $6.71 \cdot 10^{-2} g/L$, che è circa la quantità di alluminio generata nel reattore a portata 0.5 L/s descritto in **Tabella 4.1**.

La rimozione di Arsenico, invece, risulta efficace anche utilizzando elettrodi di ferro. Lo studio di Ucar et al. (2013) [44] mostra come, a basse conducibilità, l'arsenico sia stato rimosso completamente dopo soli 15 minuti. Anche diversi studi di Kobya [54,66,67] mostrano come il ferro riesca a garantire efficienze di rimozione comparabili a quelle dell'alluminio utilizzando dosi di coagulante pari o, talvolta, inferiori.

Una possibilità interessante è quella di utilizzare elettrodi misti Fe/Al o Al/Fe. E' stato visto come tali combinazioni hanno buone efficienze per entrambi i contaminanti [66,67,145], migliorata ulteriormente se viene insufflata dell'aria nel sistema [145].

Una prima possibilità è quella di proporre un reattore di EC per la rimozione di arsenico, dato che è quello con concentrazione iniziale maggiore e richiede efficienze di rimozione più alte. Bisogna, tuttavia, fare delle analisi per valutare se, senza l'aggiunta di un secondo reattore, il cromo in uscita sia presente in concentrazioni sufficientemente piccole da non richiedere un secondo reattore. Una seconda possibilità è quella di dimensionare a partire dai dati proposti per il cromo e fare delle analisi per vedere se la rimozione dell'arsenico sia sufficiente. C'è da notare che, mentre nel secondo caso ci aspettiamo che la rimozione dell'arsenico sia quasi completa, nel primo non siamo sicuri che il cromo venga completamente rimosso e che il dimensionamento riferito all'arsenico sia più accurato e i costi operativi si avvicinano maggiormente alla realtà in quanto i casi studio da cui derivano gli scale up vengono condotti a conducibilità vicine a quelle delle acque da trattare.

Un'ultima possibilità è quella di dimensionare un nuovo EC a partire unicamente dalla dose di coagulante generata da un dato studio batch, utilizzando degli elettrodi in ferro. L'elettrocoagulatore sarà sempre a *canali multipli* e si cercherà di garantire almeno 1 minuto di tempo di permanenza.

Si propone una configurazione basata sui studi di Pan et al. (2016) [88] e di Ucar et al. (2013) [44]. In entrambi gli studi proposti la conducibilità delle acque è di circa $460 \mu S/cm$, simili all'acqua da trattare dopo l'aggiunta di ipoclorito. La rimozione di $500 \mu g/L$ di Cr(VI) avviene insufflando $0.94 L/min$ di aria con una miscelazione vigorosa (600 rpm) in circa 5 minuti con una densità di corrente di $0.99 mA/cm^2$ e una superficie totale anodica di $37.4 cm^2$. Il volume di liquido trattato è di $1 L$ e la distanza degli elettrodi è di $20 mm$. La rimozione dell'arsenico da $10 \mu g/L$ a $2 \mu g/L$ avviene in 9 minuti con una densità di corrente di $1.35 mA/cm^2$ e una superficie totale anodica di $332.5 cm^2$. La distanza degli elettrodi è di $12 mm$ e il volume di liquido trattato è $1 L$. I voltaggi richiesti per raggiungere $0.99 mA/cm^2$, nello studio di Pan et al (2012) sono pari a $4 V$ e sono più alti di quelli richiesti nello studio di Ucar et al. (2013), pari a circa $3 V$, dovuti alla differenza nella distanza degli elettrodi.

La dose di coagulante generata (m_v) negli studi sono stati valutati utilizzando la (2.1) con $n = 2$, $M = 55.84 g/mol$, $\phi = 1$, ottenendo $3.21 \cdot 10^{-3} g/L$ per la rimozione di Cromo e $0.07 g/L$ per la rimozione di arsenico. La dose maggiore è quella utilizzata come riferimento.

Utilizzando come riferimento le portate di 0.1 , 0.5 e $5 L/s$ e una densità di corrente di $4 mA/cm^2$ e una distanza di elettrodo di $5 mm$ la superficie totale anodica è stata valutata utilizzando la (2.1) modificata:

$$S_s[m^2] = nF \left[\frac{c}{mol} \right] \frac{\dot{v} \left[\frac{L}{s} \right] C_c \left[\frac{g}{L} \right]}{i \left[\frac{mA}{cm^2} \right] \cdot 0.001 \left[\frac{A}{mA} \right] \cdot 10000 \left[\frac{cm^2}{m^2} \right] M \left[\frac{g}{mol} \right]} \quad (4.5)$$

Il numero degli elettrodi, la loro dimensione sono definiti in base alla dimensione standard degli elettrodi della *electro syn cell* o *electro prod cell*. I costi energetici sono stati calcolati utilizzando le (3.16)-(3.22) e considerando che il voltaggio richiesto sia di circa $6 V$. I dati sono riportati nella **Tabella 4.10**. Si noti come i risultati del numero di elettrodi siano simili a quelli visti nella **Tabella 4.2** e come la dose di coagulante sia maggiore di più di due ordini di grandezza rispetto alla concentrazione di cromo, come suggerito nel *Paragrafo 2.4.2*.

Tabella 4.10 Configurazione per la rimozione di arsenico e cromo a partire da dati ottenuti da studi in configurazione batch.

| Portata [L/s] | 0.1 | 0.5 | 5 |
|-----------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Configurazione | <i>Canali multipli</i> | <i>Canali multipli</i> | <i>Canali multipli</i> |
| Cella usata | <i>Electro Syn Cell</i> | <i>Electro Syn Cell</i> | <i>Electro Prod Cell</i> |
| $S_s[m^2]$ | 0.6 | 3.02 | 30.24 |
| $d_s[mm]$ | 10 | 10 | 10 |
| $L_{1,s}[m]$ | 0.25 | 0.25 | 1 |
| $L_{2,s}[m]$ | 0.5 | 0.5 | 1 |
| N_s | 5 | 24 | 31 |
| N_{moduli} | 1+1 | 3+1 | 2+1 |
| $u[cm/s]$ | 0.83 | 0.83 | 1.61 |
| $\tau[s]$ | 62.5 | 60 | 62 |
| $C_{en,s}[kW]$ | 0.15 | 0.74 | 7.44 |
| $OC_{en}[\text{€}/s]$ | $6.26 \cdot 10^{-6}$ | $3.13 \cdot 10^{-5}$ | $3.13 \cdot 10^{-4}$ |
| $C_{et,s}[g/s]$ | $6.95 \cdot 10^{-3}$ | 0.04 | 0.36 |
| $OC_{et}[\text{€}/s]$ | $1.48 \cdot 10^{-6}$ | $7.38 \cdot 10^{-6}$ | $6.64 \cdot 10^{-5}$ |

4.1.6 Aggiunta di ossigeno

Per raggiungere rimozioni ottimali di cromo e per garantire concentrazioni di ferro minori a norma di legge è stato visto come sarebbe opportuno aggiungere dell'aria in soluzione (vedi paragrafi 2.1.2.3 e 2.4.3) in modo da consentire l'ossidazione del Fe(II), aumentare il mass transfer nella fase reattiva e per incrementare la dose di coagulante generata. In tutte le applicazioni si è visto come la *Electro Syn Cell* sia la scelta migliore per la rimozione. A tale cella commerciale è possibile aggiungere dei distributori per la formazione di bolle, ma solo delle forme standard che non consentono di regolare al meglio la quantità e la dimensione delle bolle formate. Si è proposto di aggiungere aria nella fase di flocculazione, per semplicità tecnologica, come è stato fatto in alcuni studi [44,107].

4.1.7 Metodi per evitare la passivazione

Poiché si preferisce evitare l'aggiunta di sale al sistema è necessario considerare gli altri sistemi descritti nel Paragrafo 2.6.

Un metodo semplice per evitare la passivazione può essere quello di invertire la polarità ogni 5 m come fatto da un impianto pilota in Messico in cui si utilizzano elettrodi in ferro [82,83]. Nel caso in cui il voltaggio sia stabile è possibile prolungare i tempi tra un'inversione e l'altra, ma questa operazione deve essere svolta in maniera sperimentale. Nell'impianto pilota citato in precedenza è stato visto come un tempo di inversione di 20 min sia sufficiente per evitare il problema della passivazione.

4.2 Crescita degli aggregati

Per la fase di crescita degli aggregati si sono fatte due dimensionamenti: un flocculatore idraulico ed un flocculatore con girante. Alla fine verrà optato il flocculatore con girante, data la maggior semplicità di controllo, la possibilità di regolare più facilmente il grado di miscelazione e il consumo energetico minimo dovuto alla rotazione della girante. Entrambi i dimensionamenti si sono riferiti unicamente alla portata target, ovvero 0.5 L/s, e sono stati definiti tutti i parametri di interesse all'interno di tabelle.

4.2.1 Dimensionamento del flocculatore

4.2.1.1 Flocculatore con rotante

Il primo dimensionamento è riferito ad un flocculatore cilindrico utilizzando le equazioni del *Paragrafo 3.2.2.1*. Il procedimento per il dimensionamento ha seguito diversi step:

1. Imposizione di un tempo di permanenza τ , basata sugli studi in letteratura;
2. Imposizione del gradiente di velocità \bar{G} , basata sugli studi in letteratura;
3. Calcolo del volume del flocculatore dalla (3.27);
4. Determinazione dei vari parametri geometrici dalle (3.23)-(3.27);
5. Calcolo della potenza consumata dalla (3.33);
6. Controllo sul numero di giri al minuto, sulla portata generata dalla rotante e sul tempo di circolazione, dai dati in letteratura usando le (3.29), (3.31), (3.34).
7. Qualora il controllo non sia soddisfatto si ipotizzano altri valori di τ e \bar{G} .

Con riferimento al *Paragrafo 3.1.2* si sono utilizzati come dati: $\dot{V} = 0.5 \text{ L/s}$, $\tau = 20 \text{ min}$, $\mu = 8.9 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$ e $\bar{G} = 30 \text{ s}^{-1}$. La configurazione del flocculatore è rappresentata in maniera schema **Figura 3.9** e i risultati sono descritti in **Tabella 4.11**, sia per una sezione quadrata che per una sezione circolare. Si noti che, poiché il consumo energetico in queste condizioni è molto minore a quello del processo reattivo di EC, possiamo trascurare il consumo energetico associato al flocculatore e considerare solo il costo di impianto. La dimensione del flocculatore è piuttosto compatta e coerente con la dimensione delle altre unità del processo di elettrocoagulazione, questo unito alla flessibilità garantita dalla girante rende tale flocculatore un'ottima opzione per la fase di crescita degli aggregati.

Infine, si propone l'utilizzo di due unità in parallelo, in maniera tale da garantire il funzionamento dell'impianto anche quando uno dei due flocculatori è in manutenzione.

Tabella 4.11 I vari parametri geometrici e di consumo energetico del flocculatore con girante proposto

| Portata [L/s] | 0.5 |
|-------------------|------------------|
| Rotante | <i>hydrofoil</i> |
| $\bar{G}[s^{-1}]$ | 30 |
| $\tau[min]$ | 20 |
| N_p | 0.25 |
| N_Q | 0.5 |
| $V[m^3]$ | 0.6 |
| $P[W]$ | 0.48 |
| $D_t - T_e[m]$ | 0.91 |
| $H[m]$ | 0.91 |
| $H_{floc}[m]$ | 1.2 |
| $D_a[m]$ | 0.46 |
| $J[m]$ | 0.08 |
| $E_g[m]$ | 0.30 |
| $L[m]$ | 0.81 |
| $\omega[rpm]$ | 27.2 |
| $Q[L/s]$ | 22.06 |
| $t_c[s]$ | 27.20 |

4.2.1.2 Flocculatore idraulico

Il primo dimensionamento è riferito ad un flocculatore *baffled channel* e le equazioni usate sono descritte nel *Paragrafo 3.2.2.2*. Il procedimento per il dimensionamento ha seguito diversi step:

1. Imposizione di un tempo di permanenza τ , basata sugli studi in letteratura;
2. Imposizione del gradiente di velocità \bar{G} , basata sugli studi in letteratura;
3. Calcolo dell'*head loss* totale del flocculatore dalla (3.45);
4. Calcolo del parametro φ del flocculatore dalla (3.47);
5. Imposizione dei parametri geometrici W_f e H_f ;
6. Calcolo del numero di canali dalla (3.33) e della lunghezza dei canali dalla (3.48);
7. Controllo sulla dimensione del flocculatore. Qualora le dimensioni fossero troppo diverse dalle dimensioni delle altre unità dell'EC si cambiano i parametri W_f e H_f .

Con riferimento al *Paragrafo 3.1.2* si sono utilizzati come dati: $\bar{G} = 30 \text{ s}^{-1}$, il tempo di residenza $\tau = 20 \text{ min}$ e con una velocità di circa $0.15 - 0.45 \text{ m/s}$ mentre k è ipotizzato pari a 3.25. La configurazione del flocculatore è rappresentata in **Figura 3.6** e i vari parametri sono elencati nella **Tabella 4.12**.

