LE MEMBRANE E IL TRATTAMENTO DELLE ACQUE NELLE AZIENDE DI TRATTAMENTO DELLE SUPERFICI

Giovedì 17 febbraio 2005, ore 9.00 - 13.00
Politecnico di Milano – P.za Leonardo da Vinci n° 32
Aula S01.

PRESENTAZIONE DEL NUOVO LIBRO

"TRATTAMENTI DELLE SUPERFICI DEPURAZIONE DELLE ACQUE"

(con la collaborazione di ARPA Lombardia)

ATTI

A.I.F.M. Associazione Italiana Finiture dei Metalli
Via R. Fucini, 6 20133 Milano - Telefax: +39 02 70631970;
aifmet@tin.it - www.galvanotecnica.org

Seminario

LE MEMBRANE E IL TRATTAMENTO DELLE ACQUE
NELLE AZIENDE DI TRATTAMENTO DELLE SUPERFICI

e

PRESENTAZIONE DEL NUOVO LIBRO "TRATTAMENTI DELLE SUPERFICI - DEPURAZIONE DELLE ACQUE" (con la collaborazione di ARPA Lombardia)

Giovedì 17 febbraio 2005, ORE 9.00 - 13.00

Politecnico di Milano - P.za L. da Vinci n° 32 – Aula S01

PROGRAMMA

09,00 Registrazione dei partecipanti

09,30 Presentazione ufficiale del testo "Trattamenti delle superfici-Depurazione delle Acque".
Interverranno:
Giuseppe Sgorbati *- ARPA Lombardia - Direttore del Dipartimento della Provincia di Milano*
Pietro Luigi Cavallotti *- Presidente di AIFM*
Jean Rigaud *- Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse - Responsabile Unità di Intervento Centrale della Delegazione Siti Industriali e Agglomerazioni Maggiori*
Livio Bramante *- ARPA Lombardia - Dirigente Unità Organizzativa Compatibilità Ambientale e Rischi Incidenti Rilevanti*
Francesco Brunetti *- ARPA Lombardia- Responsabile RIN del Dipartimento della provincia di Milano*

10,30 Pausa Caffè

10,45 Valutazione economica dei sistemi a membrana per l'industria galvanotecnica - La pluriennale esperienza ADECO
Paolo Volterrani e ***Francesco Salimbeni*** *- Adeco Technologies srl - Senago (MI)*
Fabio Foschi *- Sunflower Consulting Srl - Milano*

11,15 Miglioramento della depurazione e del riciclo degli effluenti - le tecniche a membrane"
Jean Rigaud *- Agence de l'Eau Rhône-Mediterranée-Corse - Délegation Sites Industriels et Agglomerations Majeurs - Responsabile de l'Unité d'Intervantion Centre*

11,45 Integrazione delle membrane con le tecnologie di evapo-concentrazione per lo scarico zero
Cristina Del Piccolo *- Led Italia Srl - Pordenone*

12,15 Discussione finale

12,45 Chiusura del seminario

Moderatore: ***Prof. Pietro Luigi Cavallotti***

Resoconto Seminario Membrane con presentazione del nuovo testo "Trattamenti delle Superfici – Depurazione delle Acque" *(A cura della redazione di Galvanotecnica e nuove finiture)*

Il seminario si è tenuto il 17 febbraio scorso presso il Politecnico di Milano (Aula S01) ed è iniziato con la presentazione del nuovo testo edito da AIFM – "Trattamenti delle Superfici – Depurazione delle acque".
Il testo è derivato dall'originale francese ad opera della Agence de l'Eau del dipartimento Rhone-Méditerranée-Corse, che ci ha concesso i diritti per la traduzione e l'adattamento alla realtà del nostro paese, alla sola condizione di applicare lo stesso prezzo di vendita praticato in Francia (33,00 Euro), per facilitarne quanto più possibile la diffusione.

Foto 1 – Da sinistra: Giuseppe Sgorbati (in piedi), Carlo Monti, Livio Bramante, Francesco Brunetti e Pietro Luigi Cavallotti

L'edizione italiana è stata realizzata con il concorso di ARPA Lombardia, che ha provveduto a riscrivere tutta la parte normativa del testo. La parte tecnica è stata invece tradotta a cura di AIFM e rivista e aggiornata con il concorso di ingegneri e tecnici delle aziende associate, specializzate nella fornitura di impianti e processi per la depurazione delle acque.

Il Dr. **Giuseppe Sgorbati** – *Direttore del Dipartimento ARPA Lombardia della Provincia di Milano* – ha sottolineato il nuovo ruolo che l'istituzione ARPA intende giocare, un ruolo che privilegia il rapporto di collaborazione con le aziende, invece del semplice compito di controllo e denuncia delle eventuali trasgressioni; e la partecipazione all'iniziativa di AIFM per la pubblicazione del testo sul trattamento delle acque ne è una prova.

Foto 2 – Il Sig. Jean Rigaud

Il Sig. **Jean Rigaud**, Responsabile dell'Unità di Intervento Centrale della Delegazione Siti Industriali e Maggiori Agglomerazioni dell'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse, ha brevemente ricordato che l'edizione italiana dell'originale francese si aggiunge a quelle già pubblicate in UK e in Norvegia. La diffusione del testo in Francia ha già raggiunto le 4000 copie. Scopo dell'Agence de l'eau era fornire a imprenditori e tecnici del settore una guida completa e di facile lettura, per meglio affrontare il problema della depurazione delle acque di processo.
Jean Rigaud ha infine ricordato che l'organizzazione istituzionale in Francia è molto più semplice di quella italiana (ARPA, ASL, SII, ATO, autorità di bacino, ecc) e si articola in due enti: le Agences de l'eau con compiti di consulenza e di aiuto finanziario per imprese e comuni, e le D.R.I.R.E. (Direzioni Regionali Industria Ricerca e Ambiente), che, sotto l'autorità prefettizia, hanno solo compiti di polizia, ispezione, controllo e sanzione per la protezione dell'ambiente.
La separazione dei due compiti (polizia da una parte e consulenza + aiuto finanziario dall'altro) permette infatti di evitare fenomeni di corruzione, promuovendo il miglioramento di impianti e processi finalizzati a ridurre l'impatto ambientale delle attività industriali e più in generale delle attività antropiche.
Sugli argomenti affrontati dai primi due relatori sono intervenuti alcuni partecipanti (*Ing.* ***Ferdinando Bottini*** *di Simpec e il Sig.* ***Graziano Colombo****, Vice Presidente AIFM*), che hanno voluto ribadire come la realtà dimostri la pratica impossibilità per le ARPA di esercitare insieme compiti di consulenza e di aiuto alle imprese e compiti di controllo e di polizia, dato che il funzionario ARPA, quando viene a conoscenza di una qualsiasi infrazione delle norme in vigore, è sempre tenuto a denunciare la situazione all'autorità giudiziaria.

Foto 3 – L'Ing. Francesco Brunetti

Il dr. **Francesco Brunetti** - *ARPA Lombardia, Responsabile RIN del Dipartimento della provincia di Milano* – ha ripreso questo argomento e, pur riconoscendo che la situazione francese è molto più chiara della nostra, ha osservato che la tendenza della normativa è sempre più rivolta al controllo delle quantità di inquinanti scaricati più che ai limiti di concentrazione e che lo spirito con cui le ARPA oggi lavorano privilegia la collaborazione con le aziende, rispetto al semplice comportamento di controllo e polizia. Gli interventi dei rappresentanti di ARPA Lombardia, in ogni modo, hanno evidenziato la possibilità di aprire un dialogo proficuo tra istituzioni e associazioni di imprenditori, con l'intento di risolvere le contraddizioni che ancora oggi non permettono di riprodurre anche in Italia una situazione virtuosa come quella che caratterizza l'impianto istituzionale francese.
L'ing. **Livio Bramante** – *ARPA Lombardia – Dirigente Unità Organizzativa Compatibilità Ambientale e Rischi Incidenti Rilevanti* – ha infine illustrato i criteri per la determinazione degli adempimenti delle aziende per soddisfare i requisiti della legge sui Grandi Rischi. A questo proposito il Vice presidente AIFM, sig. Graziano Colombo, è intervenuto per osservare che i limiti di concentrazione in g/l utilizzati per la classificazione dei preparati e riportati nella tabella a pag. 34 del testo oggetto della presentazione, vanno corretti, dato che gli stessi

vanno calcolati come percentuale in peso e riferiti al peso di un litro di soluzione, e non come percentuale in volume.
Per AIFM il dr. **Carlo Monti** ha ribadito la disponibilità dell'associazione a funzionare da punto di incontro tra aziende e imprenditori da una parte e istituzioni (ARPA regionali) dall'altra e ha invitato tecnici e imprenditori a considerare la prima edizione del volume come occasione per riversare su AIFM suggerimenti, critiche segnalazioni di errori e eventuali nuove soluzioni e/o innovazioni, come materiale utile per una prossima edizione corretta e aggiornata. L'errata corrige del testo, in ogni caso, verrà inserita come documento scaricabile dal sito-portale internet della galvanica italiana: www.galvanotecnica.org.

Foto 4 – L'Ing. Paolo Volterrani

Dopo la pausa caffè, offerto dalla Società Adeco Technologies Srl, ha avuto inizio il seminario con la presentazione della relazione "**Valutazione economica dei sistemi a membrana per l'industria galvanotecnica - La pluriennale esperienza ADECO**" da parte degli ingegneri ***Paolo Volterrani e Francesco Salimbeni della Adeco e Fabio Foschi della Sunflower Consulting di Milano.***
L'esperienza Adeco risale al progetto di recupero del solfato di rame contenuto nei reflui del processo del filato Cupro-Bemberg, per eliminare lo scarico di un metallo pesante fortemente inquinante e con limiti di accettabilità allo scarico molto bassi. Il problema era stato affrontato e risolto con l'impiego di membrane di nanofiltrazione prodotte da Desal, una divisione della General Electric – Osmonics. La trasposizione di questa esperienza al recupero dei sali di rame e di nichel provenienti da impianti di elettrodeposizione galvanica (progetto Galvamec) rappresentò uno sviluppo naturale, data la vicinanza dello stabilimento Bemberg a un'area ad elevata concentrazione di aziende galvaniche, impegnate nella produzione di rubinetteria (elettrodeposizione di rame, nichel e cromo). La possibilità di operare una concentrazione del lavaggio statico che segue la vasca di ramatura acida, per ottenere un concentrato da ri-alimentare al bagno
di ramatura consente di risparmiare:

- i costi del conferimento reflui ad aziende esterne per la depurazione e lo smaltimento;
- il costo dei sali per reintegrare la concentrazione salina del bagno di ramatura.

