

L'ossidoflocculazione elettrolitica nella depurazione delle acque reflue industriali

Ing. Luigi Fanizzi, P.I. Alberto Razeto
Ecoacque snc, Giovinazzo

Negli ultimi anni le tecniche elettrolitiche, nate in Norvegia nel 1956 con l'applicazione di E. Fyn per il disinquinamento del fiordo di Oslo [Mendia L. et Al., 1993], hanno destato notevole interesse in alternativa ai tradizionali processi chimico-fisici di trattamento degli scarichi concentrati, ad alto COD, contenenti composti inquinanti organici tossici non biodegradabili [Rajeshwar K. et Al., 1994] e metalli pesanti.

Nel trattamento elettrolitico i inquinanti possono essere ossidati direttamente sulla superficie elettrodica (elettrolisi diretta): le specie organiche persistenti sono abbattute dalla reazione con radicali ossidrilici altamente reattivi (il loro potenziale di ossidazione è, infatti, secondo solo al fluoro - vedi **Tabella 1**), adsorbiti sulla superficie anodica, a loro volta generati dall'ossidazione dell'acqua [Comminellis Ch., 1994].

AGENTE OSSIDANTE	CONDIZIONI ACIDE	CONDIZIONI ALCALINE
F ₂	3,03	2,87
OH ⁻	2,74	1,90
O ₃	2,07	1,24
H ₂ O ₂	1,76	0,87
Cl ₂	1,36	0,66
O ₂	1,23	0,40

Tabella 1 - Potenziali di ossidoriduzione (V) di alcune specie ossidanti [Gregor K. H., 1999]

Al termine del processo sono rilasciati, come prodotti finali, essenzialmente CO₂, H₂O e N₂ [Benedetto E., 1998]. Se poi le specie da abbattere sono gli ioni metallici, questi sono ridotti, e quindi depositati, nel compartimento catodico della cella elettrolitica. Che si tratti, dunque, di agire su composti organici o metallici, i processi

elettrolitici hanno il triplo vantaggio di:

- ◆ Abbassare la salinità dello scarico (cloruri);
- ◆ Non usare (e far manipolare) reattivi pericolosi e/o tossici che, in ogni caso, finirebbero per essere innocuizzati all'impianto di depurazione;
- ◆ Mantenere i liquami trattati a condizioni di temperatura e pressione vicine a quelle ambientali.

All'interno della cella di elettrolisi, che rappresenta il nocciolo del trattamento, nella conversione dell'energia elettrica in quella chimica avvengono tre tipi di fenomeni:

◆ **Reazioni endoergoniche** (con variazione d'energia libera $\Delta G > 0$) di ossidoriduzione agli elettrodi, dissociazione dell'acqua e dissoluzione dei cloruri, con produzione di H₂(gas), Cl₂(gas) ed OH⁻;

◆ **Reazioni chimiche** tra i prodotti dell'elettrolisi con formazione di Al(OH)₃, che svolge azione di flocculante e di ClO⁻ con azione disinfettante; lo ione alluminio, inoltre, favorisce la precipitazione dei fosfati (3);

◆ **Azioni chimico-fisiche** di flocculazione e disinfezione esercitate dai composti formati nel liquame.

Il quadro completo delle reazioni principali che avvengono all'interno della cella è mostrato nella **tabella 2**.

La coppia di semireazioni che avviene è quella cui corrisponde il minore lavoro elettrico, cioè quella cui corrisponde la minore somma assoluta di potenziale anodico e catodico.

Nella prima semireazione (ossidativa), poiché i potenziali standard di riduzione dei due sistemi (Al/H₂O) differiscono di poco, è necessario prendere in esame la sovratensione di sviluppo all'anodo. Tale differenza di potenziale aggiuntiva è dovuta al fatto che - al primo manifestarsi della semireazione - si forma tra la soluzione e l'elettrodo una sottile guaina gassosa poco conduttiva (od uno strato metallico), comunque diversa da quella dell'elettrodo stesso, che va pertanto sommata al potenziale di sistema.