La tecnologia più compatta e semplice sembrerebbe essere il flocculatore con rotante e, per questo motivo, verrà presa in considerazione solo quella tecnologia nelle proposte finali.

Tabella 4.12 I vari parametri geometrici e di caduta di pressione del flocculatore idraulico proposto

| Portata [L/s] | 0.5 |
|--------------------------|-------|
| $\bar{G}[\text{s}^{-1}]$ | 30 |
| $\tau[\text{min}]$ | 20 |
| $h_{tot}[\text{m}]$ | 0.098 |
| $\varphi[\text{m}^{-2}]$ | 2629 |
| $W_f[\text{m}]$ | 0.2 |
| $H_f[\text{m}]$ | 0.3 |
| N_f | 10 |
| $L_f[\text{m}]$ | 1 |

4.2.2 Aggiunta di aria

La modellazione dell'ossidazione del Fe(II), come già spiegato, risulta particolarmente complessa e la sua trattazione non è scopo della tesi. Tuttavia è stato mostrato (*Paragrafo 2.5*) come l'aggiunta dell'aria sia particolarmente efficace, sia per l'efficienza di rimozione di inquinanti, sia per la rimozione del ferro rimasto in soluzione. Per determinare la quantità di aria ottimale da aggiungere sono richiesti degli esperimenti. Tuttavia, a titolo di esempio, nell'ipotesi di eccesso di ossigeno, possiamo valutare la concentrazione finale di Fe(II) in uscita da un'unità batch, considerando un tempo di reazione di 20 minuti e che la concentrazione in ingresso sia di 10^{-2} M . Sono stati utilizzati i dati di k_0 descritti nella **Tabella 2.1**. Nella **Tabella 4.13** sono descritte le concentrazioni finali a pH pari a 7.3 e a 7.5. C'è da notare, inoltre, che i valori di pH dell'acqua da trattare sono mediamente più alti di quelli valutati (**Tabella 1.2**) e che nel processo di rimozione del cromo parte del ferro sia stato già rimosso reagendo quindi ci aspettiamo rimozioni migliori.

Dalla tabella appare evidente l'estrema dipendenza della cinetica di rimozione del Fe(II) dal pH. Poiché i siti di installazione hanno mostrato come il pH medio sia di 7.75 non ci sono problemi dal punto di vista della rimozione di Fe(II). Tuttavia sarebbe opportuno controllare il valore del pH in maniera da tenerlo almeno pari a 7.5.

Tabella 4.13 Ipotetica concentrazione in uscita di Fe(II) da un reattore batch perfettamente mescolato con un tempo di permanenza di 20 minuti

| pH | 7.3 | 7.5 |
|---------------------------|----------------------|----------------------|
| $k_0[\text{min}^{-1}]$ | $9.13 \cdot 10^{-2}$ | $1.78 \cdot 10^{-1}$ |
| $C_{in} [M]$ | 10^{-2} | 10^{-2} |
| $C_{out} [M]$ | $1.49 \cdot 10^{-4}$ | $2.75 \cdot 10^{-6}$ |
| $C_{out} [\mu\text{g}/L]$ | 8335 | 154 |

4.3 Separazione

I vari studi tendono a determinare la composizione dei fiocchi generati dal processo dell'EC, mentre le informazioni sulla dimensione dei fiocchi non è trattata. Per la densità dei fiocchi si è distinto il caso in cui si utilizza l'alluminio e il caso in cui si utilizza il ferro. Nel primo caso sono stati identificati, dalle analisi fatte sui fanghi prodotti [90], la calcite, bytownite, anorthite, albite e la wallastonite-2M. Tali minerali hanno una *specific gravity* (ρ/ρ_{H_2O}) che si aggira tra 2.6 e 2.8 [146], ma in uno studio [65] la densità misurata è circa pari a 2, valore che viene preso come riferimento. Nel secondo caso circa l'84% della massa del fango è Fe_2O_3 , derivato dalla decomposizione termica di $Fe_2(OH)_3$, i cui minerali sotto cui si trova hanno una *specific gravity* tra 3 e 4 [109].

Pochi studi conducono analisi sulla dimensione delle particelle dei fanghi di EC. Nello studio di Hamdam e Naas (2013) [109], in cui il cromo è stato rimosso ad opera del ferro, la dimensione media degli aggregati è di 0.145 mm. Tale dato si avvicina molto alla dimensione trovata dallo studio di Lee et al. (2016) [62] in cui la dimensione dei fiocchi ha una distribuzione rappresentata in **Figura 3.4**, in cui la dose di coagulante fornita è 5.2 mg/L e in cui la corrente non è stata fatta scorrere dopo il minuto 6. Nello studio di Sandoval et al. (2019) [132] la dimensione dei fiocchi di alluminio va da 50 a 125 μm e nello studio di Lee et al. (2016) [62] la dimensione dei fiocchi di alluminio allo stazionario è 134 μm . Dallo studio si evince anche come in circa dieci minuti la forma delle particelle tende ad uniformarsi e a diventare compatta, rendendo l'ipotesi di particelle sferiche più significativa.

4.3.1 Dimensionamento Sedimentatore

Il primo dimensionamento è riferito ad una camera a gravità quadrata e le equazioni usate sono descritte nel *Paragrafo 3.2.3.1*. Il procedimento per il dimensionamento ha seguito diversi step:

1. Selezionare la dimensione più piccola delle particelle da rimuovere;
2. Calcolare la velocità terminale di caduta delle particelle con le (2.33) o (2.24) e validare il risultato con il numero di Reynolds di particella usando la (2.30);
3. Utilizzare un valore di *overflow rate* pari o inferiore alla velocità terminale di caduta;
4. Determinare il prodotto tra larghezza e lunghezza usando la (3.49);
5. Fissare i parametri geometrici di altezza e lunghezza;

6. Controllare che il numero di Reynolds e di Froude siano accettabili dalle (4.5) e (4.6), dai dati in letteratura;
7. Controllare che le proporzioni dei parametri geometrici si avvicinino alle proporzioni descritte dai dati in letteratura

Per la determinazione dei numeri di Reynolds e di Froude si è considerato che la vasca è rettangolare. Come lunghezza caratteristica del canale è stato preso il raggio idraulico, definito come sezione/perimetro, ovvero $R_h = WH/(W + 2H)$. I numeri sono dunque:

$$Re = vRh \frac{\rho}{\mu} = \frac{Q}{W+2H} \frac{\rho}{\mu} \quad (4.5)$$

$$Fr = \frac{v}{gRh} = \frac{Q}{WH} \frac{W+2H}{WH} \frac{1}{g} \quad (4.6)$$

Con riferimento al *Paragrafo 3.1.3* si sono utilizzati come vincoli: $L_s/H_s \sim 15:1$, $W_s/H_s \sim 3:1$, $L_s/W_s \sim 4:1$, $Re < 20000$ e $Fr > 10^{-5}$. Anche un valore limite minimo sul valore di OR è stato imposto a 2.5. La densità e la viscosità dell'acqua sono stati considerati uguali a quelli del *Paragrafo 4.2.1.1*. La configurazione del sedimentatore è rappresentato in **Figura 3.7**. Nel nostro caso, date le piccole dimensioni, si eviterà di utilizzare un distributore di flusso all'ingresso e si usa una piccola tramoggia sul fondo del sedimentatore e la pendenza del fondo sarà di almeno 1:600 per consentire la rimozione dei fanghi manuale. Infine si utilizzerà un semplice sbarramento per far uscire dalla struttura l'acqua trattata. I dati delle particelle più piccole da trattare del fango sono sintetizzati in **Tabella 4.14** e la configurazione del sedimentatore è sintetizzata in **Tabella 4.15**. Si noti che il valore di OR selezionato sia più basso rispetto a quello effettivo delle particelle da trattare. Tale scelta è dovuta ai dati considerati ottimali da Kawamura nel suo libro [51]. Tale scelta non compromette le performance del sedimentatore, infatti diminuire il valore di OR consente la rimozione di particelle sempre più piccole, riducendo così la quantità di fango che raggiunge il filtro. Tale scelta, dunque, consentirebbe di aumentare il tempo di utilizzo del filtro granulare tra una rigenerazione e la successiva.

Si noti, inoltre, come fissare l'OR ad un valore ben preciso consenta di proporre un unico dimensionamento, sia per il trattamento dei fanghi di alluminio, sia per il trattamento dei fanghi di ferro, da come si può vedere dalla **Tabella 4.15**.

Infine, si propone l'utilizzo di due vasche in parallelo per consentire il funzionamento dell'impianto quando una delle due vasche è in manutenzione.

Tabella 4.14 Dati delle particelle più piccole da voler trattare

| Fango | Alluminio | Ferro |
|---------------|----------------------|----------------------|
| $D_p [\mu m]$ | 50 | 50 |
| $u_t [m/s]$ | $1.53 \cdot 10^{-3}$ | $3.06 \cdot 10^{-3}$ |
| $OR [m/h]$ | 5.51 | 11.02 |
| Re_p | < 2 | < 2 |

Tabella 4.15 I vari parametri geometrici della camera a gravità

| Fango | Alluminio/Ferro |
|------------------|------------------------|
| Rimozione fanghi | manuale |
| $OR[m/h]$ | 2.5 |
| $L_s W_s [m^2]$ | 9 |
| $H_s [m]$ | 0.4 |
| $H_{sedim} [m]$ | 0.5 |
| $W_s [m]$ | 0.5 |
| $L_s [m]$ | 1.44 |
| Re | 432 |
| Fr | $4.24 \cdot 10^{-5}$ |
| $\tau [min]$ | 10 |

4.3.2 Dimensionamento filtro

Per una rimozione completa delle particelle sospese si propone anche l'utilizzo di un filtro granulare. Poiché le particelle da rimuovere sono tutte nel range di $10 - 50 \mu m$ la sedimentazione viene riferita a $10 \mu m$. La scelta di un filtro in serie al sedimentatore è stata fatta poiché per ottenere una sedimentazione completa si richiederebbero delle dimensioni eccessive della camera a gravità. Un'ulteriore opzione possibile è quella di utilizzare unicamente il filtro granulare, evitando così la necessità del sedimentatore. In questo ultimo caso, tuttavia, i processi di rigenerazione devono essere più frequenti.

Il primo dimensionamento è riferito ad un letto di antracite cilindrico e le equazioni usate sono descritte nel *Paragrafo 3.2.3.2*. Il procedimento per il dimensionamento ha seguito diversi step:

1. Fissare una velocità di filtrazione nel range della filtrazione veloce;
2. Proporre un'altezza del letto granulare in base ai dati di letteratura;
3. Calcolare le efficienze di intercettazione, di sedimentazione e di diffusione con le correlazioni di Tufenkji e Elimelech utilizzando le (3.56)-(3.66) per diverse dimensioni effettive dei collettori;
4. Calcolare l'efficienza di rimozione delle particelle dalla (3.55);
5. Scegliere il diametro della colonna in base alla portata da trattare e alla velocità di filtrazione;
6. Selezionare il diametro dei grani ottimale;
7. Calcolare la caduta di pressione della colonna con la (2.38).