In funzione delle esigenze specifiche, la prima membrana di nanofiltrazione può essere seguita da una seconda, posta in serie, oppure il permeato della prima membrana, può essere alimentato a una seconda membrana di nanofiltrazione per produrre un permeato finale con concentrazione di rame limitata a frazioni di ppm (0,3ppm)
L'esperienza è stata estesa anche al bagno di nichelatura, nel qual caso il sistema consente il recupero contemporaneo del nichel e dell'acido borico. I concentrati di nichel e rame sono poi riutilizzati per rabboccare i rispettivi bagni, risparmiando sui consumi di materie prime.
Alla critica sollevata da alcuni partecipanti al seminario, che hanno evidenziato il problema connesso con il riciclo al bagno di elettrodeposizione di concentrati sicuramente contaminati da sottoprodotti organici derivanti dal carico organico (brillantanti e antipuntinanti) del bagno di processo, i relatori hanno risposto confermando che il riciclo è stato reso possibile, grazie a un trattamento di depurazione con carbone attivo operato sul concentrato ottenuto per nanofiltrazione. Tuttavia, un nuovo progetto attualmente in corso di sperimentazione permetterebbe il riciclo senza il ricorso al trattamento con carbone attivo, perché si impiegherebbe una membrana in grado di non far passare molecole organiche dimensionalmente e stericamente più complesse dei sali dei metalli da riciclare. I risultati di questa particolare sperimentazione saranno pubblicati non appena disponibili.
Jean Rigaud ha quindi presentato un lavoro sul "Miglioramento della depurazione e del riciclo degli effluenti con tecniche a membrane", con l'illustrazione di alcun installazione realizzate presso aziende francesi con il concorso della società PXTech Environnemet di La Chaux de Fonds - Svizzera (Web: www.pxte.com).
Le due realizzazioni oggetto di relazione configurano l'impiego della ultrafiltrazione in sostituzione dell'insieme della sequenza "flocculazione – decantazione + filtro a sabbia + resine scambiatrici di ioni" del tradizionale trattamento chimico fisico.
La combinazione di questo tipo di soluzione con un trattamento complementare di osmosi inversa, rende possibile il riciclo parziale o totale dell'acqua trattata alle linee di produzione, con l'ottenimento di condizioni di scarico zero liquidi a livello di stabilimento, come richiesto dall'autorità amministrativa locale.
La prima soluzione esaminata consisteva in una stazione di depurazione che combinava un impianto chimico-fisico con un trattamento di evaporazione e concentrazione.
La soluzione prescelta è poi stata una stazione di depurazione composta dalla seguente sequenza: detossicazione (decianurazione, decromatazione), ultrafiltrazione, osmosi inversa, evaporazione, concentrazione del concentrato proveniente dall'osmosi.
I criteri che hanno determinato la scelta sono stati in primo luogo economici (costi di investimento e di gestione), ma una qualche importanza era anche attribuita alla modularità delle soluzioni impiantistiche, che facilitano l'adattabilità della stazione a cambiamenti anche rilevanti delle portate degli effluenti e della loro composizione.
I costi di investimento sono risultati del 30% inferiori alla soluzione chimico fisico + evapo-concentrazione, mentre i costi di esercizio risultano più bassi di circa il 50%.

Foto 5 – La Dr.ssa Cristina Del Piccolo

Cristina Del Piccolo ha infine concluso il seminario con la presentazione di un lavoro proposto da Led Italia Srl (Pordenone), sull'argomento "Integrazione delle membrane con le tecnologie di evapo-concentrazione per lo scarico zero".
Le normative ambientali sempre più severe e i costi di trattamento sempre più onerosi comportano una riduzione sia dei consumi di acqua sia dei volumi di reflui da smaltire.
Le membrane producono permeati di alta qualità ma hanno un vincolo nel fattore di concentrazione.
L'evaporazione permette di trattare acque molto diverse e provenienti dai più diversi settori produttivi, ottenendo elevati fattori di concentrazione, tanto che è perfino possibile ottenere concentrati solidi.
L'evaporazione risulta quindi il naturale complemento delle membrane, quando si voglia chiudere il ciclo delle acque fino allo scarico zero. La presenza, inoltre, dell'evaporatore come integrazione di un impianto a membrane, consente utilizzare le membrane a fattori di concentrazione più bassi, con importanti riduzioni delle operazioni di manutenzione.
Sono stati presentati i seguenti casi come esempi applicativi notevoli: l'installazione di un evaporatore a pompa di calore dopo una elettrodialisi in un impianto di tempra; l'applicazione di un evaporatore sempre a pompa di calore sul concentrato di una osmosi inversa per il trattamento di reflui di cromatura e, infine, l'applicazione di un evaporatore a pompa di calore e di un superconcentratore per l'ottenimento di un concentrato semisolido. In quest'ultimo caso il primo evaporatore può essere sostituito da un impianto a membrane. Gli esempi riportati evidenziano i vantaggi potenziali che emergono combinando nanofiltrazione/osmosi inversa con la evapo-concentrazione.

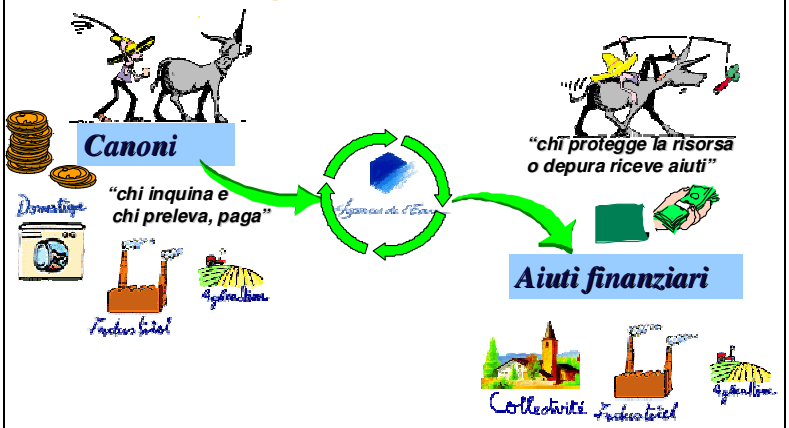
Un libro a vocazione pedagogica

Jean RIGAUD
agence de l'eau
rhône méditerranée & corse

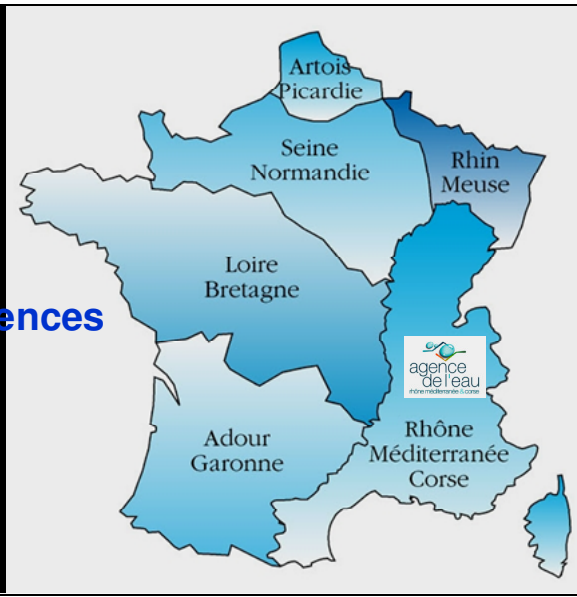
Le «*Agences de l'Eau*»

- **Sono aziende pubbliche dello Stato**
  - sotto la tutela del Ministero dell'Ecologia e dello Sviluppo Durevole o Sostenibile
  - Le Agences sono 6, come i bacini idrici dei grandi fiumi del territorio francese
    - hanno il compito di gestire la risorsa acqua
    - sono finanziariamente autonome: riscuotono i canoni relativi a utilizzo e contaminazione dell'acqua e forniscono aiuti tecnici e finanziari alle aziende e ai comuni
    - non hanno poteri di polizia

Agences de l'eau : la loro duplice azione finanziaria



Le 6 Agences de l'Eau



Le Agences de l'Eau e l'industria

- **L'Agence de l'Eau distribuisce aiuti finanziari per :**
  - studi preliminari,
  - tecnologie appropriate e valorizzazione rifiuti
  - riduzioni di consumi e portate
  - impianti o stazioni di depurazione
- **Dimensione dell'aiuto = sovvenzione in generale pari al 30 %**
  - Ammontare degli aiuti all'Industria: 600 M€ dal 2003 al 2006

Perché un libro sulla depurazione nei Trattamenti delle Superfici ?

- **Per la volontà dell'Agence de l'Eau di:**
  - aiutare la piccola e media impresa
  - fornire un riferimento sullo «stato dell'arte»
  - colmare un vuoto: su questo argomento non c'era alcun testo.
- **Mettere i fornitori nella condizione di:**
  - proporre installazioni più affidabili
  - migliorare il dimensionamento delle stazioni di disinquinamento

La nascita del libro

- **1997:** l'Agence de l'Eau, in collaborazione con il SITS, decide di procedere alla redazione di questo manuale - si forma il comitato di redazione
- **fine 1998**
  - 1ª edizione francese – tiratura 3.000 copie
  - il successo è superiore alle previsioni: la 1ª edizione va esaurita molto velocemente

2ª edizione e traduzioni

- **2002**
  - Uscita della 2ª edizione francese, con numerosi aggiornamenti – tiratura 2.000 copie
  - traduzione e edizione della versione inglese «Surface Treatment - WASTEWATER TREATMENT» - tiratura 1.000 copie
- **2003**
  - edizione della versione finlandese: 1.000 copie.
  - Contatti con AIFM

La famiglia si è allargata! (grazie a AIFM)

APPLICAZIONI DEI SISTEMI A MEMBRANE NELL'INDUSTRIA DI ELETTRODEPOSIZIONE GALVANICA

ADECO Technologies - Francesco Salimbeni, Jasmine Castelblanque

La pluriennale esperienza ADECO

Premesse

Nell'estate del 1995, su richiesta della Bemberg S.p.A. fummo chiamati a studiare la possibilità di recuperare e concentrare i sali di solfato di rame contenuti nei fluidi di processo delle linee di produzione del filato CUPRO - BEMBERG.

Iniziammo una sperimentazione su impianto pilota da 5 m^3/h e successivamente su una unità dimostrativa che nel corso dei 12 mesi successivi consentì di verificare il comportamento di speciali membrane di NF in diverse condizioni operative ed entro una varia gamma di concentrazioni di $CuSO_4$ e di H_2SO_4 nelle acque di alimentazione.