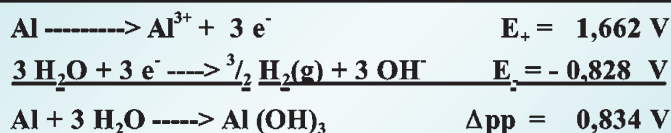
Per l'ossigeno la sovratensione è di 1,24 V, mentre per l'alluminio è trascurabile (0,27 V). Pertanto, poiché si ossida all'anodo per prima la specie chimica il cui effettivo potenziale di riduzione è più basso, l'elettrolisi ha inizio con l'ossidazione anodica dell'alluminio (sviluppo di ioni Al³⁺

ELETTRODO	SEMIREAZIONI OSSIDORIDUTTIVE	POTENZIALE STD DI RIDUZIONE
ANODO (OX) (Polo Positivo)	Al -----> Al ³⁺ + 3 e ⁻ H ₂ O ----> _ O ₂ (g) + 2 H ⁺ + 2 e ⁻	E ₀ = 1,662 (V) E ₀ = - 1,229 (V)
CATODO (RED) (Polo negativo)	2 H ₂ O + 2 e ⁻ ----> H ₂ (g) + 2 OH ⁻	E ₀ = - 0,828 (V)

Tabella 2 - Semireazioni possibili in cella elettronica

all'anodo). Al catodo, invece, sui sistemi "Fe/H₂O", possiamo senz'altro affermare che la *riduzione catodica* delle molecole d'acqua (unica possibile), comporta lo sviluppo di idrogeno gassoso (*flottazione*) e la liberazione di radicali *ossidrilici reattivi*.

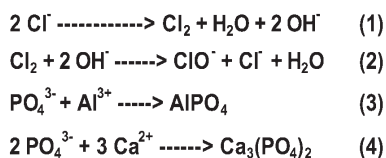
Il decorso complessivo dell'elettrolisi, della soluzione acquosa (*refluo*), con due elettrodi di alluminio (*anodo o polo +*) e ferro (*catodo o polo -*) avverrà, quindi, secondo la somma delle due semireazioni per le quali risulta più bassa la somma dei potenziali redox (in valore assoluto), producendo il flocculante "idrossido d'alluminio", sotto forma di fiocchi bianchi argentei insolubili (*idrogel*), che provvedono alla precipitazione dei solidi sospesi:



Come si evince dalle summenzionate equazioni di cella, la differenza da applicare agli elettrodi deve essere maggiore del valore teorico di 0,834 V e deve essere tanto maggiore quanto più diluita è la soluzione acquosa.

Le cause di tale maggiorazione sono dovute essenzialmente alle *resistenze elettriche* elettrolita-elettrodi e dei collegamenti (proporzionali alle *cadute Ohmiche*) ed alle *sovratensioni di polarizzazione* per "concentrazione" (proporzionale al gradiente di concentrazione dell'elettrolita in cella) e per "attivazione" (proporzionale alla densità di corrente \Rightarrow legge di *J. Tafel*).

Le reazioni secondarie: produzione di ipoclorito (cloruri) ed abbattimento dei nutrienti (fosfati), si possono schematizzare come di seguito:

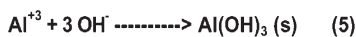


Nel complesso, l'effetto di rimozione dei *solidi sospesi* (\Rightarrow *materiale di grandezza inferiore a 100 μ m*; *W. Ostwald, 1907*), è dovuto in parte a fenomeni d'*adsorbimento* nei fiocchi gelatinosi d'i-

drossido d'alluminio (forze coesive di *Van der Waals e London*), in parte a *precipitazione per trascinarsi di massa*, secondo una ripartizione che è regolata dal valore del pH. Tuttavia, è bene rilevare in proposito che l'uso di un eccesso di reattivo precipitante (e quindi di *corrente erogata*), non può essere considerato in maniera indiscriminata un mezzo per rendere più completa la precipitazione.

Lo ione metallico alluminio, infatti, che precipita con un anione ossidrilico, forma anche uno complesso con lo stesso anione: con *rapporti stechiometrici* quindi si forma il precipitato, oltre tali rapporti il precipitato si risolubilizza grazie alla formazione dello

stesso ione complesso (*Marsiglia S., 1996*);



Lo ione alluminio è precipitato ad idrossido in un intervallo di pH tra 5,5 ed 9,0 (*Britton, 1980*): a pH < 5,5 resiste come catione Al³⁺, a pH > 9,0 è risolubilizzato come anioni complessi idrossoalluminati quali [Al(OH)₄]⁻ e [Al(OH)₅]²⁻ (*Hammer M. J., 1986; vedi Figura 1*).