Si è ipotizzata un'efficienza di adesione del letto unitaria ($\alpha = 1$) e un valore di $\varepsilon = 0.5$ uguale per tutte le dimensioni effettive proposte e la costante di Hamaker, non nota, è stata

posta approssimativamente a $Ha = 10^{-20} J$. Le ipotesi risultano accettabili se si considera che i letti in antracite hanno una porosità che oscilla tra 0.47 e 0.52 [51] e che si è usato, per la costante di Hamaker, un valore medio tra quelli possibili per un filtro granulare [147]. La velocità di filtrazione è posta pari a $v_f = 12 m/h$, la costante di Boltzmann è pari a $k_B = 1.381 \cdot 10^{-23} J/K$, la densità e la viscosità dell'acqua sono stati considerati uguali a quelli del *Paragrafo 4.2.1.1*, la temperatura è posta $25^\circ C$ e la densità del fango è la stessa di quella usata nel *Paragrafo 4.3*. Come detto nel *Paragrafo 3.2.3.2*, il rapporto tra la lunghezza del letto e del diametro del collettore è di circa 675 nelle applicazioni industriali e che il diametro di colonna deve essere almeno 50 volte il diametro del collettore. Si è scelto un valore di altezza di letto pari proprio a:

$$L = 675 d_c \quad (4.7)$$

Tutti i dati, le efficienze e i risultati sono espressi, per l'alluminio, in **Tabella 4.16** e, per il ferro, in **Tabella 4.17**. Si noti come le efficienze di rimozione siano simili, per le varie dimensioni dei collettori, grazie all'imposizione della (4.7) e che il ferro venga rimosso più semplicemente, grazie alle

Tabella 4.16 Valutazione del rapporto C/C_0 per la rimozione delle particelle di alluminio

| $d_c [mm]$ | 0.8 | 1.2 | 1.6 | 2 |
|------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $L [m]$ | 0.54 | 0.81 | 1.08 | 1.35 |
| N_R | $1.25 \cdot 10^{-2}$ | $8.33 \cdot 10^{-3}$ | $6.25 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-3}$ |
| N_G | $1.84 \cdot 10^{-2}$ | $1.84 \cdot 10^{-2}$ | $1.84 \cdot 10^{-2}$ | $1.84 \cdot 10^{-2}$ |
| Pe | $5.43 \cdot 10^7$ | $8.15 \cdot 10^7$ | $1.09 \cdot 10^8$ | $1.36 \cdot 10^8$ |
| N_A | $3.58 \cdot 10^{-6}$ | $3.58 \cdot 10^{-6}$ | $3.58 \cdot 10^{-6}$ | $3.58 \cdot 10^{-6}$ |
| N_{vdW} | 2.43 | 2.43 | 2.43 | 2.43 |
| γ | 0.079 | 0.079 | 0.079 | 0.079 |
| A_S | 21.46 | 21.46 | 21.46 | 21.46 |
| η_I | $1.60 \cdot 10^{-3}$ | $8.10 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-4}$ | $3.44 \cdot 10^{-4}$ |
| η_G | $7.83 \cdot 10^{-3}$ | $8.63 \cdot 10^{-3}$ | $9.24 \cdot 10^{-3}$ | $9.75 \cdot 10^{-3}$ |
| η_D | $2.94 \cdot 10^{-5}$ | $2.27 \cdot 10^{-5}$ | $1.88 \cdot 10^{-5}$ | $1.64 \cdot 10^{-5}$ |
| η_T | $9.46 \cdot 10^{-3}$ | $9.46 \cdot 10^{-3}$ | $9.76 \cdot 10^{-3}$ | 0.01 |
| ξ | 4.79 | 4.79 | 4.94 | 5.06 |
| C/C_0 | $8.31 \cdot 10^{-3}$ | $8.31 \cdot 10^{-3}$ | $7.15 \cdot 10^{-3}$ | $6.54 \cdot 10^{-3}$ |

Tabella 4.16 Valutazione del rapporto C/C_0 per la rimozione delle particelle di ferro

| d_c [mm] | 0.8 | 1.2 | 1.6 | 2 |
|------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| L [m] | 0.54 | 0.81 | 1.08 | 1.35 |
| N_R | $1.25 \cdot 10^{-2}$ | $8.33 \cdot 10^{-3}$ | $6.25 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-3}$ |
| N_G | $3.67 \cdot 10^{-2}$ | $3.67 \cdot 10^{-2}$ | $3.67 \cdot 10^{-2}$ | $3.67 \cdot 10^{-2}$ |
| Pe | $5.43 \cdot 10^7$ | $8.15 \cdot 10^7$ | $1.09 \cdot 10^8$ | $1.36 \cdot 10^8$ |
| N_A | $3.58 \cdot 10^{-6}$ | $3.58 \cdot 10^{-6}$ | $3.58 \cdot 10^{-6}$ | $3.58 \cdot 10^{-6}$ |
| N_{vdW} | 2.43 | 2.43 | 2.43 | 2.43 |
| γ | 0.079 | 0.079 | 0.079 | 0.079 |
| A_S | 21.46 | 21.46 | 21.46 | 21.46 |
| η_I | $1.60 \cdot 10^{-3}$ | $8.10 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-4}$ | $3.44 \cdot 10^{-4}$ |
| η_G | $1.68 \cdot 10^{-2}$ | $1.86 \cdot 10^{-2}$ | $1.99 \cdot 10^{-2}$ | $2.10 \cdot 10^{-2}$ |
| η_D | $2.94 \cdot 10^{-5}$ | $2.27 \cdot 10^{-5}$ | $1.88 \cdot 10^{-5}$ | $1.64 \cdot 10^{-5}$ |
| η_T | $1.8 \cdot 10^{-2}$ | $1.94 \cdot 10^{-2}$ | $2.04 \cdot 10^{-2}$ | $2.14 \cdot 10^{-2}$ |
| ξ | 9.11 | 9.82 | 10.33 | 10.84 |
| C/C_0 | $1.11 \cdot 10^{-4}$ | $5.44 \cdot 10^{-5}$ | $3.26 \cdot 10^{-5}$ | $1.96 \cdot 10^{-5}$ |

Dunque, sia per la rimozione di fiocchi di alluminio, sia per la rimozione di quelli di ferro, è possibile utilizzare tutte le configurazioni valutate nelle tabelle. Poiché la velocità di filtrazione è fissata a 12 m/h e la portata è di 0.5 L/s la sezione di filtrazione deve essere di 0.15 m^2 . E' possibile usare, dunque, tre letti in parallelo con diametro di circa 0.25 m e lunghezza di circa 1.1 m . Si noti come, per tutti i diametri dei grani proposti, il vincolo sul rapporto tra i diametro dei grani e quello di colonna è sempre rispettato.

Si propongono 4 letti di antracite con dimensione effettiva dei grani pari a 1.6 mm , in modo tale da fare un compromesso tra la pezzatura piuttosto grossolana e la lunghezza non eccessiva del letto. Mentre tre dei letti lavoreranno in parallelo, l'altro rimarrà in rigenerazione. Il valore di caduta di pressione, in termini di *head loss*, per ogni letto impaccato è stato calcolato utilizzando la (2.38), con $\kappa_V = 230$, $\kappa_I = 2.25$ e vale $h_L = 0.066 \text{ m}$.

4.4 Trattamento fanghi

I fanghi ottenuti saranno costituiti quasi unicamente da ferro o alluminio e ossigeno (come risultato della decomposizione termica degli idrossidi), calcio, potassio e sodio (vedi *paragrafo 3.3*) e in misura minore dagli inquinanti (data la piccola concentrazione in ingresso). Il limite di concentrazione di arsenico e di cromo presenti nei fanghi, per poter essere smaltiti è di 5 mg/L_{fanghi} per entrambi i contaminanti [148].

I possibili metodi utilizzabili per lo smaltimento di fanghi sono tecniche di mescolamento con il cemento in rapporti controllati [84] e mescolamento con argilla per la formazione di mattoni [84]. Il fango può essere miscelato fino ad un 25 % in peso con l'argilla o può essere mischiato con il cemento fino ad una concentrazione dell'1% in peso [84].

In uno studio recente [84] è avvenuta la rimozione di 1 mg/L di arsenico utilizzando ferro come anodo sacrificale. Nello studio la rimozione completa avviene con la produzione di circa 2 g/L di coagulante e la formazione di circa 40 mL/L di fango. L'articolo effettua una lisciviazione sul fango prodotto mostrando una quantità inferiore di arsenico rispetto al limite di legge. Nei nostri casi ci aspettiamo una produzione di circa 0.1 g/L di fanghi per l'alluminio [90,91] e valori più alti per il ferro, data la maggiore densità, accompagnate ad una rimozione di circa 20 µg/L di inquinante. Ci aspettiamo, dunque, un fango con una concentrazione di inquinanti minore di quella limite e, dunque, direttamente smaltibile.

4.5 Consumo energetico a basse conducibilità

Nella **Tabella 4.17** sono riportati gli studi condotti con lo stesso reattore FPR, in continuo, utilizzato per la rimozione di arsenico, a parità di efficienza di rimozione, per mostrare l'andamento conducibilità vs consumo energetico. I valori di conducibilità considerati sono tutti presi prima dell'aggiunta di 1 mg/L di ipoclorito. C'è da notare che negli studi sono state condotte diverse misurazioni. Sono state scelte solamente le misurazioni per cui l'efficienza di rimozione è del 94%, ad eccezione dello studio di Guzman et al. (2016) [36], in cui tutte le misurazioni proposte mostrano un'efficienza di rimozione del 100%. Nel caso di Lopez (2019) vi sono casi in cui l'efficienza di rimozione di As è più alta. Nella **Fig. 5** è riportato l'andamento del costo energetico ed è rappresentato il polinomio interpolante di grado 2 per ricavare i consumi per conducibilità tra 0.1 e 0.2 mS/cm.

Tabella 4.17 Costi energetici per diverse conducibilità utilizzando un FPR

| Studio | $C_{As,0}$ [µg/L] | σ [mS/cm] | C_{en} [kWh/m ³] | η | <i>Ref</i> |
|-------------------------|-------------------|------------------|--------------------------------|--------|------------|
| Flores et al. (2013) | 50 | 0.392 | 0.83 | 0.94 | [91] |
| Castañeda et al. (2019) | 23 | 0.55 | 0.93 | 0.93 | [90] |
| Lopèz et al. (2019) | 40 | 0.605 | 0.29 | 0.94 | [96] |
| Guzman et al. (2016) | 43 | 0.993 | 0.34 | 1 | [149] |

Dunque, per i valori di conducibilità dell'acqua senza aggiunta o con un'aggiunta minore di ipoclorito, il costo energetico raggiungerebbe circa 1.4 kWh/m³. Si noti come questo valore si discosti di poco rispetto al valore proposto nel *Paragrafo 4.1.2.2*, che era pari a 1.65 kWh/m³. Utilizzando la (3.18) per 1.4 kWh/m³ si ottiene 2.54 kW e, nel caso di 1.65 kW, si ottiene 2.97 kW.

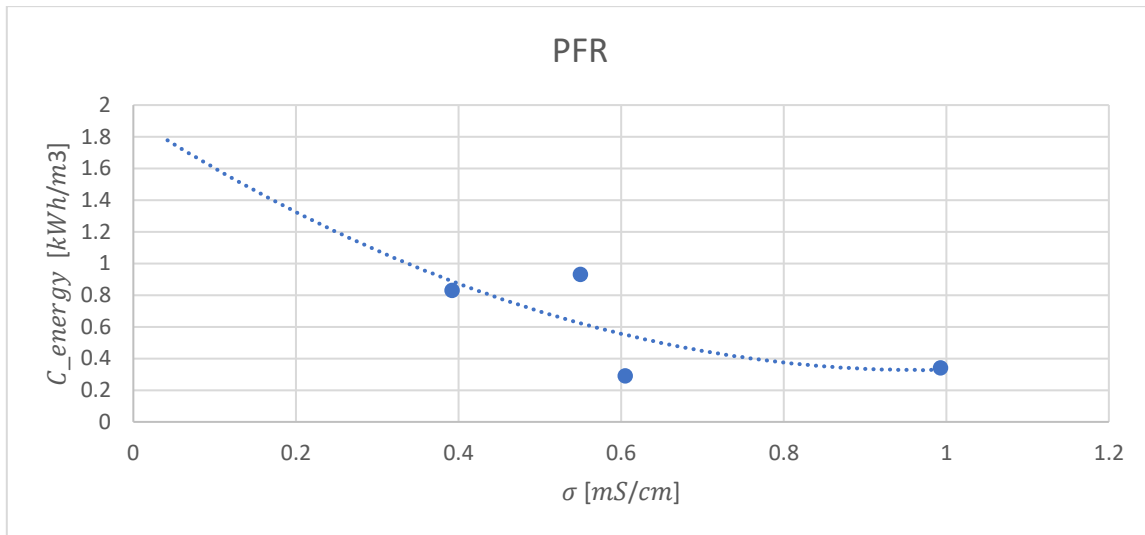


Figura 4.8 Andamento Costo energetico-conducibilità per FPR

4.6 Proposte di processo

Poiché il consumo massimo richiesto è di 2 kW e la portata richiesta è di 0.5 L/s , è stata considerata l'aggiunta di ipoclorito per la disinfezione dell'acqua e per l'aumento di conducibilità. Le proposte sono tre: una per la rimozione del solo arsenico, una per la rimozione del solo cromo e una per la rimozione contemporanea dei due inquinanti. In tutti i casi lo schema è rappresentato in **Figura 4.9**, in cui è possibile distinguere la fase reattiva, la fase di crescita degli aggregati e la fase di separazione.