Il progetto aveva l'obiettivo di trattare una portata di 5 m^3/h di acqua caratterizzata dai seguenti parametri di riferimento.

pH < 1 Cu = 1100 mg/l H_2SO_4 = 7% T = 45 °C,

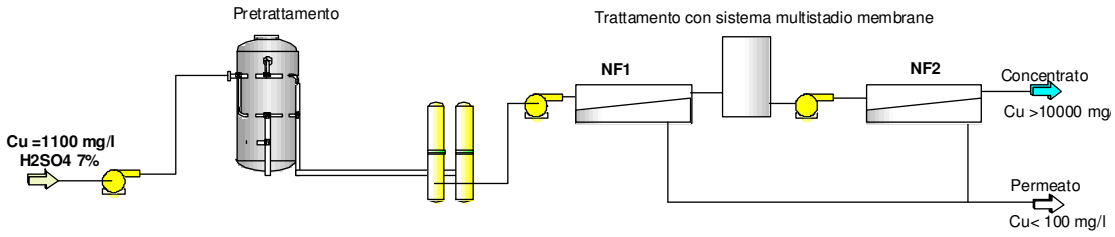
per produrre due linee di flusso:

A) con concentrazione di Cu <**100** mg/l,
B) con concentrazione di Cu > **10'000** mg/l

Le membrane di Nanofiltrazione prodotte da DESAL (oggi divisione della General Electric – Osmonics), che avevamo già utilizzato per trattamento di effluenti industriali particolarmente "difficili", furono scelte in questo caso per le loro caratteristiche di robustezza e di resistenza allo sporcamento e per la capacità di funzionare con valori bassi di pH e ad alte temperature di esercizio.

Poiché questo tipo di membrana lascia passare quasi totalmente l'acido solforico nel permeato, la pressione osmotica nel sistema rimane relativamente bassa anche ad alte concentrazioni del solfato di rame e ciò permette di ottenere alti flussi di permeato mantenendo alte reiezioni dei sali disciolti, con pressioni idrauliche relativamente basse a tutto beneficio di un basso consumo d'energia elettrica.

Lo schema riportato qui di seguito illustra le principali caratteristiche funzionali e d'esercizio dell'impianto installato nell'area "CUPRO" dello stabilimento Bemberg.



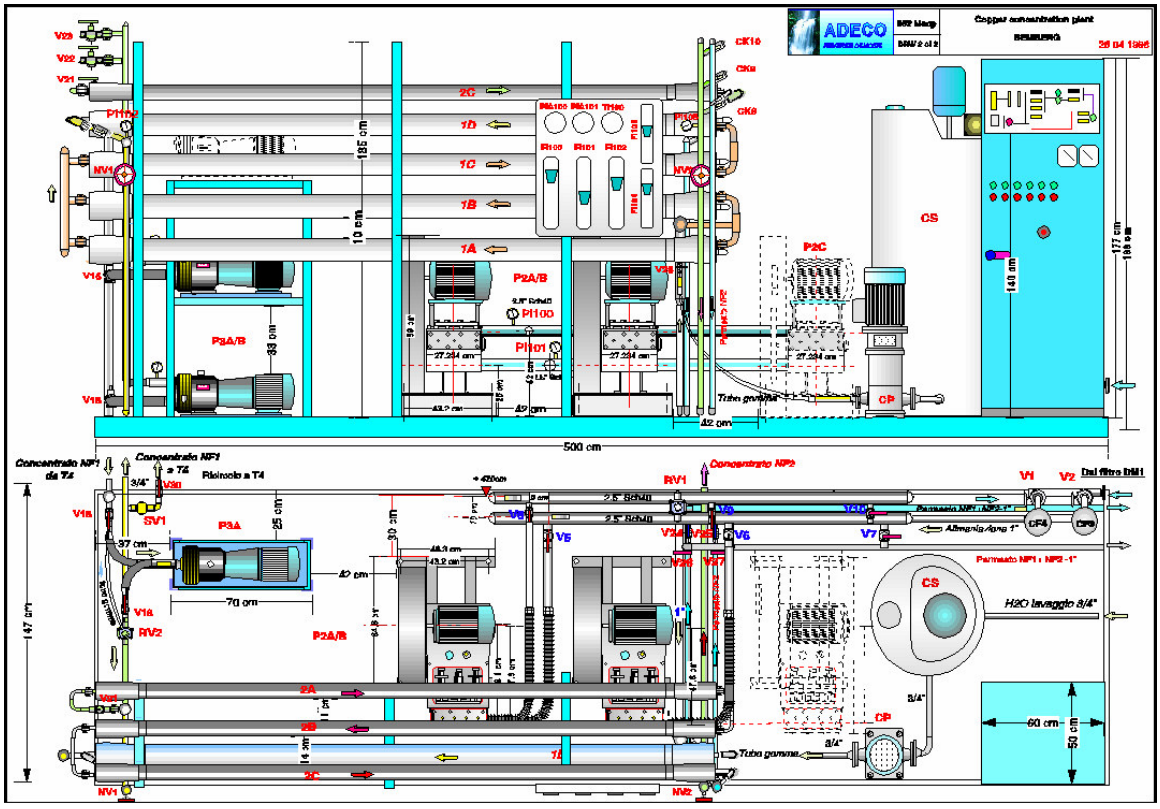
Schema di principio

I risultati positivi della sperimentazione portarono alla decisione di costruire la versione industriale delle unità pilota usate nel periodo "sperimentale".

Dovendo raggiungere una concentrazione di **Cu > 10'000 mg/l**, tenuto conto che, come confermato sperimentalmente, la reiezione ($\mathbf{R_{cu}}$) per i sali di rame si mantiene, con le membrane prescelte, mediamente intorno al 98.6%, il sistema fu progettato per un fattore di concentrazione volumetrico $\mathbf{C_{fr} > 10}$ in modo da ottenere, con una portata di alimentazione di 5 m^3/h, una portata di concentrato < 0.5 m^3/h.

L'impianto, posto in esercizio nel luglio 1996 con la configurazione qui di seguito illustrata fu oggetto di attenta valutazione soprattutto in relazione al comportamento
delle membrane in esercizio alle più severe condizioni di temperatura e di pH (T 45-60 °C – pH < 1).

La stretta collaborazione con la DESAL ed il continuo confronto e scambio di dati di funzionamento con impianti in funzione a Cananea in Messico e a Phelps Dodge in Texas usando lo stesso tipo di membrane, ci permise di ottimizzare le prestazioni e le caratteristiche costruttive di una membrana resistente ad alte concentrazioni di acido solforico e a temperature crescenti fino a 70 °C.



La presenza ADECO nella zona di Gozzano per l'espletamento delle sperimentazioni e per la costruzione del nuovo impianto presso lo stabilimento Bemberg ci offrì l'occasione di interessarci allo studio delle problematiche connesse con lo smaltimento delle acque di lavaggio ad alta concentrazione di sali di rame e di nickel provenienti da impianti di elettrodeposizione galvanica del rame e del nickel particolarmente numerosi nella regione del lago d'Orta.

Nella primavera del '98, dopo una serie di test di laboratorio e di elaborazioni teoriche su modelli matematici, affrontammo il problema del recupero di metalli pesanti dai reflui di uno stabilimento per la elettrodeposizione di rame e nichel su oggetti in **materia plastica**.

Il progetto GALVAMEC

Il processo di *elettrodeposizione galvanica* ha lo scopo di deporre metalli pesanti su materiali vari per migliorare l'aspetto o la resistenza meccanica o altre proprietà dell'oggetto.

Dopo vari trattamenti chimici di preparazione alla metallizzazione, le matrici plastiche sono trasferite (operazioni in genere tutte automatizzate, gestite da un PLC centrale) alle vasche di elettrodeposizione dei vari metalli: in questo caso *rame*, poi *nichel* e per ultimo *cromo.*

Il passaggio dei telai con le matrici, da un bagno di elettrodeposizione al successivo, é preceduto dalla immersione dei telai stessi in una serie di vasche di lavaggio con acqua nelle quali, dalla piú prossima al bagno metallico alla più lontana, viene via via ad aumentare la concentrazione in sale metallico per effetto del *trascinamento (drag out)* dal bagno di partenza.

Si é calcolato che la quantità media di soluzione trascinata per *drag out* dal bagno di elettrodeposizione nella prima vasca, sia dell'ordine di 10-20 l/h.

Lo stesso *drag out* si verifica dalla prima vasca di lavaggio alla seconda, da questa alla terza e così via, con concentrazioni saline sempre decrescenti.

Dopo un certo periodo di esercizio, variabile a seconda dei volumi delle vasche, della concentrazione salina del bagno di elettrodeposizione e dei tempi di sgocciolamento applicati tra una vasca e la successiva, per effetto di questo continuo trascinamento, la presenza di sale metallico nella prima vasca risulta particolarmente elevata fino al punto di compromettere il corretto lavaggio delle matrici.

Raggiunta questa fase è necessario svuotare la vasca stessa, del tutto o in parte, per ripristinarne, con rabbocchi di acqua piú pulita, le condizioni originali.

Il volume di liquido estratto viene in genere conferito per la sua depurazione e smaltimento a organizzazioni esterne specializzate e appositamente autorizzate per questa attività.

Inoltre, per garantire il perfetto lavaggio delle matrici prima della loro immersione nel bagno di elettrodeposizione successivo, viene normalmente, prelevato in continuo dalla penultima vasca un certo volume d'acqua che, fatto passare su resine cationiche, ne esce con un contenuto di metallo inferiore a 1 mg/l e quindi con caratteristiche di qualità tali da consentirne la immissione nell'ultima vasca come acqua di reintegro; per contro le resine soggette al fenomeno di saturazione, devono essere conferite periodicamente all'esterno per la necessaria rigenerazione.

L'impoverimento in sale del bagno metallico per effetto dell'elettrodeposizione del metallo sulle matrici e del fenomeno di trascinamento, richiede periodiche aggiunte di soluzione salina fresca che viene preparata attingendo dalle scorte di materia prima.

Tutte queste operazioni comportano oneri aggiuntivi per il produttore, determinati da:

- il **costo** del conferimento dei reflui e delle resine sature ai consorzi esterni di depurazione,
- il **costo** di reintegro dei sali persi**.**

Quanto sopra descritto, é schematizzato in fig. 1, che rappresenta un ciclo di elettrodeposizione di rame su matrici plastiche che, inizia con un bagno alla concentrazione di ca. 45 g/l $CuSO_4$ in soluzione acida con 60-70 g/l di acido solforico e termina con l'ultimo lavaggio delle matrici nella quarta vasca di lavaggio.

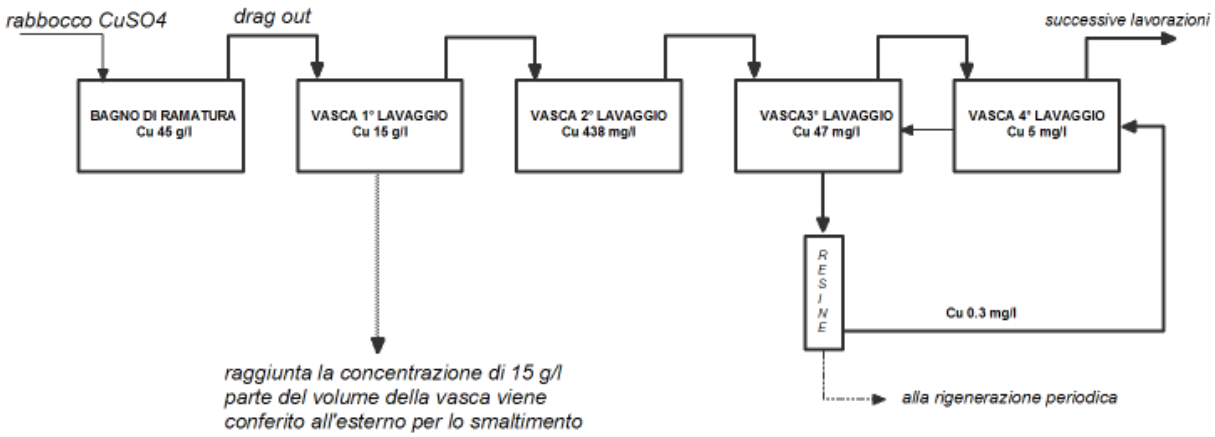


fig. 1

***GALVAMEC* per il recupero dei sali di rame**

ADECO nella convinzione che sarebbe stato possibile gestire senza apprezzabile perdita di sali metallici il ciclo di elettrodeposizione, si impegnò, in collaborazione con DESAL, nella messa a punto delle membrane di nanofiltrazione già utilizzate nell'impianto recupero "rame" installato nello stabilimento BEMBERG.