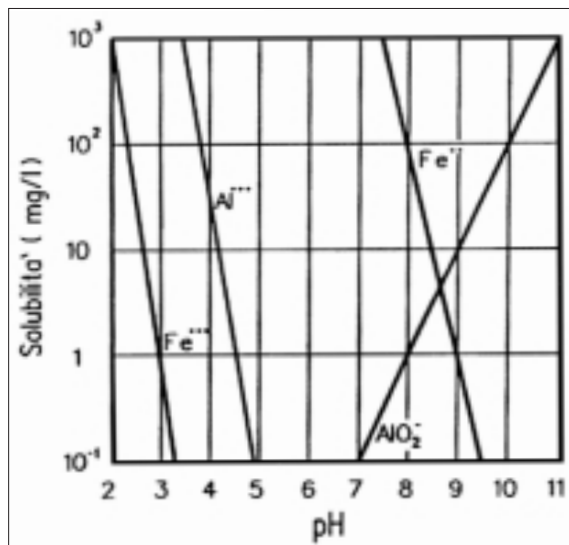


Figura 1 - Solubilità degli ioni di ferro e d'alluminio per 2 ≤ pH ≤ 11 (*Rossetti G., 1996*)

La successiva fase di chiariflocculazione è svolta in un bacino unico di sedimentazione a *setti verticali inclinati contrapposti*, che ha anche la funzione di reattore di contatto per la *disinfezione* (d. che evita l'instaurarsi di setticità nel fango processuale).

Chiude il sistema un filtro a colonna a carboni attivi granulari minerali (*CAG_m*), per la rimozione dei composti organici persistenti residui (**Figura 2**).

Il processo ossidoflocculativo è

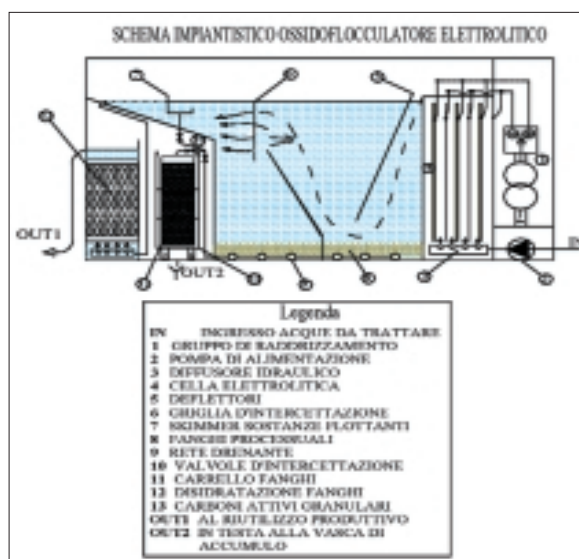


Figura 2 - Lay-Out impiantistico ossidoflocculatore elettrolitico (*Ecoacque, snc® 2001*)

influenzato dalla geometria della cella, dalla composizione e dalla posizione degli elettrodi.

Sono usati elettrodi a *lastra*, disposti in posizione verticale, ciò riduce la perdita di H₂(g) nell'atmosfera (mai, comunque, in concentrazioni pure, con aria, superiori al 4,10% - *limite inferiore d'accensione* - *A. Razeto, 2002*) ed, inoltre, determina - grazie al moto ascensionale delle sue bollicine molecolari (*elettrogenate*) - una *flottazione* spinta dei solidi sospesi.

L'efficienza nell'abbattimento dei solidi sospesi (vedi **Tabella 3**) dipende dalla con-

concentrazione dei fiocchi idrogelatinosi di $Al(OH)_3$ nelle acque reflue in uscita dalla cella, mentre le azioni ossidante e disinfettante, dalle concentrazioni di OH^- e $Cl_2(g)$.

A sua volta, tali concentrazioni crescono linearmente con l'intensità di carica elettrica Q trasferita agli elettrodi.