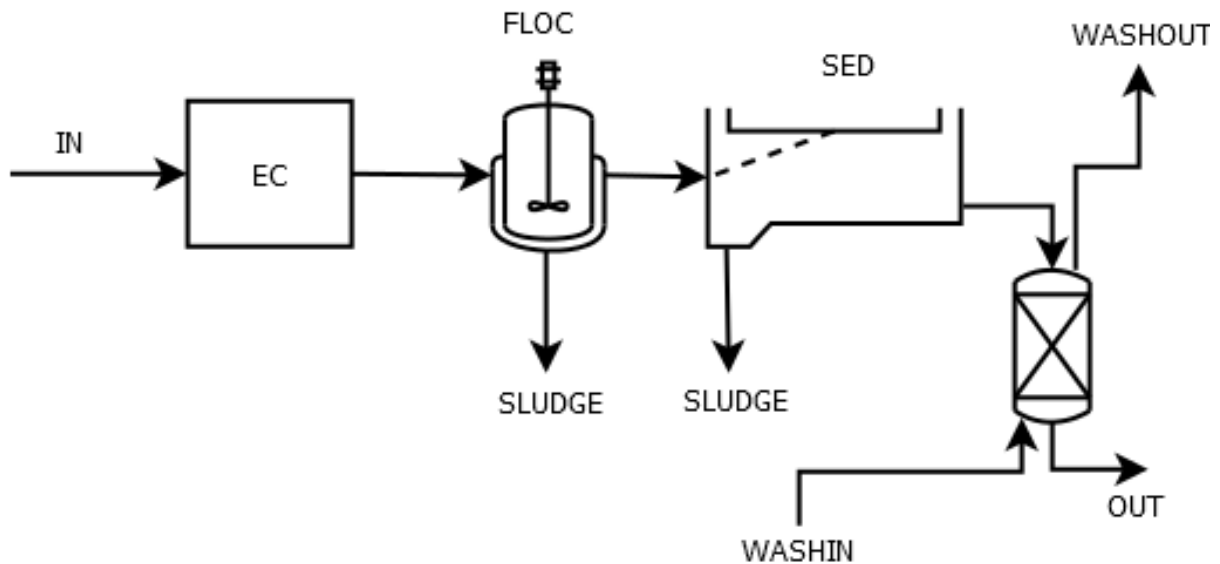


Figura 4.9 Schema di processo semplificato dell'intera operazione di elettrocoagulazione.
Con il software *Dia Diagram*

4.6.1 EC per la rimozione di Arsenico

L'impianto di EC prenderà come riferimento per la parte reattiva lo scale up proposto in **Tabella 4.5**. Si utilizzeranno 3 celle costituite da 8 elettrodi in alluminio, di cui 2 lavorano in continuo e una è in manutenzione. Gli elettrodi sono collegati con una connessione MP-P, la densità di corrente è di 7 mA/cm^2 e ci aspettiamo un voltaggio di 8.2V. In ogni cella passa una corrente stimata di 61.25 A, dunque il consumo energetico atteso è di approssimativamente 1 kW per la rimozione di più dell'80% di arsenico. La corrente deve essere invertita regolarmente e, come valore iniziale sono stati ipotizzati 5 minuti. I costi operativi della fase reattiva sono stimati come somma del costo energetico e di quello dovuto al consumo dell'elettrodo, non essendo state aggiunte altre sostanze in soluzione, raggiungendo un valore di $2.64 \cdot 10^{-4} \text{ €/s}$.

La fase di crescita degli aggregati, con riferimento alla **Tabella 4.11**, vede l'uso di 2 flocculatori con girante cilindrico, di cui una funzionante in continuo e l'altro in manutenzione. Il flocculatore ha un diametro di 1 m e l'altezza di 1.2 m, mentre la girante *hydrofoil* ha un diametro di circa 0.46 m e dista dal fondo 0.3 m. Sono presenti 4 alette dello spessore di 0.08 m. Il consumo stimato di potenza del flocculatore è di gran lunga inferiore a quello dell'unità reattiva e, quindi, trascurabile. Inoltre il flocculatore presenta un'apertura nel fondo per la rimozione dei fanghi sedimentati in questa unità.

La fase di separazione vede l'utilizzo di 2 unità in serie: due sedimentatori e due filtri granulari. Con riferimento alla **Tabella 4.15**, il sedimentatore è una vasca senza la necessità di utilizzo di pareti diffusorie all'ingresso, con un'altezza di 0.5 m, larghezza di 0.5 m e lunghezza di 1.5 m. L'uscita presenta un semplice sbarramento, si usa una piccola tramoggia sul fondo del sedimentatore e la pendenza del fondo sarà di almeno 1:600 per consentire la rimozione dei fanghi manuale. Il sedimentatore dovrebbe garantire la rimozione di tutte le particelle fino ad una dimensione di meno di $50 \mu\text{m}$. Mentre un sedimentatore è in manutenzione l'altro potrà essere utilizzato per non interrompere il processo. La filtrazione avviene per mezzo di 4 colonne di 0.25 m di diametro riempite da un letto di 1.1 m di antracite con diametro medio di grano di circa 1.6 mm. Tre colonne lavoreranno in continuo e una è in manutenzione e la rimozione delle particelle dovrebbe raggiungere un valore prossimo al 100%.

4.6.2 EC per la rimozione di Cromo e Cromo/arsenico

L'impianto di EC prenderà come riferimento per la parte reattiva lo scale up proposto in **Tabella 4.10**. Si utilizzeranno 5 celle costituite da 8 elettrodi in ferro, di cui 4 lavorano in continuo e una è in manutenzione. Gli elettrodi sono collegati con una connessione MP-P, la densità di corrente è di 4 mA/cm^2 e ci aspettiamo un voltaggio di 6 V. In ogni cella passa una corrente stimata di 35 A, dunque il consumo energetico atteso è di approssimativamente 0.84 kW quasi completa di arsenico e cromo. La corrente deve essere invertita regolarmente e, come valore iniziale sono stati ipotizzati 5 minuti. I costi operativi della fase reattiva sono stimati come somma del costo energetico e di quello dovuto al consumo dell'elettrodo, non essendo state aggiunte altre sostanze in soluzione, raggiungendo un valore di $4.51 \cdot 10^{-5} \text{ €/s}$.

La fase di crescita degli aggregati, con riferimento alla **Tabella 4.11**, vede l'uso di 2 flocculatori con girante cilindrico, di cui una funzionante in continuo e l'altro in manutenzione. Il flocculatore ha un diametro di 1 m e l'altezza di 1.2 m, mentre la girante *hydrofoil* ha un diametro di circa 0.46 m e dista dal fondo 0.3 m. Sono presenti 4 alette dello spessore di 0.08 m. Il consumo stimato di potenza del flocculatore è di gran lunga inferiore a quello

dell'unità reattiva e, quindi, trascurabile. Inoltre il flocculatore presenta un'apertura nel fondo per la rimozione dei fanghi sedimentati in questa unità.

La fase di separazione vede l'utilizzo di 2 unità in serie: due sedimentatori e due filtri granulari. Con riferimento alla **Tabella 4.15**, il sedimentatore è una vasca senza la necessità di utilizzo di pareti diffusorie all'ingresso, con un'altezza di 0.5 m, larghezza di 0.5 m e lunghezza di 1.5 m. L'uscita presenta un semplice sbarramento, si usa una piccola tramoggia sul fondo del sedimentatore e la pendenza del fondo sarà di almeno 1:600 per consentire la rimozione dei fanghi manuale. Il sedimentatore dovrebbe garantire la rimozione di tutte le particelle fino ad una dimensione di meno di 50 μm . Mentre un sedimentatore è in manutenzione l'altro potrà essere utilizzato per non interrompere il processo. La filtrazione avviene per mezzo di 4 colonne di 0.25 m di diametro riempite da un letto di 1.1 m di antracite con diametro medio di grano di circa 1.6 mm. Tre colonne lavoreranno in continuo e una è in manutenzione e la rimozione delle particelle dovrebbe raggiungere un valore prossimo al 100%.

5. Acque industriali

L'ultima parte è incentrata sulla proposta della sola parte reattiva di elettrocoagulazione per le acque industriali. Questa parte serve principalmente per mostrare la differenza tra un'acqua di fonte e una caratterizzata da conducibilità e quantità di inquinanti differenti e, dunque, sarà trattata in maniera molto meno dettagliata.

5.1 Proprietà dell'acqua da trattare

L'acqua presa come riferimento proviene dal processo di digestione anaerobica di rifiuti urbani dell'impianto di Drunto. I vari inquinanti presenti sono tutti al di sotto della norma per lo smaltimento dell'acqua, tuttavia, l'obiettivo proposto è quello del riuso dell'acqua in altre parti del processo. I tipi di inquinanti presenti nel percolato sono molteplici, tuttavia si sono presi come riferimento solamente alcuni, elencati in **Tabella 5.1**.

Risulta evidente dai dati in tabella come la conducibilità non sia un problema, a differenza dell'acqua di fonte, e che la natura degli inquinanti sia molto più eterogenea. Questo è un grosso vantaggio, sia per il problema della passivazione e sia per il costo energetico. Poiché non sono presenti materiali grossolani è possibile proporre una configurazione a canali paralleli senza aspettarci problemi di intasamento dei canali a causa della piccola distanza tra i due, tuttavia è possibile anche altre configurazioni che consentono la Flottazione e sedimentazione dei fanghi prodotti nella stessa unità.

Tabella 5.1 Dati di interesse dell'acqua da trattare

| Dato | Valore di riferimento |
|------------------------------|-----------------------|
| Dato | Valore di riferimento |
| Colore [NTU] | 50 |
| pH | 5.07 |
| Materiali grossolani | Assenti |
| Conducibilità [$\mu S/cm$] | 5070 |
| COD [gO_2/L] | 13 |
| Portata [m^3/y] | 4300 |
| Al [mg/L] | 3.1 |
| As [mg/L] | 0.024 |
| B [mg/L] | 2.2 |
| Fe [mg/L] | 28 |
| Cr [mg/L] | 0.13 |

Tabella 5.1 Dati di interesse dell'acqua da trattare (continuo)

| Dato | Valore di riferimento |
|-----------------------|-----------------------|
| Mn [mg/L] | 2 |
| Ni [mg/L] | 0.19 |
| Pb [mg/L] | 0.011 |
| Cu [mg/L] | 0.063 |
| Zn [mg/L] | 1.2 |
| cloruri [mg/L] | 760 |
| Solfuri [mg/L] | <0.5 |
| Solfati [mg/L] | 220 |
| Fosforo totale [mg/L] | 66 |
| Grassi e oli [mg/L] | 14 |

5.2 Design dell'elettrocoagulatore

Il design dell'elettrocoagulatore non potrà essere simile a quello proposto nel *Paragrafo 4.1.1*. La concentrazione di inquinanti è di gran lunga maggiore rispetto a quella delle acque di fonte e ci aspettiamo la formazione di schiuma e di fango all'interno della vasca di reazione. Uno studio di Zini et al. (2020) [150] mostra una foto, in **Figura 5.1**, dell'apparato di elettrocoagulazione e la formazione della schiuma dovuto alla presenza degli oli e grassi in acqua.

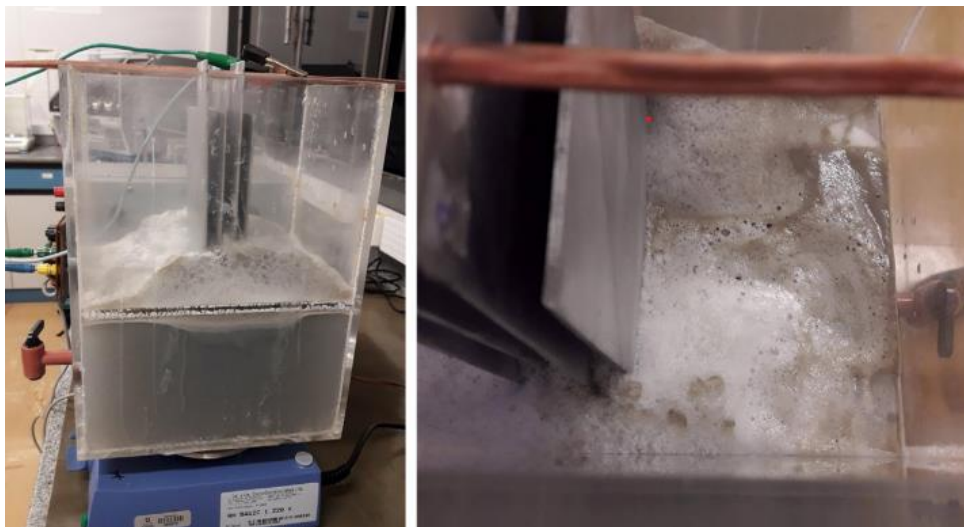


Figura 5.1 Foto della schiuma formata durante il processo di EC. Da [150] con i permessi di Elsevier

5.2.1 Configurazioni proposte

Una configurazione possibile di reattore in continuo per questo tipo di applicazione è rappresentato in **Figura 5.2** utilizzato come impianto pilota per il trattamento di acqua proveniente da “Haydarpasa Port Waste Reception Plant”. L’elettrocoagulatore è connesso, a monte, ad una vasca di equalizzazione e, a valle, ad una vasca di sedimentazione [151]. Una configurazione simile, in cui nella stessa unità avviene anche il processo di sedimentazione è rappresentata in **Figura 5.3**, in cui avviene un processo di EC per eliminare molecole organiche e arsenico [93,94,95].