Gli studi e le successive verifiche sperimentali, permisero di migliorare le caratteristiche delle membrane "Bemberg" per l'impiego più severo richiesto nella nuova applicazione e collaudare con successo su scala industriale un tipo d'impianto che, inserito nel ciclo produttivo di elettrodeposizione, raggiunge i risultati desiderati.

Con tali impianti che abbiamo identificati con il marchio GALVAMEC è possibile recuperare dai reflui, la quasi totalità (oltre il 99,9 %) del sale metallico in soluzione, alla concentrazione piú idonea per il riutilizzo diretto nel bagno di elettrodeposizione.

L'impianto, inserito nel ciclo produttivo schematizzato in fig. 2, che si riferisce ad un ciclo di elettrodeposizione del rame funzionante a condizioni di regime già raggiunto, ha dato origine, come facilmente desumibile dal confronto con lo schema in fig. 1, ad un duplice vantaggio di carattere economico per:

- azzeramento del costo di conferimento dei reflui a consorzi esterni di depurazione,
- azzeramento del costo di reintegro delle perdite di sali metallici nel bagno di elettrodeposizione.

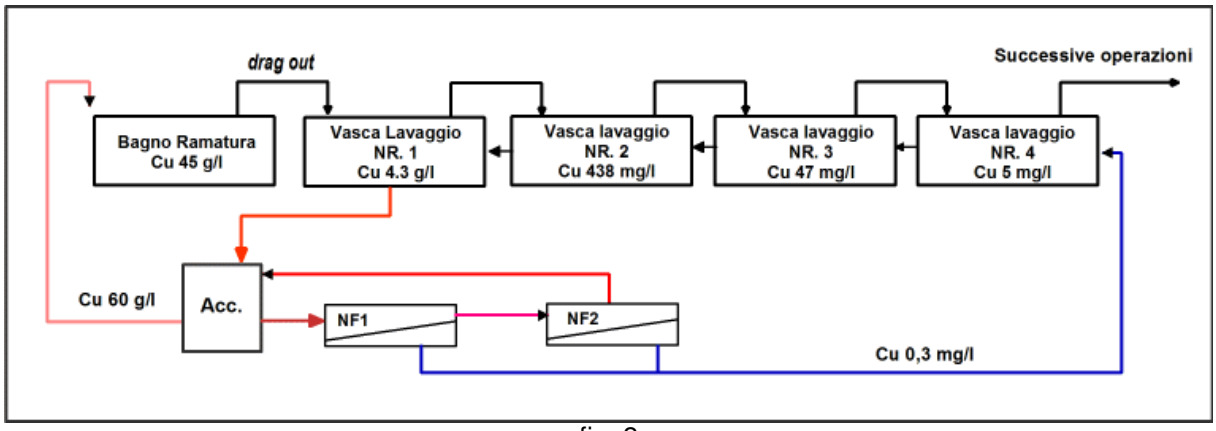


fig. 2

Le informazioni qui di seguito riportate derivano dal rilevamento dei dati di esercizio di una linea di elettrodeposizione presso la quale fu inserito e tenuto in funzionamento su scala industriale un impianto a membrane mantenuto sotto il controllo congiunto di tecnici dello stabilimento e dell'ADECO.

I risultati ottenuti evidenziano i vantaggi conseguibili grazie all'impiego di sistemi a membrane.

Per la regolarità di funzionamento degli impianti a membrane (ad evitare fenomeni di sporcamento delle membrane stesse e il rapido decadimento delle loro prestazioni), é indispensabile assicurare un alto grado di pulizia delle acque da trattare; pertanto la soluzione proveniente dalla prima vasca di lavaggio, alle concentrazioni iniziali riportate in tabella 1, viene accumulata in un serbatoio e di qui prelevata da una pompa centrifuga di trasferimento per alimentare a bassa pressione, attraverso un filtro con porosità di 1 µ, una pompa alternativa di processo.

tab. 1

Cu	12,7 g/l
H_2SO_4	10,0 g/l

La pompa alternativa alimenta una membrana di *Nanofiltrazione* alla pressione necessaria per garantire la produzione di circa 150 l/h di permeato.

Il prodotto si presenta come una soluzione limpida ed incolore con un contenuto in rame che non ha mai superato, anche nei casi di alimento con concentrazioni in rame di circa 60 g/l, **qualche decina** di mg/l.

Ciò significa che la membrana è in grado di operare con continuità a livelli di *reiezione superiori al 99,9 %.*

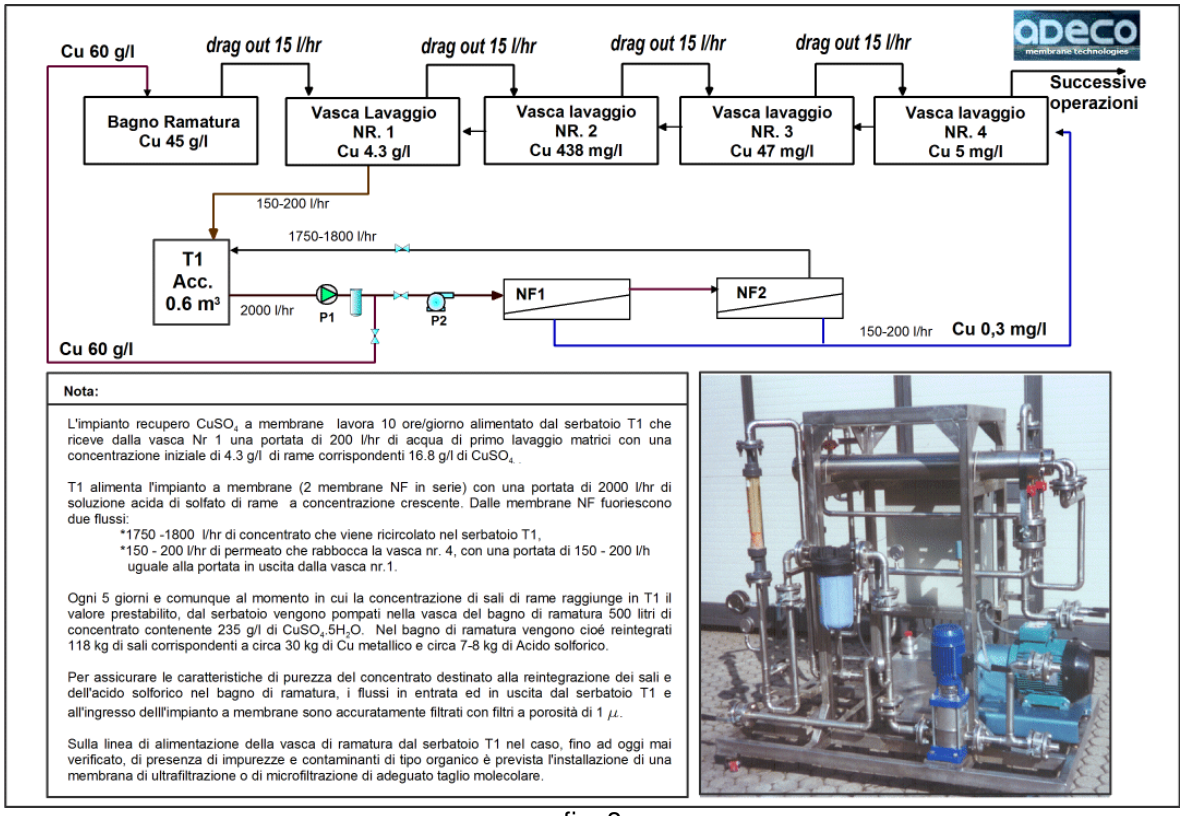


fig. 3

In funzione delle esigenze del processo di elettrodeposizione, alla prima membrana può seguirne “in serie” una seconda (fig. 3) oppure, raccolto “in continuo”, in un serbatoio intermedio il permeato della prima membrana, si può alimentare con identica modalità, una seconda membrana di *Nanofiltrazione*, per produrre un permeato finale con concentrazione di rame in **frazioni di ppm**.
Questo prodotto viene direttamente riciclato, con una portata di 150 l/h, nell'ultima vasca di lavaggio, in qualità di *acqua demineralizzata di reintegro*.
Il concentrato, arricchito in rame (solfato), viene riciclato di continuo nel serbatoio di partenza, ripetendo il ciclo tante volte quanto necessario ad ottenere una soluzione idonea al reimpiego nel bagno di ramatura per il rabbocco delle perdite e cioè con concentrazione di solfato di rame, superiore o uguale a quella del bagno stesso.
Per compensare la perdita di permeato, durante il ciclo sopra descritto, il serbatoio di partenza viene alimentato in continuo con circa 150 l/h di soluzione proveniente dalla prima vasca di lavaggio.
L’impianto viene mantenuto in funzione per circa 10 ore al giorno senza necessità di alcun intervento, salvo un breve risciacquo delle membrane a fine giornata con un po' di permeato.
Il ciclo di concentrazione, cioè il tempo necessario per portare la soluzione proveniente dalla prima vasca di lavaggio in condizione di regime alla concentrazione di ca. 60 g/l, è di circa 40 h.
Nel grafico **Cu conc. vs Time** sono riportati gli andamenti, nel tempo di un ciclo, delle concentrazioni del rame nei due flussi uscenti dalle due membrane di *nanofiltrazione*.
Si puó notare come alla massima concentrazione di rame nel flusso del concentrato (ca. 60 g/l), corrispondano valori di rame nel permeato inferiori ai valori limite di tabella C.