96487 C/eq.);

V_c = Volume della cella (in litri);
 $m_{O_2} = 8$, è il peso equivalente dell'ossigeno (in g/eq.).

Dalla (8) si può notare come, a parità di corrente applicata, ad un aumento della concentrazione di inquinanti organici e/o inorganici (accrescimento della diffe-

refluo σ cresce con i solidi totali disciolti ($TDS \leq 1 \mu m$).

La **distanza fra gli elettrodi** L non può essere inferiore ad un certo valore, per non ridurre troppo il volume utile per l'elettrolisi; questo è necessario per avere un tempo di detenzione Δ_T sufficiente a garantire un'adeguata produzione, delle specie

ACQUE REFLUE IN SCARICO DA INDUSTRIA DI VERNICIATURA			
INQUINANTE	INGRESSO (mg/L)	USCITA (mg/L)	RENDIMENTO (%)
COD	1400,00	125,00	91
Tensioattivi totali	0,50	0,040	93
Idrocarburi totali	150,00	24	84
Solidi Sospesi totali	4000,00	1,50	99
Zn	1,00	0,060	94
Cu	0,02	0,001	93
Cr	0,02	0,002	90

Tabella 3 - Dati analitici d'un refluo industriale in ingresso ed uscita dall'elettroflocculazione elettrolitica

Definita la concentrazione di idrossido che l'effluente della cella deve avere, si individua la carica Q da erogare agli elettrodi.

Essa, infatti, è data dal prodotto dell'intensità di corrente I , per il tempo di detenzione DT nella cella elettrolitica (Mendia L. et Al., 1993):

$$Q = \eta_c \cdot I \cdot \Delta_T \quad (7)$$

dove:

Q = quantità di carica da trasferire agli elettrodi (in Coulomb);

I = intensità di corrente (in Ampère);

η_c = efficienza nell'utilizzazione dell'intensità di corrente, per provocare le reazioni elettrolitiche (%);

Δ_T = tempo di detenzione nella cella (in secondi).

La relazione (7) mostra che l'efficienza processuale può essere controllata operando sull'intensità di corrente e sul tempo di detenzione.

Il rendimento di corrente η_c , durante l'elettrolisi, può ancora valutarsi secondo l'espressione (Panizza M. et Al., 2000):

$$\eta_c = F \cdot V_c \cdot (COD_{IN} - COD_{OUT}) / (m_{O_2} \cdot I \cdot \Delta_T) \quad (8)$$

dove:

$COD_{IN} - COD_{OUT}$ = differenza tra i valori di COD, in ingresso ed in uscita dalla cella (in gO_2/l);

F = costante di Faraday (pari a

renza tra i valori di COD), corrisponda un aumento, direttamente proporzionale, del rendimento di corrente.

Nell'economia del processo il consumo d'energia elettrica svolge un ruolo fondamentale.

Per ridurre i costi d'impianto e d'esercizio del gruppo di raddrizzamento autoregolante in corrente d'out-put (trasformatore-ponte Graetz trifase con diodi, al silicio, a controllo elettrico - A. Zauli, 2001), che fornisce energia elettrica alla cella, la potenza installata deve essere la più bassa possibile, cercando di tenere bassa la resistenza Ohmica nella cella R_c , che è espressa dalla relazione:

$$R_c = (1/\sigma) \cdot (L/A) \quad (9)$$

con:

R_c = resistenza elettrolitica (in Ohm);

σ = conducibilità specifica dell'acqua reflua (in $\mu S/cm$);

L = distanza fra gli elettrodi (in cm);

A = superficie degli elettrodi (in cm^2).

Questa relazione individua altri importanti parametri di processo, quali σ , L ed A .

Nell'intervenire su di essi, allo scopo di mantenere più bassa possibile la resistenza R_c , bisogna tenere presenti alcune esigenze contrapposte.

La **conducibilità specifica del**

chimiche, che interessano al processo; il valore ottimale è intorno ai 35 mm.

Allo stesso modo, la superficie degli elettrodi A , infine, non può superare determinate misure, per contenere i costi d'impianto (il valore migliore è intorno a $0,8 m^2$). La scelta dei parametri elettrici - quali **differenza di potenziale** fra gli elettrodi e **densità di corrente** - è però complicata dai fenomeni di **polarizzazione elettrochimica** agli elettrodi, specie all'anodo.