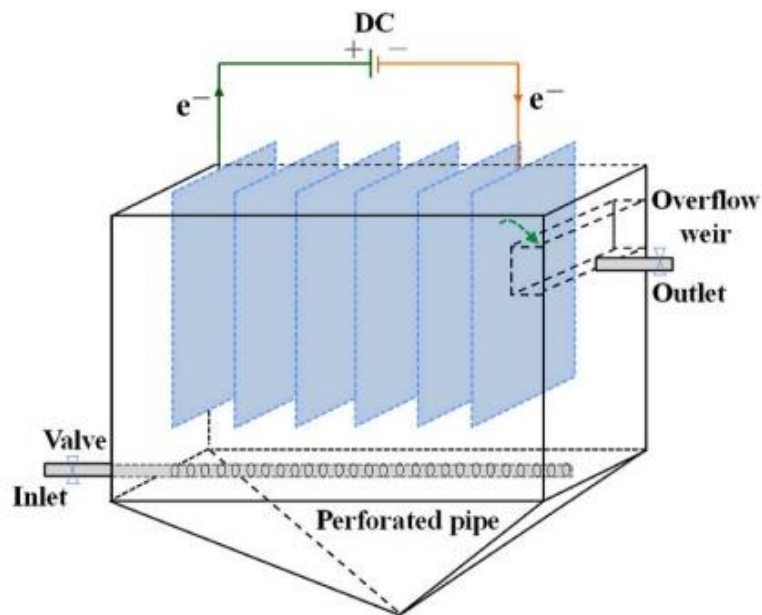


Figura 5.2 Schema del reattore per il trattamento di acqua proveniente dalla “Haydarpasa Port Waste Reception Plant”. Da [118] con il permesso di Elsevier

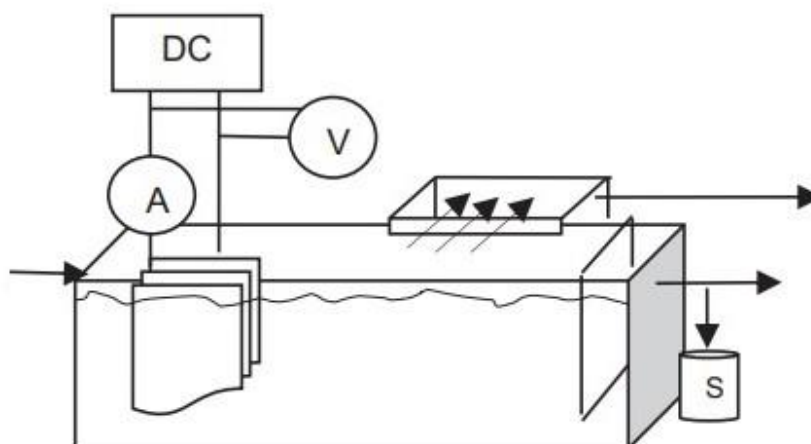


Figura 5.3 Reattore usato per la rimozione di sostanze organiche. A è l’amperometro, V è il voltmetro e S è il punto dove raccogliere i campioni. Modificato da [93]

5.2.2 Design degli elettrodi

L'alluminio si è dimostrato un ottimo materiale per la rimozione di molti contaminanti, sia metalli, sia sostanze organiche. Poiché si richiede di rimuovere anche il ferro, sarebbe opportuno non aggiungerne altro in soluzione. Inoltre, i bassi pH dell'acqua in ingresso rendono difficoltosa la separazione del Fe(II) a valle del processo (vedi *Paragrafo 2.1.2.3*), mentre l'alluminio riesce a formare idrossidi poco solubili anche a pH leggermente acidi (**Figura 2.5**).

Gli elettrodi vengono scelti come piastre dalla forma quadrata. E' stato considerato un limite sulle dimensioni dell'elettrodo: per questioni di maneggevolezza si pone come peso massimo di elettrodo $m_{max} = 25 \text{ kg}$ [152]. Considerando una densità dell'alluminio di $\rho_{Al} = 2699 \text{ Kg/m}^3$ e del ferro $\rho_{Fe} = 7870 \text{ Kg/m}^3$ [113], ipotizzando uno spessore di elettrodo di $w = 3 \text{ mm}$ si ha:

$$(L_1 L_2)_{s,max,Al} \leq \frac{m_{max}}{w \rho_{Al}} = 3.1 \text{ m}^2 \quad (5.1)$$

5.3 Dimensionamento dell'elettrocoagulatore

In letteratura esistono pochi studi che investigano la rimozione simultanea di inquinanti durante l'elettrocoagulazione. Questo fa sì che ci siano poche informazioni sulla rimozione competitiva di inquinanti e, dunque, come la rimozione di un inquinante influenzi la rimozione di altri. Per questo motivo il punto di riferimento principale rimane la dose di coagulante generata per la rimozione di ogni contaminante.

5.3.1 Dosi di coagulante necessarie

Per la valutazione delle dosi necessarie si sono considerati diversi studi condotti in condizione batch presenti in letteratura. Qualora non sia presente il dato descritto nell'articolo, la dose è stata calcolata utilizzando la legge di Faraday modificata (5.2), considerando una resa faradica unitaria. In **Tabella 5.2** sono descritte le dosi necessarie, il grado di rimozione e le condizioni iniziali proposte dallo studio. Dato che la rimozione di inquinanti dipende molto sia dal pH del sistema, sia dalla concentrazione iniziale di contaminante (vedi *Paragrafi 2.1.2.2 e 2.2*), si sono cercati tutti quei studi con valori vicini a quello dell'acqua da trattare. L'equazione è la seguente:

$$C_c \left[\frac{g}{L} \right] = \frac{i \left[\frac{mA}{cm^2} \right] \frac{1}{1000} \left[\frac{A}{mA} \right] S [cm^2] t [min] 60 \left[\frac{s}{min} \right]}{V [L] n F \left[\frac{C}{mol} \right]} M \left[\frac{g}{mol} \right] \quad (5.2)$$

Dove S_a è la superficie attiva anodica, ovvero la superficie effettiva che genera coagulante, $n = 3$, $F = 96485 \text{ C/mol}$ e $M = 26.98 \text{ g/mol}$.

Dalla **Tabella 5.2** si nota come la rimozione di COD richiede una quantità molto variabile di coagulante, in base al tipo di acqua da trattare, mentre una dose di 0.42 g/L riesce a rimuovere numerosi contaminanti con efficienze che si avvicinano molto al 100%. Nel caso dell'arsenico, Rame, nichel e piombo le concentrazioni presenti e le dosi di coagulante richieste sono molto piccole e dunque si considera che la loro rimozione sia completa se si rimuovono gli altri contaminanti.

Tabella 5.2 Elenco degli inquinanti da trattare e della dose di alluminio richiesta per la loro rimozione

| Inquinante | Parametri iniziali | Rimozione | Dose | Reference |
|----------------|--|--|--|-----------|
| COD | $i = 15 \text{ mA/cm}^2$ $t = 25 \text{ min}$ $S_a = 80 \text{ cm}^2$ $V = 0.25 \text{ L}$ $\text{pH} = 2$ $C_0 \approx 27 \text{ g/L}$ Mattatoio di polli | 93% | 0.67 g/L Valore calcolato | [153] |
| | $i = 50 \text{ A/m}^2$ $t = 15 \text{ min}$ $\text{pH} = 5$ $C_0 = 19 \text{ g/L}$ Produzione di vernici | 95% | 0.09 g/L Dose sperimentale | [154] |
| | $I = 6 \text{ A}$ $S_a = 50 \text{ cm}^2$ $Q = 2 \text{ L/h}$ $C_0 \gg 1 \text{ g/L}$ | 40-84% Dipende dall'olio | $\approx 1 \text{ g/L}$ Dose proposta | [141] |
| Oil | $\text{pH} = 5.15$ $C_0 = 34.5 \text{ mg/L}$ $V = 3 \text{ L}$ $t = 50 \text{ min}$ $i = 20 \text{ mA/cm}^2$ | $>71\%$ (sotto i valori misurabili) | 0.42 g/L Dose sperimentale | [150] |
| Mn | | 96% | | |
| Cr | | 99.1% | | |
| Fosforo totale | | 99.7% | | |
| Zn | | 99.9% | | |
| Fe | | 99.8% | | |
| Colore | | 93.3% | | |

Tabella 5.2 Elenco degli inquinanti da trattare e della dose di alluminio richiesta per la loro rimozione (continuo)

| Inquinante | Parametri iniziali | Rimozione | Dose | Reference |
|------------|--|-----------|--|-----------|
| As | $pH_i = 5$ $pH_f = 6.5$ $C_0 = 150 \mu g/L$ $i = 2.5 A/m^2$ $t = 15 min$ $V = 560 mL$ $S_a = 109.5 cm^2$ | 93.7% | $0.0168 g/L$ Dose sperimentale | [54] |
| Cu | $pH = 5$ $i = 1.6 A/dm^2$ $C_0 = 50 mg/L$ $t = 20 min$ $V = 250 mL$ $S_a = 50 cm^2$ | 99% | $0.36 g/L$ Valore calcolato | [155] |
| Ni | $pH = 5$ $V = 500 mL$ $C_0 = 100 mg/mL$ $t = 180 min$ $I = 0.5 A$ | 90% | $\approx 1 g/L$ Dose sperimentale | [156] |
| Pb | $pH = 5$ $I = 0.3 A$ $t = 30 min$ $V = 1 L$ $C_0 = 100 mg/L$ | 99% | $0.05 g/L$ Valore calcolato | [157] |

E' stato visto come la rimozione in contemporanea di materia organica e metalli dia delle rimozioni inferiori [158] per un probabile adsorbimento competitivo. Anche le singole specie metalliche possono dar luogo a fenomeni di competizione, come Zn e Cu per gli ioni OH^- o possono presentare cinetiche di rimozione migliori, come Ag e Cr per fenomeni di coprecipitazione [108]. Poiché non è possibile predire il comportamento di un sistema così complesso come quello dell'acqua da trattare, si proporrà una quantità di coagulante da aggiungere pari a quello richiesto dalla specie più complessa da rimuovere, utilizzando delle dimensioni di elettrodo tali da consentire l'applicazione di voltaggi variabili, in maniera da regolare il grado di rimozione degli inquinanti. I cloruri favoriscono l'EC prevenendo il fenomeno di passivazione ed incentivano il pitting (vedi *Paragrafo 2.1.1.2*) aumentando la resa faradica (vedi (2.1)) a valori maggiori di 1 [158].

5.3.2 Determinazione dei parametri

Poiché la generazione di 1 g/L di coagulante richiede un amperaggio elevato, si propone un dosaggio pari a 0.7 g/L con delle densità di corrente ridotte, in modo tale da poter regolare il dosaggio incrementando la densità di corrente, qualora sia richiesta una rimozione di cod superiore. Inoltre, poiché una rimozione completa del COD sembra impossibile [141] per l'EC di acque con concentrazioni iniziali elevate, sono comunque necessari dei processi a valle che consentano di rimuovere completamente questo inquinante, come dei processi biologici [141].

Data la concentrazione importante di cloruri e solfuri, unita al pH acido della soluzione, ci consente di ipotizzare un'efficienza faradica di 1.5 [150,160] e ci aspettiamo la produzione di cloro gassoso [105].

5.3.3 Elementi ausiliari

Data la produzione di schiume sarà necessario utilizzare delle spazzole meccaniche che, muovendosi vicino il battente, ne consentono la rimozione [141].

5.3.4 Dimensionamento degli elettrodi

La portata è di 4300 m³/y. Ipotizzando che l'impianto lavori 11 mesi l'anno, la portata, è di 0.15 L/s. E' stata scelta la dose di 0.7 g/L e si è ipotizzata un'efficienza faradica di 1.5. Utilizzando la (5.3):

$$Dose = \frac{(\phi \frac{I}{nF} M)}{\dot{V}} \quad (5.4)$$

si ottiene una quantità di coagulante da aggiungere. Riarrangiando i termini si determina la corrente totale per la produzione della dose di coagulante richiesta:

$$I = \frac{Dose \dot{V} z F}{M \phi} \quad (5.5)$$

Sostituendo i valori nella (5.5) si ottiene circa 750 A, dato decisamente più grande delle correnti viste nella *Parte 4*, nonostante la maggiore efficienza faradica del sistema. La differenza è dovuta principalmente alla dose di coagulante decisamente maggiore, necessario per la rimozione del COD.

Ipotizzando di utilizzare una densità di corrente media ($\sim 7 \text{ mA/cm}^2$) serve una superficie attiva anodica di 10.7 m². Se immaginiamo di dividere la portata in quattro unità, di cui tre attive e una in manutenzione, si deve avere una superficie attiva, per unità, di 3.57 m². Utilizzando delle piastre compatte, delle dimensioni di 0.5 x 0.5 m², ogni cella deve presentare 15 canali, ovvero 16 elettrodi.

5.3.5 Dimensionamento della struttura

Il design scelto per la vasca di EC è rappresentato in **Figura 5.3**, con le aggiunte descritte nel *Paragrafo 5.3.3*. Tale design ci consente di regolare più facilmente la dimensione della vasca. E' stato visto, infatti, come rapporti A/V minori corrispondono a correnti ottimali maggiori per migliorare l'efficienza di rimozione [142]. I tipici valori di A/V sono compresi nel range 15 – 45 m²/m³ [42] e si sceglie proprio il valore minimo per il nostro reattore. A titolo di

esempio, nel caso della rimozione del fluoro, la corrente ottimale per una cella con rapporto A/V pari a $15 \text{ m}^2/\text{m}^3$ è pari a 140 A circa, mentre per un rapporto pari a $30 \text{ m}^2/\text{m}^3$, il valore ottimale di corrente è di 50 A [142].