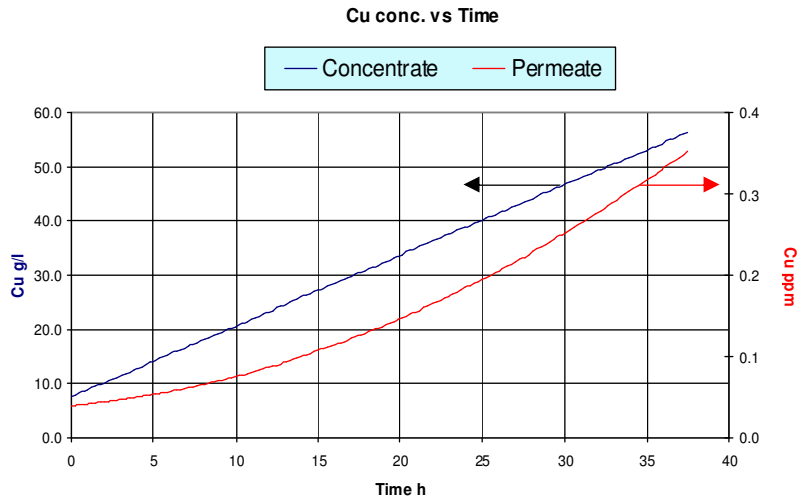


fig. 4

fig. 5
Impianto per recupero di $CuSO_4$ da linea elettrodeposizione di rame

***GALVAMEC* per il recupero di sali di nichel**

Il processo di elettrodeposizione di metalli su matrici di materia plastica comporta dopo la ramatura, la elettrodeposizione di sali di nichel.
Anche in questo caso si verifica un trascinamento (*drag in*) di soluzione dal bagno di nichelatura alla prima di tre vasche di lavaggio in acqua, determinandone un progressivo inquinamento.
Il bagno di nichelatura é costituito da una soluzione acquosa di sali di nichel (solfato e cloruro), con una concentrazione di circa 60-70 g/l di nichel e di circa 45 g/l di acido borico.
Il *drag in* determina una progressiva concentrazione di sali nell'acqua di lavaggio, che di conseguenza non risulta piú idonea alla funzione di risciacquo delle matrici.
Al momento dell'avviamento dell'impianto, la composizione del bagno di lavaggio era la seguente:

Ni	20 g/l
H_3BO_3	15 g/l

Questa soluzione, raccolta in un serbatoio, alimenta un impianto a membrane del tutto simile a quello progettato per la concentrazione del solfato di rame, senza apportarvi alcuna modifica funzionale, salvo la sostituzione delle membrane di nanofiltrazione con altre di *osmosi inversa*.

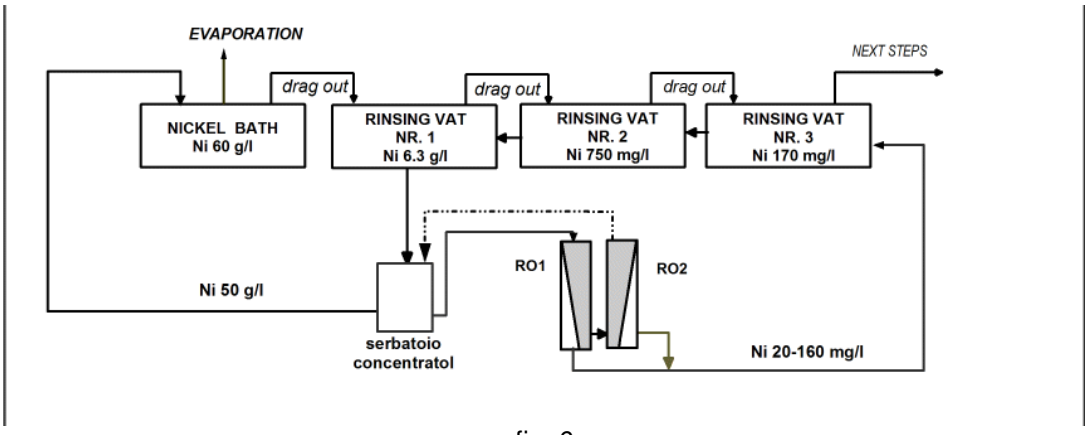


fig. 6

La scelta delle membrane di osmosi, piú selettive di quelle di nanofiltrazione, è dettata dalla necessità di recuperare anche l'acido borico in soluzione che, essendo caratterizzato da una modesta costante di dissociazione, non viene "rigettato" dalle membrane di nanofiltrazione.
La produzione di permeato si mantiene continuamente su valori di circa 50-60 l/h con reiezioni superiori al 99,8% per i sali di nichel e superiori al 95% per l'acido borico. Il permeato così ottenuto viene direttamente aggiunto nell'ultima vasca di lavaggio.
Il concentrato, arricchito in sali di nichel (solfato e cloruro, in rapporto fra loro leggermente spostato verso il solfato rispetto al valore originario) ed in acido borico viene, come per il rame, riciclato nel serbatoio di partenza per il numero di volte necessario ad ottenere una concentrazione di nichel idonea al reimpiego della soluzione nel bagno di nichelatura.
L'impianto viene inserito nel ciclo produttivo come mostrato dallo schema di flusso della figura 7, riferito ad una situazione a regime.

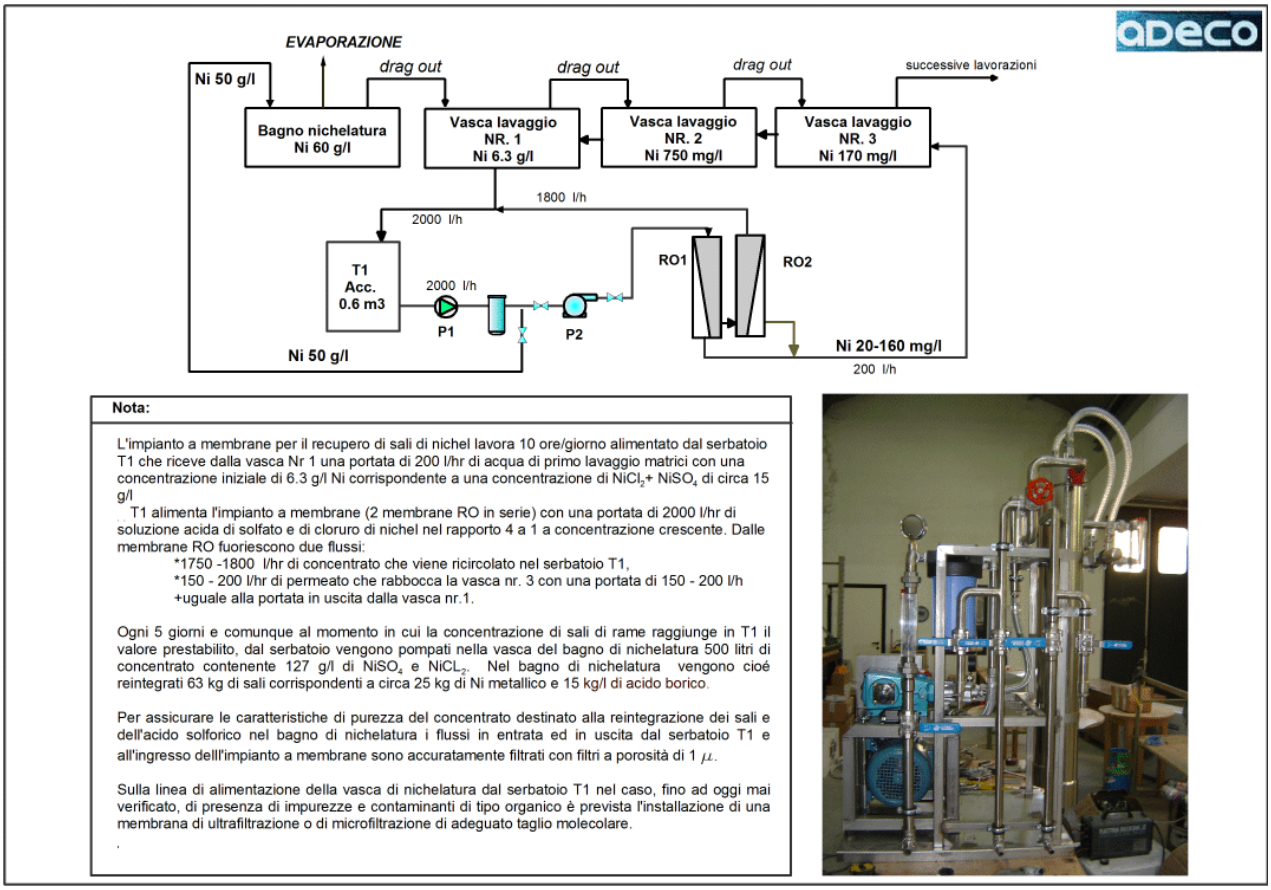


fig. 7

E' da notare che la concentrazione del nichel nel concentrato riciclato nel bagno di nichelatura, è mantenuta volutamente inferiore a quella del bagno stesso; infatti poiché la nichelatura delle matrici avviene a temperature oscillanti tra i 50 ed i 55 °C, l'evaporazione dell'acqua contribuisce alla concentrazione di tale bagno.
Il ciclo di concentrazione, cioè il periodo di tempo necessario per portare la soluzione proveniente dalla prima vasca di lavaggio (in condizioni di regime) alla concentrazione di circa 50 g/l, é di 25-30 ore.
Nel grafico **Ni conc. vs Time** in figura 8, sono riportati gli andamenti delle concentrazioni di nichel, rispettivamente nel concentrato e nel permeato, uscenti dalla membrana di osmosi inversa utilizzata nelle prove.

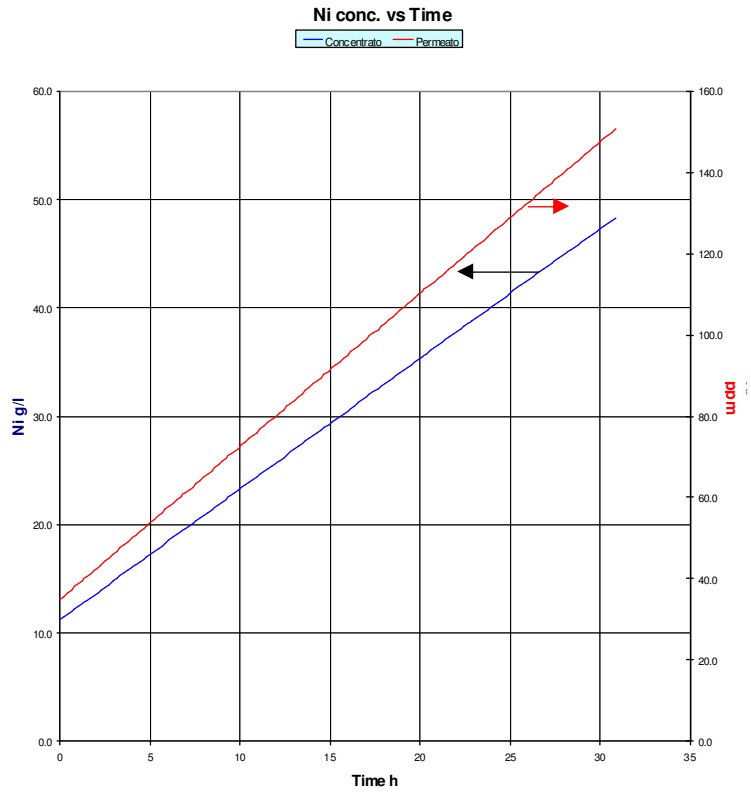


fig. 8

Nello stesso arco di tempo, i valori di concentrazione dell'acido borico nel concentrato e nel permeato variano in modo analogo, come risulta dal grafico di figura 9.