A causa di ciò, si può avere - con differenza di potenziale costante - un rapido e visibile calo dell'intensità di corrente iniziale (**passivazione anodica** \Rightarrow Legge di Flade). Il fenomeno può essere controllato adottando, per gli elettrodi **leghe** poco polarizzabili (Al/Fe-Si).

La scelta del valore di **differenza di potenziale** da applicare fra gli elettrodi va, di fatto, eseguita in base alle reazioni elettrochimiche desiderate.

Valori più alti possono spostare il verso delle reazioni chimiche, mentre valori più bassi riducono l'efficienza del processo.

Tutti i parametri ora indicati devono essere ottimizzati per ridurre i costi di realizzazione e di gestione dell'impianto ad **ossidazione flocculazione elettrolitica**.

Il parametro che esprime nella maniera più **significativa l'efficienza economica del processo**, nel suo complesso, è il rapporto

fra la potenza applicata e la quantità di portata d'acqua reflua trattata, espresso in kWh/m³.

Per una cella d'elettroflocculazione, con superficie anodica totale (*superficie attiva*) di 9,5 m², lavorante con alimentazione C.C.B.T. 120 A e 12 V - 50 Hz, tale valore ideale è di 1,5 kWh/m³.

Sul piano economico generale, infine, i costi del trattamento depurativo, sono più contenuti quanto maggiori sono le dimensioni dell'impianto, coerentemente con le leggi dell'economia di scala.

A tale proposito, vale la pena di segnalare che sulla base delle analisi condotte, per tale tipologia d'impianto, può essere applicata la nota regola dei "sei decimi" (Rubino E. et Al., 1982), in altre parole:

$$C_{g1}/C_{g2} = (Q_1/Q_2)^{0,66} \quad (10)$$

utile ad ottenere, in prima approssimazione, i costi gestionali (C_{gi}), corrispondenti ad impianti trattanti diverse portate, giornaliere, d'acqua reflua (Q_i).

Note Bibliografiche

¹ E. Rubino e C. Solisio (1982), "La depurazione delle acque inquinate da prodotti petrolchimici - Il caso degli scarichi delle stazioni di autolavaggio", La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse - Vol. LIX, Milano.

² Luigi Mendia, Giampaolo Rotondo e Carlo Gualtieri (1993), "Trattamento elettrochimico dei liquami urbani - Aspetti teorici e tecnologici", atto del Congresso Biennale ANDIS, Palermo.

³ Luciano De Donatis ed Ettore Mancinelli (1994), "Corso di Chimica fisica", Voll. I e II, Ed. Hoepli, Milano.

⁴ Salvatore Marseglia e Milena Antolini (1996), "Calcoli Chimici", Ed. Hoepli, Milano.

⁵ G. Rossetti (1996), "Manuale Rossetti sul trattamento delle Acque", Ed. Maggioli, Rimini.

⁶ Enrico Benedetto (1997): "Elet-

troflocculazione, filtrazione ed elettrodialisi per la depurazione di acque reflue da lavorazioni conciarie", ICP - Edizione ERIS, Milano.

⁷ Rocco Di Bartolo (1997), "Elettrochimica", Collana Tecnos - n° 54 - Ed. Tecnos, Milano.

⁸ Annamaria Brera (1998), "L'elettrochimica per l'abbattimento del COD", Inquinamento - n° 7, Gruppo Ed. Jackson, Milano.

⁹ Karl Heinz Gregor, Stefano Bigini e Alberto Cavadore (1999), "Processo FSR - Una nuova tecnologia Fenton per il trattamento delle acque industriali", Inquinamento - n° 5, G. Ed. Jackson, Milano.

¹⁰ M. Panizza e G. Cerisola (2000): "Depurazione di reflui industriali mediante tecniche elettrochimiche", Ingegneria Ambientale - Vol. XXIX, n° 5, Ed. CIPA, Milano.

¹¹ Luigi Fanizzi (2001), "Impianto ECOIND® S 1500 CE", Archivi tecnici ECOACQUE® snc, Giovinazzo.