Ogni unità ha una superficie attiva anodica pari a 3.75 m^2 e, per ottenere il volume:

$$V = A / (A/V) \quad (5.6)$$

Ottenendo 0.25 m^3 . Ipotizzando una larghezza e una altezza di circa 0.6 m , per far entrare gli elettrodi, la lunghezza deve essere pari a 0.7 m circa. Nei calcoli non è stato considerato il volume della tramoggia.

5.4 Costo energetico

Per conducibilità maggiori di $5 \text{ mS}/\text{cm}^2$ i risultati sperimentali hanno mostrato come il consumo energetico rimane pressoché invariato al variare della conducibilità [144]. Lo studio di Zini et al. (2020) [150] mostra che per un'acqua con una conducibilità simile a quella proposta il voltaggio richiesto per raggiungere densità di corrente di $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ i voltaggi richiesti sono di 3.2 V . Dunque, si ipotizza un voltaggio richiesto di 3 V per il raggiungimento di $7 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Utilizzando la (2.28) si calcola un consumo energetico per metro cubo trattato pari a $4.16 \text{ kWh}/\text{m}^3$, ovvero 2.24 kW .

6. Conclusioni

Nel corso della tesi sono state fatte due proposte per il trattamento di acque di fonte, una per la rimozione di arsenico e una per la rimozione di cromo e arsenico, in cui sono state dimensionate tutte le unità del processo. Nel caso della rimozione dell'arsenico sono stati utilizzati degli elettrodi in alluminio per una rimozione dell'80% dell'inquinante a fronte di un consumo energetico di circa 1 kW. Nel caso della rimozione del cromo è stato necessario proporre degli elettrodi in ferro, con dosi di coagulante proposte sufficienti per la rimozione contemporanea di arsenico e di cromo. L'impianto proposto vede le stesse unità di crescita di aggregati e di separazione dei fanghi, con la sola aggiunta di un compressore che consenta il gorgoglio di bolle di aria nella fase di flocculazione, per l'ossidazione del Fe(II) rimasto in soluzione.

Nonostante in letteratura esistano numerosi articoli sull'EC e sulla teoria su cui si basano i fenomeni coinvolti in tale processo, manca una trattazione sistematica che possa unire tutte queste informazioni. Discorsi simili vanno fatti per l'assenza di una trattazione approfondita sui design possibili. Le motivazioni della mancanza di queste informazioni vanno ricercate nella complessità del processo e nel numero elevato di fenomeni coinvolti. Inoltre, diversi aspetti sono stati trattati meno frequentemente: come la quantità di aria ottimale da fornire ad un elettrocoagulatore, la velocità di crescita dei fiocchi generati nel processo, il trattamento di acque con bassa conducibilità e i metodi di smaltimento dei fanghi. Tutte queste informazioni risultano molto utili da un punto di vista tecnico.

Il dimensionamento dell'elettrocoagulatore è stato effettuato basandosi su due metodi distinti: uno è lo scale up diretto di elettrocoagulatori utilizzati in letteratura, il secondo, invece, consiste nel garantire le dosi di coagulanti simili a quelle proposte nello studio. In letteratura, infatti, esistono poche informazioni sulle modalità con cui è possibile scalare un elettrocoagulatore e servirebbero ulteriori studi.

Il processo di EC si presta bene anche ad essere accoppiato con delle tecnologie che producono energia elettrica da risorse rinnovabili. Poiché l'EC è una tecnologia relativamente recente, mancano anche delle analisi di sostenibilità a riguardo.

Attualmente molte aziende propongono diverse configurazioni per l'EC. Tali proposte sono frutto di anni di esperienza nel settore e dimostrano come l'utilizzo di questa tecnologia sia un'ottima alternativa ai più comuni processi di trattamento acque.

7. Bibliografia

- [1] Sito web [Ultimo accesso il: 3 novembre 2021]:
https://www.salute.gov.it/portale/temi/p2_6.jsp?lingua=italiano&id=4456&area=acque_potabili&menu=norme
- [2] Al-Qodah, Z. and Al-Shannag M., 2017, Heavy metal ions removal from wastewater using electrocoagulation processes: A comprehensive review, *Separation Science and Technology*, **52**(17), 2649-2676
- [3] Kobya, M., Soltani, R., Omwene, P. and Khataee, A., 2020. A review on decontamination of arsenic-contained water by electrocoagulation: Reactor configurations and operating cost along with removal mechanisms. *Environmental Technology & Innovation*, **17**, 100519
- [4] Jin, W., Du, H., Zheng, S. and Zhang, Y., 2016. Electrochemical processes for the environmental remediation of toxic Cr(VI): A review. *Electrochimica Acta*, **191**, 1044-1055.
- [5] Silvestroni, P., 2020. *Fondamenti di chimica*. 11th edn. Rozzano, IT: Casa editrice ambrosiana CEA.
- [6] Nidheesh, P. and Singh, T., 2017. Arsenic removal by electrocoagulation process: Recent trends and removal mechanism. *Chemosphere*, **181**, 418-432
- [7] Vahter, M., 2008. Health Effects of Early Life Exposure to Arsenic. *Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology*, **102**(2), pp.204-211.
- [8] Rodríguez-Lado, L., Sun, G., Berg, M., Zhang, Q., Xue, H., Zheng, Q. and Johnson, C., 2013. Groundwater Arsenic Contamination Throughout China. *Science*, **341**(6148), 866-868.
- [9] Saha, J., Dikshit, A., Bandyopadhyay, M. and Saha, K., 1999. A Review of Arsenic Poisoning and its Effects on Human Health. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **29**(3), 281-313.
- [10] McCarty, K., Hanh, H. and Kim, K., 2011. Arsenic geochemistry and human health in South East Asia. *Reviews on Environmental Health*, **26**(1), 71-78.
- [11] Chen, Y., Parvez, F., Gamble, M., Islam, T., Ahmed, A., Argos, M., Graziano, J. and Ahsan, H., 2009. Arsenic exposure at low-to-moderate levels and skin lesions, arsenic metabolism, neurological functions, and biomarkers for respiratory and cardiovascular diseases: Review of recent findings from the Health Effects of Arsenic Longitudinal Study (HEALS) in Bangladesh. *Toxicology and Applied Pharmacology*, **239**(2), 184-192
- [12] Moon, K., Guallar, E. and Navas-Acien, A., 2013. Arsenic Exposure and Cardiovascular Disease: An Updated Systematic Review. *ISEE Conference Abstracts*, **2013**(1), 5356.
- [13] Mohammed Abdul, K., Jayasinghe, S., Chandana, E., Jayasumana, C. and De Silva, P., 2015. Arsenic and human health effects: A review. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, **40**(3), 828-846.

- [14] Kligerman, A. and Tennant, A., 2007. Insights into the carcinogenic mode of action of arsenic. *Toxicology and Applied Pharmacology*, **222**(3), 281-288.
- [15] Surdu, S., 2014. Non-melanoma skin cancer: occupational risk from UV light and arsenic exposure. *Reviews on Environmental Health*, **29**(3), 255-264.
- [16] Wang, W., Cheng, S. and Zhang, D., 2014. Association of inorganic arsenic exposure with liver cancer mortality: A meta-analysis. *Environmental Research*, **135**, 120-125.
- [17] Kimbrough, D., Cohen, Y., Winer, A., Creelman, L. and Mabuni, C., 1999. A Critical Assessment of Chromium in the Environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **29**(1), 1-46.
- [18] Gil, R., Cerutti, S., Gasquez, J., Olsina, R. and Martinez, L., 2006. Preconcentration and speciation of chromium in drinking water samples by coupling of on-line sorption on activated carbon to ETAAS determination. *Talanta*, **68**(4), 1065-1070.
- [19] Owlad, M., Aroua, M., Daud, W. and Baroutian, S., 2008. Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Water and Wastewater: A Review. *Water, Air, and Soil Pollution*, **200**(1-4), 59-77.
- [20] Moncur, M., Ptacek, C., Blowes, D. and Jambor, J., 2005. Release, transport and attenuation of metals from an old tailings impoundment. *Applied Geochemistry*, **20**(3), 639-659.
- [21] Shekhawat, K., Chatterjee, S. and Joshi, B., 2015. Chromium Toxicity and its Health Hazards. *International Journal of Advanced Research*, **3**(7), 167-172
- [22] Dayan, A. and Paine, A., 2001. Mechanisms of chromium toxicity, carcinogenicity and allergenicity: Review of the literature from 1985 to 2000. *Human & Experimental Toxicology*, **20**(9), 439-451.
- [23] Kusiak, R., Ritchie, A., Springer, J. and Muller, J., 1993. Mortality from stomach cancer in Ontario miners. *Occupational and Environmental Medicine*, **50**(2), 117-126.
- [24] ANL, Argonne National Laboratory Vu, K.B., Kaminski, M.D., Nunez, L., 2003. Review of Arsenic Removal Technologies for Contaminated Groundwaters. *Chemical Engineering Division*
- [25] Alka, S., Shahir, S., Ibrahim, N., Ndejiko, M., Vo, D. and Manan, F., 2021. Arsenic removal technologies and future trends: A mini review. *Journal of Cleaner Production*, **278**, 123805.
- [26] Kumar, R., Patel, M., Singh, P., Bundschuh, J., Pittman, C., Trakal, L. and Mohan, D., 2019. Emerging technologies for arsenic removal from drinking water in rural and peri-urban areas: Methods, experience from, and options for Latin America. *Science of The Total Environment*, **694**, 133427.
- [27] Maitlo, H., Kim, J., Kim, K., Park, J. and Khan, A., 2019. Metal-air fuel cell electrocoagulation techniques for the treatment of arsenic in water. *Journal of Cleaner Production*, **207**, 67-84.
- [28] Lv, Y., Huang, S., Huang, G., Liu, Y., Yang, G., Lin, C., Xiao, G., Wang, Y. and Liu, M., 2020. Remediation of organic arsenic contaminants with heterogeneous Fenton process mediated by SiO₂-coated nano zero-valent iron. *Environmental Science and Pollution Research*, **27**(11), 12017-12029.

- [29] Zhang, Q., Lin, Y., Chen, X. and Gao, N., 2007. A method for preparing ferric activated carbon composites adsorbents to remove arsenic from drinking water. *Journal of Hazardous Materials*, **148**(3), 671-678.
- [30] Park, D., Yun, Y., Jo, J. and Park, J., 2006. Biosorption Process for Treatment of Electroplating Wastewater Containing Cr(VI): Laboratory-Scale Feasibility Test. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **45**(14), 5059-5065.
- [31] Chiha, M., Samar, M. and Hamdaoui, O., 2021. Extraction of chromium (VI) from sulphuric acid aqueous solutions by a liquid surfactant membrane (LSM). *Desalination*, **194**(1-3), 69-80.
- [32] Matteson, M., Dobson, R., Glenn, R., Kukunoor, N., Waits, W. and Clayfield, E., 1995. Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **104**(1), 101-109.
- [33] Vik, E., Carlson, D., Eikum, A. and Gjessing, E., 1984. Electrocoagulation of potable water. *Water Research*, **18**(11), 1355-1360.
- [34] Osipenko, V. and Pogorelyi, P., 1977. Electrocoagulation neutralization of chromium containing effluent. *Metallurgist*, **21**(9), 628-630.
- [35] Sharma, G., Choi, J., Shon, H. and Phuntsho, S., 2011. Solar-powered electrocoagulation system for water and wastewater treatment. *Desalination and Water Treatment*, **32**(1-3), 381-388.
- [36] Holt, P.K. (2002) Electrocoagulation: unravelling and synthesising the mechanisms behind a water treatment process. PhD thesis, The University of Sydney.
- [37] Emamjomeh, M. and Sivakumar, M., 2009. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. *Journal of Environmental Management*, **90**(5), 1663-1679.
- [38] Khandegar, V. and Saroha, A., 2013. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent – A review. *Journal of Environmental Management*, **128**, 949-963.
- [39] Garcia-Segura, S., Eiband, M., de Melo, J. and Martínez-Huitle, C., 2017. Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **801**, 267-299.
- [40] Moussa, D., El-Naas, M., Nasser, M. and Al-Marri, M., 2017. A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. *Journal of Environmental Management*, **186**, 24-41.
- [41] Al-Shannag, M., Al-Qodah, Z., Bani-Melhem, K., Qtaishat, M. and Alkasrawi, M., 2015. Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance. *Chemical Engineering Journal*, **260**, 749-756.
- [42] Hakizimana, J., Gourich, B., Chafi, M., Stiriba, Y., Vial, C., Drogui, P. and Naja, J., 2017. Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. *Desalination*, **404**, 1-21.