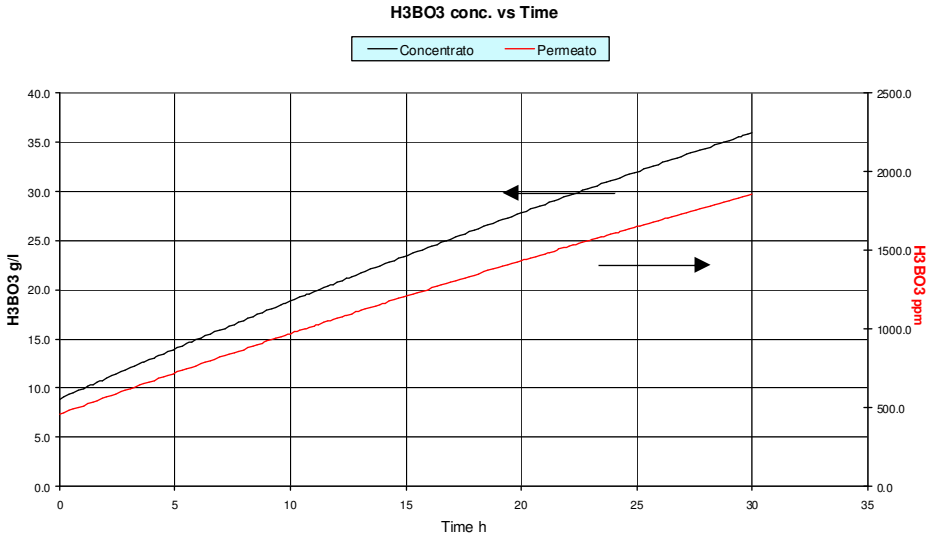


fig. 9

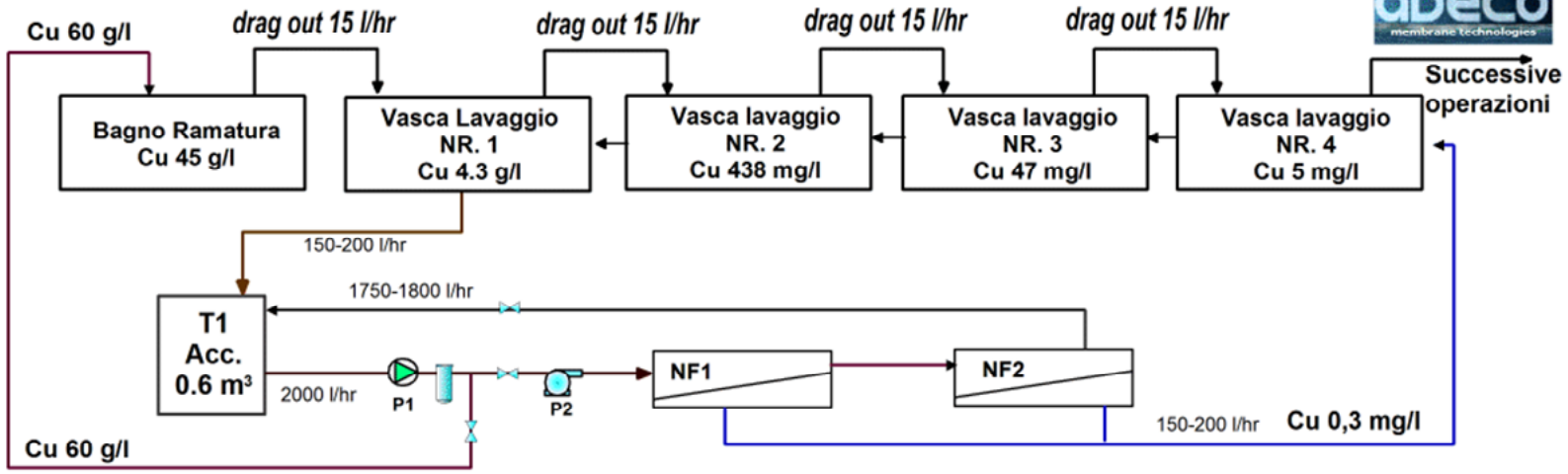
fig.10
Impianto recupero nichel

I lusinghieri risultati ottenuti con queste ed altre sperimentazioni industriali, indussero ad ipotizzare, l'estensione di questa tecnologia ad altri settori diversi dall'industria galvanica.

Febbraio 2005

VALUTAZIONE ECONOMICA DEI SISTEMI A MEMBRANA PER L'INDUSTRIA GALVANOPLASTICA

Processo ADECO GALVAMEC® - Dettaglio Impianto



Nota:

L'impianto recupero $CuSO_4$ a membrane lavora 10 ore/giorno alimentato dal serbatoio T1 che riceve dalla vasca Nr 1 una portata di 200 l/hr di acqua di primo lavaggio matrici con una concentrazione iniziale di 4.3 g/l $CuSO_4$.

T1 alimenta l'impianto a membrane (2 membrane NF in serie) con una portata di 2000 l/hr di soluzione acida di solfato di rame a concentrazione crescente. Dalle membrane NF fuoriescono due flussi:

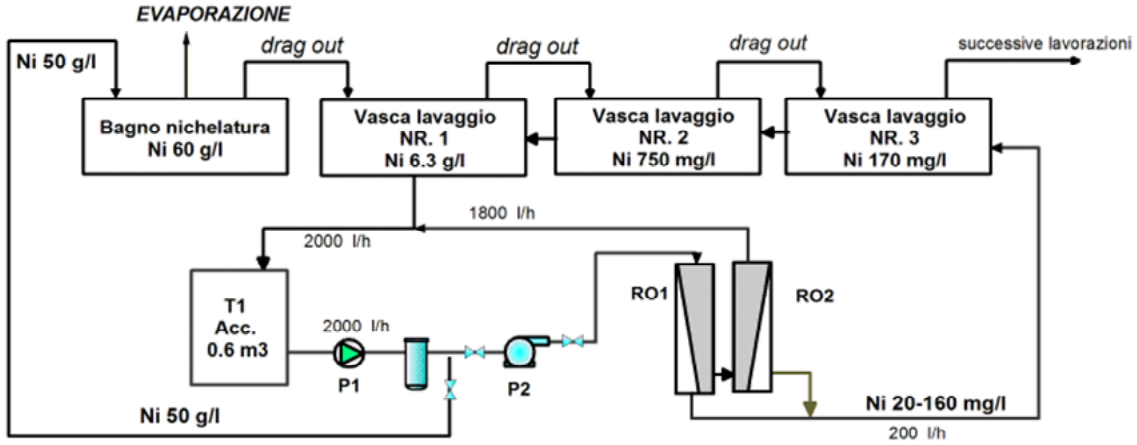
- *1750 -1800 l/hr di concentrato che viene ricircolato nel serbatoio T1,
- *150 - 200 l/hr di permeato che rabbocca la vasca nr. 4, con una portata di 150 - 200 l/h uguale alla portata in uscita dalla vasca nr.1.

Ogni 5 giorni e comunque al momento in cui la concentrazione di sali di rame raggiunge in T1 il valore prestabilito, dal serbatoio vengono pompati nella vasca del bagno di ramatura 500 litri di concentrato contenente 235 g/l di $CuSO_4.5H_2O$. Nel bagno di ramatura vengono cioé reintegrati 118 kg di sali corrispondenti a circa 30 kg di Cu metallico e circa .

Per assicurare le caratteristiche di purezza del concentrato destinato alla reintegrazione dei sali e dell'acido solforico nel bagno di ramatura, i flussi in entrata ed in uscita dal serbatoio T1 e all'ingresso delll'impianto a membrane sono accuratamente filtrati con filtri a porosità di 1 μ.

Sulla linea di alimentazione della vasca di ramatura dal serbatoio T1 nel caso, fino ad oggi mai verificato, di presenza di impurezze e contaminanti di tipo organico è prevista l'installazione di una membrana di ultrafiltrazione o di microfiltrazione di adeguato taglio molecolare.

Processo ADECO GALVAMEC® - Dettaglio Impianto recupero sali di nichel



Nota:

L'impianto a membrane per il recupero di sali di nichel lavora 10 ore/giorno alimentato dal serbatoio T1 che riceve dalla vasca Nr 1 una portata di 200 l/hr di acqua di primo lavaggio matrici con una concentrazione iniziale di 6.3 g/l Ni corrispondente a una concentrazione di $NiCl_2$+ $NiSO_4$ di circa 15 g/l

T1 alimenta l'impianto a membrane (2 membrane RO in serie) con una portata di 2000 l/hr di soluzione acida di solfato e di cloruro di nichel nel rapporto 4 a 1 a concentrazione crescente. Dalle membrane RO fuoriescono due flussi:

*1750 -1800 l/hr di concentrato che viene ricircolato nel serbatoio T1,
*150 - 200 l/hr di permeato che rabbocca la vasca nr. 3 con una portata di 150 - 200 l/h
+uguale alla portata in uscita dalla vasca nr.1.

Ogni 5 giorni e comunque al momento in cui la concentrazione di sali di rame raggiunge in T1 il valore prestabilito, dal serbatoio vengono pompati nella vasca del bagno di nichelatura 500 litri di concentrato contenente 127 g/l di $NiSO_4$ e $NiCL_2$. Nel bagno di nichelatura vengono cioé reintegrati 63 kg di sali corrispondenti a circa 25 kg di Ni metallico e 15 kg/l di acido borico.

Per assicurare le caratteristiche di purezza del concentrato destinato alla reintegrazione dei sali e dell'acido solforico nel bagno di nichelatura i flussi in entrata ed in uscita dal serbatoio T1 e all'ingresso delll'impianto a membrane sono accuratamente filtrati con filtri a porosità di 1 μ.

Sulla linea di alimentazione della vasca di nichelatura dal serbatoio T1 nel caso, fino ad oggi mai verificato, di presenza di impurezze e contaminanti di tipo organico è prevista l'installazione di una membrana di ultrafiltrazione o di microfiltrazione di adeguato taglio molecolare.