- [43] Sandoval, M., Fuentes, R., Thiam, A. and Salazar, R., 2021. Arsenic and fluoride removal by electrocoagulation process: A general review. *Science of The Total Environment*, **753**, 142108.
- [44] Ucar, C., Baskan, M. and Pala, A., 2013. Arsenic removal from drinking water by electrocoagulation using iron electrodes. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **30**(10), 1889-1895.
- [45] Zhao, X., Zhang, B., Liu, H. and Qu, J., 2010. Removal of arsenite by simultaneous electro-oxidation and electro-coagulation process. *Journal of Hazardous Materials*, **184**(1-3), 472-476.
- [46] Bockris, J.O'M., Reddy, A.K., Gamboa-Aldeco, 2002. *Modern Electrochemistry 2A: Fundamentals of Electrodicts*. 2nd edn. New York, NY: Kluwer Academic Publishers.
- [47] La Cerva, M., Gurreri, L., Tedesco, M., Cipollina, A., Ciofalo, M., Tamburini, A. and Micale, G., 2018. Determination of limiting current density and current efficiency in electro dialysis units. *Desalination*, **445**, 138-148.
- [48] Milella, P.P., 2013. *Fatigue and corrosion in metals*. Milano, IT: Springer.
- [49] Mansouri, K., Ibrik, K., Bensalah, N. and Abdel-Wahab, A., 2011. Anodic Dissolution of Pure Aluminum during Electrocoagulation Process: Influence of Supporting Electrolyte, Initial pH, and Current Density. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **50**(23), 13362-13372.
- [50] Vepsäläinen, M. and Sillanpää, M., 2020. Chapter 1 - Electrocoagulation in the treatment of industrial waters and wastewaters. *Advanced Water Treatment*, 1-78.
- [51] Crittenden, J., Trussell, R., Hand, D., Howe, K. and Tchobanoglous, G., 2012. *MWH's Water Treatment: Principles and Design*. 3rd edn. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons
- [52] Duan, J. and Gregory, J., 2003. Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science*, **100-102**(28), 475-502.
- [53] Xiao, F., Yi, P., Pan, X., Zhang, B. and Lee, C., 2010. Comparative study of the effects of experimental variables on growth rates of aluminum and iron hydroxide flocs during coagulation and their structural characteristics. *Desalination*, **250**(3), 902-907.
- [54] Kobya, M., Ulu, F., Gebologlu, U., Demirbas, E. and Oncel, M., 2011. Treatment of potable water containing low concentration of arsenic with electrocoagulation: Different connection modes and Fe–Al electrodes. *Separation and Purification Technology*, **77**(3), 283-293.
- [55] Wan, W., Pepping, T., Banerji, T., Chaudhari, S. and Giammar, D., 2011. Effects of water chemistry on arsenic removal from drinking water by electrocoagulation. *Water Research*, **45**(1), 384-392.
- [56] Thakur, L. and Mondal, P., 2017. Simultaneous arsenic and fluoride removal from synthetic and real groundwater by electrocoagulation process: Parametric and cost evaluation. *Journal of Environmental Management*, **190**, 102-112.
- [57] Ratna Kumar, P., Chaudhari, S., Khilar, K. and Mahajan, S., 2004. Removal of arsenic from water by electrocoagulation. *Chemosphere*, **55**(9), 1245-1252.
- [58] Deletombe, E. and Pourbaix, M., 1958. The Electrochemical Behavior of Aluminum—Potential pH Diagram of the System Al-H₂O at 25 C. *Corrosion*, **14**(11), 16-20.

- [59] Morgan, B. and Lahav, O., 2007. The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O₂ in aqueous solution – basic principles and a simple heuristic description. *Chemosphere*, **68**(11), 2080-2084.
- [60] Stefánsson, A., 2007. Iron(III) Hydrolysis and Solubility at 25 °C. *Environmental Science & Technology*, **41**(17), 6117-6123.
- [61] Beverskog, B. and Puigdomenech, I., 1996. Revised pourbaix diagrams for iron at 25–300 °C. *Corrosion Science*, **38**(12), 2121-2135.
- [62] Lee, S. and Gagnon, G., 2016. Growth and structure of flocs following electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, **163**, 162-168.
- [63] Golder, A., Samanta, A. and Ray, S., 2007. Removal of trivalent chromium by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, **53**(1), 33-41.
- [64] Golder, A., Samanta, A. and Ray, S., 2007. Removal of Cr³⁺ by electrocoagulation with multiple electrodes: Bipolar and monopolar configurations. *Journal of Hazardous Materials*, **141**(3), 653-661.
- [65] Golder, A., Samanta, A. and Ray, S., 2007. Trivalent chromium removal by electrocoagulation and characterization of the process sludge. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **82**(5), 496-503.
- [66] Kobya, M., Akyol, A., Demirbas, E. and Oncel, M., 2013. Removal of arsenic from drinking water by batch and continuous electrocoagulation processes using hybrid Al-Fe plate electrodes. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, **33**(1), 131-140.
- [67] Kobya, M., Demirbas, E. and Ulu, F., 2016. Evaluation of operating parameters with respect to charge loading on the removal efficiency of arsenic from potable water by electrocoagulation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **4**(2), 1484-1494.
- [68] Rushton, A., Ward, A.S., Holdich, R.G., 1996. *Solid-liquid filtration and separation technology*. New York, NY: VCH Publishers
- [69] Ho, W., 1992. *Membrane handbook*. New York, NY: VanNostrand Reinhold.
- [70] Bache, D. and Gregory, R., 2010. Flocs and separation processes in drinking water treatment: a review. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, **59**(1), 16-30.
- [71] Hoslett, J., Massara, T., Malamis, S., Ahmad, D., van den Boogaert, I., Katsou, E., Ahmad, B., Ghazal, H., Simons, S., Wrobel, L. and Jouhara, H., 2018. Surface water filtration using granular media and membranes: A review. *Science of The Total Environment*, 639, pp.1268-1282.
- [72] Visscher, J., 1990. Slow Sand Filtration: Design, Operation, and Maintenance. *Journal - American Water Works Association*, **82**(6), 67-71.
- [73] Akgiray, Ö. and Saatçı, A., 2001. A new look at filter backwash hydraulics. *Water Supply*, **1**(2), 65-72.
- [74] Sito web [Ultimo accesso il 5 Settembre 2021]:
<https://tradingeconomics.com/commodity/aluminum>
- [75] Sito web [Ultimo accesso il 5 Settembre 2021]:

<https://tradingeconomics.com/commodity/iron-ore>

- [76] Keshmirizadeh, E., Yousefi, S. and Rofouei, M., 2011. An investigation on the new operational parameter effective in Cr(VI) removal efficiency: A study on electrocoagulation by alternating pulse current. *Journal of Hazardous Materials*, **190**(1-3), 119-124.
- [77] Zodi, S., Louvet, J., Michon, C., Potier, O., Pons, M., Lopicque, F. and Leclerc, J., 2011. Electrocoagulation as a tertiary treatment for paper mill wastewater: Removal of non-biodegradable organic pollution and arsenic. *Separation and Purification Technology*, **81**(1), 62-68.
- [78] Heffron, J., Marhefke, M. and Mayer, B., 2016. Removal of trace metal contaminants from potable water by electrocoagulation. *Scientific Reports*, **6**(1), 28478.
- [79] Das, D. and Nandi, B.K., 2020. Removal of Hexavalent Chromium from Wastewater by Electrocoagulation (EC): Parametric Evaluation, Kinetic Study and Operating Cost. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, **73**(8), 2053-2060.
- [80] Sito web [Accesso il 6 Settembre 2021]:
https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Electricity_price_statistics#Electricity_prices_for_non-household_consumers
- [81] Vasudevan, S., Lakshmi, J. and Sozhan, G., 2012. Effects of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of cadmium from water. *Journal of Hazardous Materials*, **65**(2), 353-360.
- [82] Parga, J., Cocke, D., Valverde, V., Gomes, J., Kesmez, M., Moreno, H., Weir, M. and Mencer, D., 2005. Characterization of Electrocoagulation for Removal of Chromium and Arsenic. *Chemical Engineering & Technology*, **28**(5), 605-612.
- [83] Parga, J., Cocke, D., Valenzuela, J., Gomes, J., Kesmez, M., Irwin, G., Moreno, H. and Weir, M., 2005. Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera México. *Journal of Hazardous Materials*, **124**(1-3), 247-254.
- [84] Babu, S.D., Vijay, K., Nidheesh, P. and Kumar, S.M., 2021. Performance of continuous aerated iron electrocoagulation process for arsenite removal from simulated groundwater and management of arsenic-iron sludge. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, **47**, 101476.
- [85] Das, D. and Nandi, B.K., 2021. Arsenic removal from tap water by electrocoagulation: investigation of process parameters, kinetic analysis, and operating cost. *Journal of Dispersion Science and Technology*, **42**(3), 328-337.
- [86] Hernández, M.C., Barletta, L., Dogliotti, M., Russo, N., Fino, D. and Spinelli, P., 2012. Heavy metal removal by means of electrocoagulation using aluminum electrodes for drinking water purification. *Journal of Applied Electrochemistry*, **42**(9), 809-817.
- [87] Sharma, D., Chaudhari, P. and Prajapati, A., 2019. Removal of chromium (VI) and lead from electroplating effluent using electrocoagulation. *Separation Science and Technology*, **55**(2), 321-331.

- [88] Pan, C., Troyer, L., Catalano, J. and Giammar, D., 2016. Dynamics of Chromium(VI) Removal from Drinking Water by Iron Electrocoagulation. *Environmental Science & Technology*, **50**(24), 13502-13510.
- [89] Wan, W., Pepping, T., Banerji, T., Chaudhari, S. and Giammar, D., 2011. Effects of water chemistry on arsenic removal from drinking water by electrocoagulation. *Water Research*, **45**(1), 384-392
- [90] Castañeda, L., Coreño, O. and Nava, J., 2019. Arsenic and hydrated silica removal from groundwater by electrocoagulation using an up-flow reactor in a serpentine array. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **7**(5), 103353.
- [91] Flores, O., Nava, J., Carreño, G., Elorza, E. and Martínez, F., 2013. Arsenic removal from groundwater by electrocoagulation in a pre-pilot-scale continuous filter press reactor. *Chemical Engineering Science*, **97**, 1-6.
- [92] Martínez-Villafañe, J., Montero-Ocampo, C. and García-Lara, A., 2009. Energy and electrode consumption analysis of electrocoagulation for the removal of arsenic from underground water. *Journal of Hazardous Materials*, **172**(2-3), 1617-1622.
- [93] Mohora, E., Rončević, S., Dalmacija, B., Agbaba, J., Watson, M., Karlović, E. and Dalmacija, M., 2012. Removal of natural organic matter and arsenic from water by electrocoagulation/flotation continuous flow reactor. *Journal of Hazardous Materials*, **235-236**, 257-264.
- [94] Mohora, E., Rončević, S., Agbaba, J., Tubić, A., Mitić, M., Klačnjak, M. and Dalmacija, B., 2014. Removal of arsenic from groundwater rich in natural organic matter (NOM) by continuous electrocoagulation/flocculation (ECF). *Separation and Purification Technology*, **136**, 150-156.
- [95] Mohora, E., Rončević, S., Agbaba, J., Zrnić, K., Tubić, A. and Dalmacija, B., 2018. Arsenic removal from groundwater by horizontal-flow continuous electrocoagulation (EC) as a standalone process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **6**(1), 512-519.
- [96] López, R., Coreño, O. and Nava, J., 2019. Abatement of hydrated silica and simultaneous removal of coexisting ions from deep well water by electrocoagulation using an up-flow reactor. *Journal of Water Process Engineering*, **32**, 100923.
- [97] Sandoval, M., Fuentes, R., Nava, J., Coreño, O., Li, Y. and Hernández, J., 2019. Simultaneous removal of fluoride and arsenic from groundwater by electrocoagulation using a filter-press flow reactor with a three-cell stack. *Separation and Purification Technology*, **208**, 208-216.
- [98] Frank, P., Clifford, D., Arsenic(III) oxidation and removal from drinking water. *U.S. Environmental Protection Agency*. EPA-600-52-86/021, 1986, 2-86
- [99] Smedley, P. and Kinniburgh, D., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, **17**(5), 517-568.
- [100] Ghurye, G. L., Clifford, D. A. and Tripp, A. R., 1999. Combined arsenic and nitrate removal by ion exchange. *Journal of American Water Works Association*, **91**(10), 85-96.
- [101] Hu, C., Lo, S. and Kuan, W., 2014. High concentration of arsenate removal by electrocoagulation with calcium. *Separation and Purification Technology*, **126**, 7-14.

- [102] Zongo, I., Leclerc, J., Maïga, H., Wéthé, J. and Lopicque, F., 2009. Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation: A comprehensive comparison of aluminium and iron electrodes. *Separation and Purification Technology*, **66**(1), 159-166.
- [103] Mouedhen, G., Feki, M., De Petris-Wery, M. and Ayedi, H., 2009. Electrochemical removal of Cr(VI) from aqueous media using iron and aluminum as electrode materials: Towards a better understanding of the involved phenomena. *Journal of Hazardous Materials*, **168**(2-3), 983-991.
- [104] Jin, W., Du, H., Zheng, S. and Zhang, Y., 2016. Electrochemical processes for the environmental remediation of toxic Cr(VI): A review. *Electrochimica Acta*, **191**, 1044-1055.
- [105] Barrera-Díaz, C., Lugo-Lugo, V. and Bilyeu, B., 2012. A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction. *Journal of Hazardous Materials*, **223-224**, 1-12.
- [106] Zaroual, Z., Chaair, H., Essadki, A., El Ass, K. and Azzi, M., 2009. Optimizing the removal of trivalent chromium by electrocoagulation using experimental design. *Chemical Engineering Journal*, **148**(2-3), 488-495.
- [107] Gao, P., Chen, X., Shen, F. and Chen, G., 2005. Removal of chromium(VI) from wastewater by combined electrocoagulation-electroflotation without a filter. *Separation and Purification Technology*, **43**(2), 117-123.
- [108] Heidmann, I. and Calmano, W., 2008. Removal of Cr(VI) from model wastewaters by electrocoagulation with Fe electrodes. *Separation and Purification Technology*, **61**(1), 15-21.
- [109] Hamdan, S.S. and El-Naas, M.H., 2014. An electrocoagulation column (ECC) for groundwater purification. *Journal of Water Process Engineering*, **4**, 25-30.
- [110] Stumm, W. and Morgan, J.J., 1996. *Aquatic chemistry*. 3rd edn. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.
- [111] Stumm, W. and Lee, G., 1961. Oxygenation of Ferrous Iron. *Industrial & Engineering Chemistry*, **53**(2), 143-146.
- [112] Treybal, R., 1980. *Mass-transfer operations*. 3rd edn. New York, NY: McGraw-Hill.
- [113] Green, D.W., Perry, R.H., 2007. *Chemical engineer's handbook*. 8th ed. New York, NY: McGraw-Hill
- [114] Ingelsson, M., Yasri, N. and Roberts, E., 2020. Electrode passivation, faradaic efficiency, and performance enhancement strategies in electrocoagulation—a review. *Water Research*, **187**, 116433.
- [115] Abdel-Aziz, M., El-Ashtouky, E., Sh. Zoromba, M., Bassyouni, M. and Sedahmed, G., 2020. Removal of nitrates from water by electrocoagulation using a cell with horizontally oriented Al serpentine tube anode. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **82**, 105-112.
- [116] Alkhatib, A., Hawari, A., Hafiz, M. and Benamor, A., 2020. A novel cylindrical electrode configuration for inducing dielectrophoretic forces during electrocoagulation. *Journal of Water Process Engineering*, **35**, 101195.

- [117] Müller, S., Behrends, T. and van Genuchten, C., 2019. Sustaining efficient production of aqueous iron during repeated operation of Fe(0)-electrocoagulation. *Water Research*, **155**, 455-464.
- [118] Lu, J., Zhang, P. and Li, J., 2021. Electrocoagulation technology for water purification: An update review on reactor design and some newly concerned pollutants removal. *Journal of Environmental Management*, **296**, 113259.
- [119] Chen, G., 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, **38**(1), 11-41.
- [120] King, J.C. 2003, *Electrocoagulation System*. United States Patent application US20060096853A1
- [121] Berrak, A. 2012, *Electrocoagulation for treating liquids*. United States Patent application US20120186992A1
- [122] Holland, F.S. 2008, *An electrocoagulation cell*. European Patent application EP2150500B9
- [123] Lee, J. and Han, K.G. 2020, *Electrocoagulation device*. United States Patent application US20200407245
- [124] Bostock, J. 2006, *Electrocoagulation unit for the removal of contaminants from a fluid*. UK Patent application GB2440139A
- [125] Morkovsky, P.E. and Kaspar, D.D. 2013, *Electrocoagulation reactor*. United States Patent US431009B2
- [126] Bradley, K.D. 2010, *Electrocoagulation system*. United States Patent US7682492B2
- [127] Powell, S. 2012, *Method for electrocoagulation of liquids*. United States Patent US8133382
- [128] Wiemers, R.A. 2015, *Electrocoagulation apparatus with integrated sludge chamber and feed controller assembly and methods*. United States Patent application US20150034495
- [129] Frisky, S. 2019, *Method and apparatus for electrocoagulation*. United States Patent US10392282B2
- [130] Tipton, G.A. and Slack, H.M. 2005, *Cell and electrodes for electrocoagulation treatment of wastewater* United States Patent US6972077B2
- [131] Castañeda, L., Coreño, O. and Nava, J., 2020. Simultaneous elimination of hydrated silica, arsenic and phosphates from real groundwater by electrocoagulation using a cascade-shaped up-flow reactor. *Electrochimica Acta*, **331**, 135365.
- [132] Sandoval, M., Fuentes, R., Pérez, T., Walsh, F., Nava, J. and Ponce de León, C., 2021. Modelling and simulation of H₂-H₂O bubbly flow through a stack of three cells in a pre-pilot filter press electrocoagulation reactor. *Separation and Purification Technology*, **261**, 118235.
- [133] Baruth, E.E. and Horsley, M.B. 2012. *Water treatment plant design*. 5th edn. New York, NY: McGraw-Hill

- [134] Cocker, A.K., 2001. Chapter Thirteen – Scale-Up in Reactor Design. *Modeling of Chemical Kinetics and Reactor Design*. 1034-1081.
- [135] Sulaymon, A.H. and Abbar, A.H., Chapter 9 – Scale-Up of Electrochemical Reactors. *Electrolysis*. 189-290
- [136] McCabe, W.L., Smith, J.C. and Harriott, P., 2005. *Unit operations of chemical engineering*. 7th edn. New York, NY: McGraw-Hill
- [137] Major-Godlewska, M. and Karcz, J., 2018. Power consumption for an agitated vessel equipped with pitched blade turbine and short baffles. *Chemical Papers*. **72**, 1081–1088
- [138] Yao, K., Habibian, M. and O'Melia, C., 1971. Water and waste water filtration. Concepts and applications. *Environmental Science & Technology*, **5**(11), 1105-1112.
- [139] French, D., 2012. Granular filter media: Evaluating filter bed depth to grain size ratio. *Filtration + Separation*, **49**(5), pp.34-36
- [140] Sito web [Ultimo accesso il 18 novembre 2021]:
<https://www.electrocell.com>
- [141] Calvo, L.S., Leclerc, J., Tanguy, G., Cames, M.C., Paternotte, G., Valentin, G., Rostan, A. and Lopicque, F., 2003. An electrocoagulation unit for the purification of soluble oil wastes of high COD. *Environmental Progress*, **22**(1), 57-65.
- [142] Amor, Z., Malki, S., Taky, M., Bariou, B., Mameri, N. and Elmidaoui, A., 1998. Optimization of fluoride removal from brackish water by electro dialysis. *Desalination*, **120**(3), 263-271.
- [143] Hamdan, S.S. and El-Naas, M.H., 2014. Characterization of the removal of Chromium(VI) from groundwater by electrocoagulation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **20**(5), 2775-2781.
- [144] Akbal, F. and Camcı, S., 2011. Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, **269**(1-3), 214-222.
- [145] Ali, I., Khan, T. and Asim, M., 2011. Removal of arsenate from groundwater by electrocoagulation method. *Environmental Science and Pollution Research*, **19**(5), 1668-1676.
- [146] Enc. of Minerals, 2nd ed., 1990
- [147] Tufenkji, N. and Elimelech, M., 2003. Correlation Equation for Predicting Single-Collector Efficiency in Physicochemical Filtration in Saturated Porous Media. *Environmental Science & Technology*, **38**(2), 529-536.
- [148] MoEFCC. 2016. The hazardous and other wastes (management and transboundary movement) movement).
- [149] Guzmán, A., Nava, J., Coreño, O., Rodríguez, I. and Gutiérrez, S., 2016. Arsenic and fluoride removal from groundwater by electrocoagulation using a continuous filter-press reactor. *Chemosphere*, **144**, 2113-2120.
- [150] Zini, L.P., Longhi, M., Jonko, E. and Giovanela, M., 2020. Treatment of automotive industry wastewater by electrocoagulation using commercial aluminum electrodes. *Process Safety and Environmental Protection*, **142**, 272-284.

- [151] Bilgili, M.S., Ince, M., Tari, G.T., Adar, E., Balahorli, V. and Yildiz, S., 2016. Batch and continuous treatability of oily wastewaters from port waste reception facilities: A pilot scale study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **760**, 119-126.
- [152] Informazione gentilmente fornita da Steven Kaack, direttore della Dynameau Ltd
- [153] Kobya, M., Senturk, E. and Bayramoglu, M., 2006. Treatment of poultry slaughterhouse wastewaters by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, **133**(1-3), 172-176.
- [154] Akyol, A., 2012. Treatment of paint manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, **285**, 91-99.
- [155] Adhoum, N., Monser, L., Bellakhal, N. and Belgaied, J., 2004. Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr(VI) by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, **112**(3), 207-213.
- [156] Vlachou, M., Hahladakis, J. and Gidarakos, E., 2013. Effect of various parameters in removing Cr and Ni from model wastewater by using electrocoagulation. **15**(4), 494-503.
- [157] Bouguerra, W., Barhoumi, A., Ibrahim, N., Brahmi, K., Aloui, L. and Hamrouni, B., 2015. Optimization of the electrocoagulation process for the removal of lead from water using aluminium as electrode material. *Desalination and Water Treatment*, **56**(10), 2672-2681.
- [158] Shafaei, A., Rezaie, M. and Nikazar, M., 2011. Evaluation of Mn^{2+} and Co^{2+} removal by electrocoagulation: A case study. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **50**(11-12), 1115-1121.
- [159] Arroyo, M., Pérez-Herranz, V., Montañés, M., García-Antón, J. and Guiñón, J., 2009. Effect of pH and chloride concentration on the removal of hexavalent chromium in a batch electrocoagulation reactor. *Journal of Hazardous Materials*, **169**(1-3), 1127-1133.
- [160] Wellner, D., Couperthwaite, S. and Millar, G., 2018. Influence of operating parameters during electrocoagulation of sodium chloride and sodium bicarbonate solutions using aluminium electrodes. *Journal of Water Process Engineering*, **22**, 13-26.

8. Ringraziamenti

Pisa:

Gli anni sono passati molto rapidamente, quasi come volassero, nei primi anni di università, tra lezioni, serate con gli amici e giorni passati a studiare. Man mano che il tempo scorreva, la consapevolezza in me aumentava, che quello che stavo facendo, un giorno, potesse servirmi e che le cose che stavo studiando potevano rendermi, in futuro, un professionista migliore. Eppure, spesso, mi chiedevo se quello che stavo facendo mi piacesse realmente o se quelle cose le volevo realmente. In quei momenti lo studio si faceva più difficile, ma, la sera, vedendomi con i miei amici, le mie paure svanivano e non ci pensavo più. Il terzo anno mi sono reso conto che più capivo gli argomenti che stavo studiando, più mi piacevano e mi invogliavano a continuare. Continuare il mio percorso universitario, dunque, non era più un dovere o una decisione da portare a termine, ma un mio obiettivo ben preciso.

Ringrazio Asya per avermi fatto sentire sempre a casa e per avermi fatto sentire sempre la sensazione di immutabilità e protezione che ti dà la famiglia. Ringrazio i gemelli, Rodolfo, Davide e Pierpaolo per essere sempre stati vicino a me durante le sere. Ringrazio Andrea V. per le serate folli insieme. Ringrazio il professor Mauri per aver accettato la mia proposta di tesi triennale e per la sua umanità. Ringrazio, ovviamente, anche la DSU Toscana per tutti i pasti mangiati in quel periodo.

Torino:

Probabilmente è durante l'esperienza a Torino che ho imparato più cose sulla professione da ingegnere. Alla fine della triennale, infatti, non avevo alcuna idea su cosa significasse essere un ingegnere ed è proprio questa fase che ha fortificato in me la consapevolezza di quello che voglio essere in futuro, dandogli un'immagine più chiara e definita. Nonostante il breve periodo che sono rimasto fisicamente a Torino, ho fatto diverse conoscenze e nuove amicizie che la pandemia non ha spezzato e che mi hanno fortemente aiutato a completare il mio percorso.

Ringrazio Matteo A. per avermi fatto subito sentire come parte integrante di un gruppo. Ringrazio Matteo F., Angelo, Simone e Edoardo per le poche, ma intense, serate passate insieme. Ringrazio Romolo per il legame che si è formato grazie alla sua simpatia innata. Ringrazio il professore Monteverde per avermi seguito durante il passo che è stato, per me, il più difficile di questi cinque anni. Ringrazio anche la EDISU Piemonte per tutti i servizi offerti e che ho felicemente utilizzato.

Casa:

La fine del percorso universitario l'ho passato a casa. Il cambiamento genera un senso di movimento, di precarietà. Nel tornare a casa mi sono sentito rassicurato e protetto nel vedere come, nonostante il tempo che passa, il luogo familiare rimane immutato e tali rimangono le sensazioni che genera.

Ringrazio tutta la mia famiglia per essermi sempre stata vicina e per essere stata un punto fisso a cui aggrapparmi nei momenti difficili. Ringrazio mamma per la nostra complicità unica. Ringrazio papà per essere un sostegno su cui poter fare sempre affidamento. Ringrazio i miei zii e i miei nonni per farmi sentire sempre a casa, sicuro e tranquillo, come se nulla fosse cambiato ogni volta che ci riuniamo.