Cicli di elettrodeposizione di Rame e Nickel
Processo ADECO GALVAMEC® - Risultati di Esercizio

Investimento	
Impianto NF x Rame	35,000 €
Impianto RO x Nickel	40,000 €
	75,000 €
Consumi Energetici	
Kw h/mc	4
€/Kw h	0.10
mc/w k	480
Costo Energia	192
Costo/anno	**9,600 €**
Settimane / anno	50

Cicli di elettrodeposizione di Rame e Nickel
Processo ADECO GALVAMEC® - Risultati di Esercizio

CONTO ECONOMICO

Elettrodeposizione RAME		
Tradizionale		
Portata	2	m^3/h
Consumo Settimanale H2O	2,000	lt/wk
Recupero Scambio Ionico	1,000	lt/wk
A trattamento esterno	**1,000**	**lt/wk**
Costo di trattamento unitario	0.2	€/lt
Costo di trattamento "reflui Rame"	**200.00**	**€/wk**
CON IMPIANTO A MEMBRANE PER RICUPERO SALI METALLICI		
Recupero Solfato di Rame	96.70%	Ultima vasca
CuSO4 . 5H2O	145	Kg/wk
Valore CuSO4 . 5H2O	1.4	€/Kg
Recupero Rame	**203**	**€/wk**
Risparmio Ramatura	**403**	**€/wk**

Elettrodeposizione NICHEL		
Tradizionale		
Portata	2	m^3/h
Consumo Settimanale H2O	2000	lt/wk
Recupero Scambio Ionico	1000	lt/wk
A trattamento esterno	**1,000**	**lt/wk**
Costo di trattamento unitario	0.2	€/lt
Costo di trattamento "reflui Nickel"	**200**	**€/wk**
CON IMPIANTO A MEMBRANE PER RICUPERO SALI METALLICI		
Recupero Ni Cl SO4	96.70%	Ultima vasca
Ni Cl SO4	63	Kg/wk
Valore Ni Cl SO4	3.6	€/Kg
Recupero Sali di Nickel	**227**	**€/wk**
Risparmio Nickelatura	**427**	**€/wk**

Risparmio Complessivo	**830**	**€/wk**

Cicli di elettrodeposizione di Rame e Nickel
Processo ADECO GALVAMEC®

CONCLUSIONI

L'utilizzo del processo a membrane **ADECO** GALVAMEC® nel settore della galvanoplastica consente :
Eliminazione del costo del conferimento dei reflui ai consorzi esterni di depurazione
Eliminazione del costo di rigenerazione delle resine cationiche
Riduzione del costo di reintegro dei sali persi
Il tutto con la massima flessibilità operativa (on/off) e **senza necessità di alcun intervento**, salvo un breve risciacquo delle membrane alla fine di ogni giornata
Per un'azienda di medie dimensioni, il risparmio annuale é dell'ordine di 32'000 Euro.

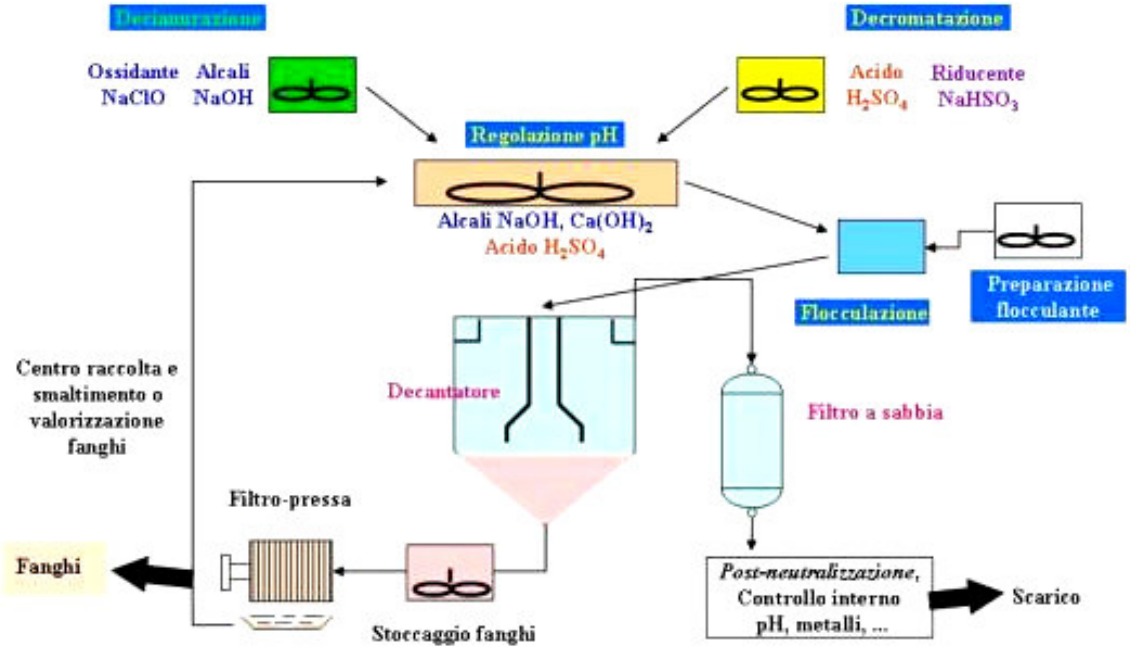
MIGLIORAMENTO DELLA DEPURAZIONE E DEL RICICLO ACQUE

LE TECNCHE A MEMBRANE

Jean RIGAUD - *Agence de l'Eau Rhône Méditerranée & Corse*

1. Situazione attuale

Oggi, in Francia, la maggior parte degli impianti di depurazione sono concepite secondo il seguente schema:



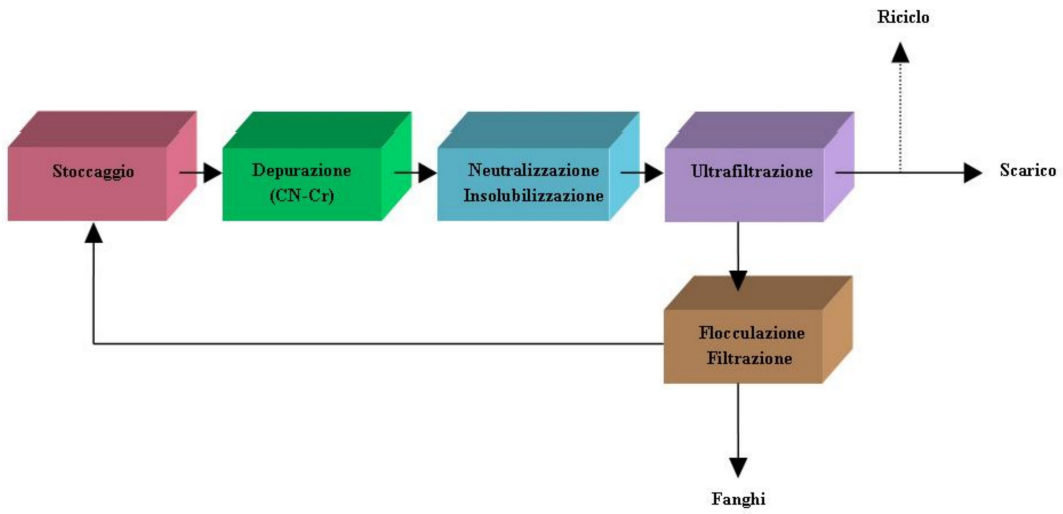
Queste installazioni forniscono spesso risultati non sufficienti per l'ambiente recettore o per il rispetto delle normative in vigore. In effetti il contenuto di solidi sospesi è generalmente compreso tra 5 e 15 mg/l e la concentrazione residua di metalli pesanti varia da 5 a 10 mg/l.
Per ovviare a questo inconveniente, è necessario ricorrere a trattamenti supplementari di rifinitura a resine scambiatrici di ioni, ultrafiltrazione o evaporazione-concentrazione.

2. UNA SOLUZIONE INNOVATIVA E MOLTO EFFICACE

L'ultrafiltrazione può essere utilizzata in sostituzione dell'insieme della sequenza "*flocculazione – decantazione + filtro a sabbia + resine scambiatrici di ioni*". I risultati che si ottengono con questa soluzione sono:

0 mg/l < Solidi Sospesi < 5 mg/l
metalli pesanti (Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, …) < 5 mg/l

Lo schema della depurazione diventa quindi il seguente:



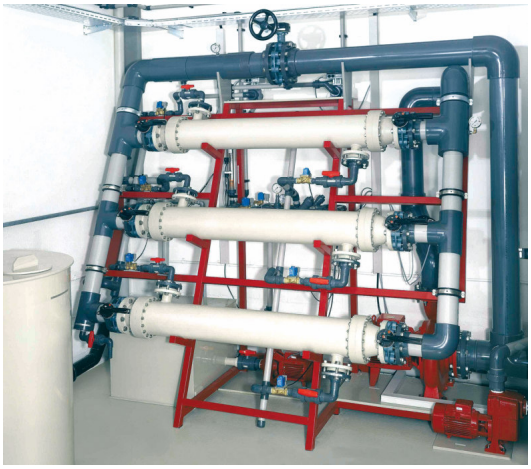


Foto di una installazione

Un esempio di applicazione industriale in funzione da 18 mesi

Un esempio di questo tipo di installazione è stato realizzato dalla Società CTS (**C**omtoise de **T**raitements de **S**urfaces) a Saint Claude nella regione dello Jura. Questa società è in grado di applicare diversi trattamenti galvanici, quali ramatura, nichelatura, cromatura, zincatura, argentatura e doratura.
La portata degli effluenti è di circa 15 m^3/h, 24 h/ 24. I risultati ottenuti sono:

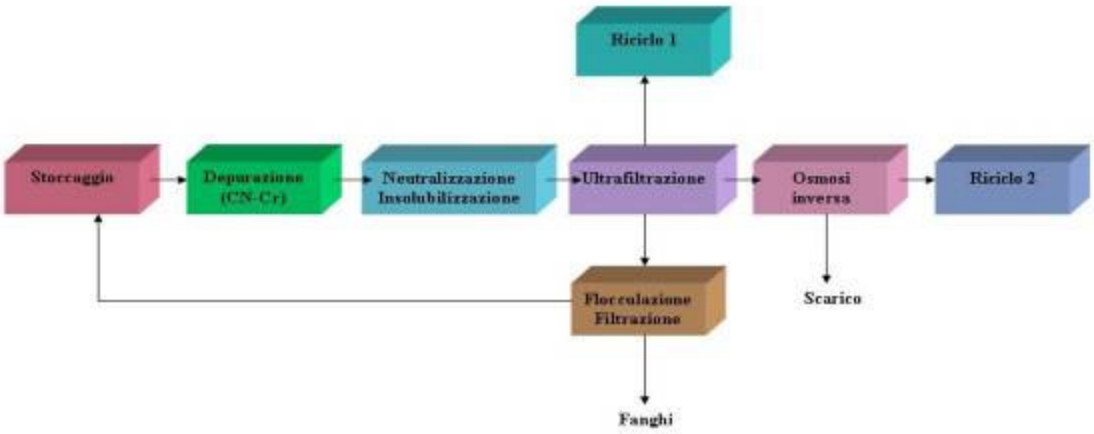
Concentrazione residua metalli	Concentrazione in ingresso (mg/l)	Concentrazione in uscita (mg/l)
Ni	42	0,2
Cu	39	0,1
Cr VI	18	< 0,1
Zn	21	0,6

L'ottenimento di concentrazioni molto basse di metalli pesanti si deve, in particolare, all'aggiunta di un insolubilizzante specifico, tipo polisolfuro.
L'investimento richiesto era stato pari a **630.000,00 €**

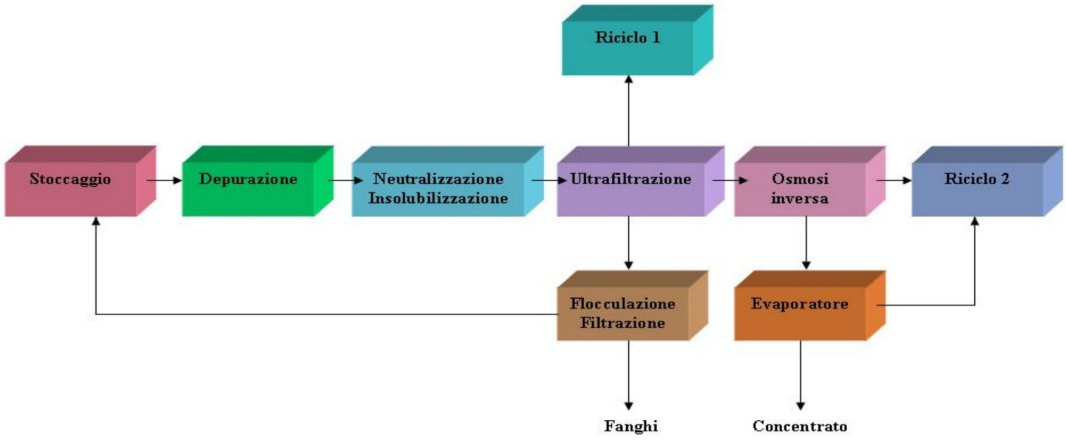
3. RICICLO PARZIALE O SCARICO ZERO (LIQUIDI)

Combinando questo tipo di soluzione con un trattamento complementare di osmosi inversa, è possibile il riciclo parziale o totale dell'acqua trattata alle linee di produzione.
Di seguito sono riportati gli schemi di processo per le due possibili soluzioni. Nel primo caso, il concentrato dell'osmosi, che rappresenta circa il 20 – 25% della portata trattata, viene scaricato (esso non contiene metalli ma soltanto una salinità abbastanza elevata: cloruri, solfati, ecc.). Nel secondo caso, il concentrato dell'osmosi viene ulteriormente concentrato prima di essere inviato a un Centro di Trattamento esterno (il suo volume finale non supera il 2 – 3% del volume di reflui trattati).

RICICLO PARZIALE



SCARICO ZERO



Esempio industriale di scarico zero

Società Rémond TSM – 21 Longvic (vicino a Dijon)
Importante azienda per trattamento superfici in particolare per i settori auto e elettrico, con sei linee di zincatura, ramatura, nichelatura, stagnatura e fosfatazione.
La portato di effluenti è pari a circa 6 m^3/h e proviene da

- lavaggi acidi e alcalini = 3,0 m^3/h
- lavaggi cromici = 2,3 m^3/h
- lavaggi cianurati = 1, 0 m^3/h
- bagni esausti = 3, 0 m^3/j

L'obiettivo da raggiungere, imposto dall'autorità amministrativa locale, era lo "scarico zero".
La prima soluzione esaminata consisteva in una stazione che combinava il chimico-fisico con un trattamento di evaporazione e concentrazione.

La soluzione prescelta è poi stata una stazione di depurazione composta dalla seguente sequenza:
- detossicazione (decianurazione, decromatazione)
- ultrafiltrazione,
- osmosi inversa
- evaporazione-concentrazione del concentrato proveniente dall'osmosi.

I **criteri che hanno determinato la scelta** sono stati in primo luogo economici (costi di investimento e di gestione), ma una qualche importanza era anche attribuita alla modularità delle attrezzature, che facilitasse l'adattabilità della stazione a cambiamenti anche rilevanti delle portate degli effluenti e anche della loro composizione.
Si sono ottenuti i seguenti risultati:

Parametro	Concentrazione prima del trattamento (mg/l)	Concentrazione dopo ultrafiltrazione (mg/l)	Concentrazione dopo osmosi inversa (mg/l)
Ni	46	0,1	-
Cu	35	0,1	-
Cr	20,5	0,1	-
Zn	22,5	1,2	-
COD	550	74	15
salinità	13.000	12.900	490

I relativi costi sono:

- **Costo di investimento: 450.000 €**, cioè circa **30% meno della soluzione evapo-concentrazione**.
- **Costi di esercizio**

Elementi di costo	consumi	Prezzi unitari in €	Costo in €/m^3 d trattato
Elettricità	12,14 kWh/m^3	0,14 €/kWh	1,7
Riducente	0,03 l/m^3	4,42 €/l	0,13
Totale			1,83

➔ **in pratica 2 volte meno costosi della soluzione di evapo-concentrazione-**

Alcune foto della stazione di depurazione

INTEGRAZIONE DELLE MEMBRANE CON LE TECNOLOGIE DI EVAPO-CONCENTRAZIONE PER LO SCARICO ZERO.

Cristina del Piccolo – Led Italia Srl – Pordenone (www.leditalia.com – led@leditalia.com)

INTRODUZIONE

La presente memoria illustra i principi base della tecnologia dell'evaporazione che è una delle tecnologie che trova maggior impiego nel trattamento delle acque reflue industriali. L'applicazione di questa tecnologia permette, nella maggioranza dei casi, di raggiungere l'obiettivo del "liquid zero discharge" mediante l'ottenimento di un condensato riutilizzabile all'interno del ciclo produttivo che ha generato la corrente da trattare, e un concentrato che contiene la maggior parte delle sostanze inquinanti da inviare allo smaltimento.

La tecnologia dell'evaporazione si presenta certamente come una delle tecnologie migliori per l'abbattimento delle sostanze inorganiche e quindi della salinità, e delle sostanze organiche anche non biodegradabili: la conducibilità nel condensato prodotto viene abbattuta normalmente del 99.9% rispetto al valore del refluo alimentato, il COD viene di norma ridotto del 98-99%.

L'evaporazione è inoltre una tecnologia versatile e adattabile al trattamento di una grande varietà di acque reflue, con caratteristiche chimiche diverse e con possibilità di sopportare variabilità del refluo in ingresso senza ripercussioni sulla qualità del condensato. Questa tecnica inoltre non necessita l'impiego di significative quantità di prodotti chimici e di una presenza costante nella gestione dell'unità.

Proprio per tali motivi, il posizionamento di un evaporatore a trattare il concentrato di una membrana offre la possibilità di raggiungere rese più elevate con un recupero maggiore di acqua.

I settori applicativi sono infatti molteplici. Di seguito viene riportato un breve elenco di alcuni di essi:

1. Industria meccanica per il trattamento di emulsioni oleose, acque di grassaggio, bagni di tempra per esempio;
2. Industria galvanica e di trattamento superficiale per il trattamento di bagni di decapaggio o di rivestimento superficiale (cromatura, nichelatura, zincatura ecc.), acque di verniciatura;
3. Laboratori fotografici per il trattamento di bagni di fissaggio, sbianca e sviluppo;
4. Acqua dalla stampa e da arti grafiche per il trattamento acque lavaggio attrezzature con fotopolimeri per esempio o con inchiostri;
5. Centri di smaltimento e discariche per il trattamento di vari effluenti e del percolato di discarica;
6. Industria cosmetica per il trattamento delle acque di lavaggio reattori;
7. Industria chimica per il trattamento di alcune correnti specifiche sia come acque di lavaggio che come acque di processo: data la variabilità presente in questo settore, l'applicabilità dell'evaporatore deve essere valutata caso per caso. All'interno di questa categoria un settore applicativo di interesse riguarda l'industria per la produzione di vernici, coloranti e colle;
8. Industria farmaceutica per il trattamento di alcune correnti specifiche sia come acque di lavaggio che come acque di processo: data la variabilità presente anche in questo settore, l'applicabilità dell'evaporatore deve essere valutata caso per caso;

E' possibile anche chiudere completamente il ciclo delle acque all'interno dell'azienda, con il raggiungimento quindi del "total zero discharge". Questo scenario è caratterizzato dal riutilizzo di entrambe le correnti in uscita dall'evaporatore: il condensato viene inviato al riutilizzo ad esempio come acque di lavaggio, il concentrato viene reintegrato nel ciclo produttivo ad esempio nel bagno di lavoro.

In taluni casi, il condensato prodotto è scaricabile secondo le normative vigenti o direttamente in uscita all'evaporatore o con qualche lieve post-trattamento: a tal proposito si deve però sottolineare come, anche in accordo con gli orientamenti della Comunità Europea, il riutilizzo dovrebbe sempre essere incentivato, proprio nell'ottica di un risparmio e un recupero di una fonte preziosa e non certamente inesauribile come quella costituita dall'acqua.

Verranno presentati brevemente alcuni concetti fondamentali e alcune definizioni, ma soprattutto tre esempi applicativi:

- il primo riguarda l'installazione di un evaporatore a pompa di calore dopo un'elettrodialisi in un impianto di tempra:

- il secondo descrive l'applicazione di un evaporatore a pompa di calore che tratta il concentrato di un'osmosi inversa per il trattamento di acque di cromatura;

- il terzo esempio non vede coinvolte direttamente delle membrane ma è interessante ugualmente in quanto è un'installazione a doppio stadio, con un evaporatore a pompa di calore prima e un superconcentratore a trattare il concentrato della prima apparecchiatura. Questo esempio è comunque interessante in quanto una configurazione simile potrebbe prevedere un impianto a membrane anziché un evaporatore come primo stadio, seguito dal superconcentratore per l'ottenimento di un concentrato semisolido.

L'EVAPORAZIONE: PRINCIPI

L'evaporazione è un tipo di trattamento fisico di separazione durante il quale si verifica il passaggio dallo stato liquido a quello di vapore di una sostanza o miscela di sostanze.
Essendo un passaggio di stato esso avviene a temperatura e pressione costante e il calore necessario per farlo avvenire si definisce calore latente di evaporazione: per un kilogrammo di acqua il calore latente è stimabile in circa 2500 kJ.
La temperatura di ebollizione dell'acqua pura a pressione atmosferica è 100°C, la presenza invece di un soluto in essa comporta un innalzamento di tale valore. Tale innalzamento si definisce "ebullioscopico" e rientra nelle proprietà colligative in quanto dipende dalla concentrazione del soluto nella soluzione ma non dalla sua natura.
Gli evaporatori possono essere classificati in base a:

- fonte di energia:
  - per il riscaldamento: elettrica, acqua calda, vapore;
  - per il raffreddamento: acqua fredda, aria;
- tipo di scambiatore: a serpentino, a fascio tubero, a camicia riscaldante ecc.;
- condizioni di temperatura e pressione: sotto vuoto e quindi a temperatura inferiore all'atmosferica oppure a temperatura più elevata;
- tecnica: pompa di calore, ricompressione meccanica del vapore, termocompressione, singolo/multiplo effetto;
- materiale di costruzione: acciai austenitici, austenitici alto legati, superduplex, leghe al nickel ecc.

Alcuni concetti e definizioni utili:
Resa di distillazione: quantità di condensato prodotto su alimentato trattato. Vale a dire che su 100 litri di refluo alimentato avere una resa del 90% per esempio, significa ottenere 90 litri di condensato e 10 litri di concentrato. Da ciò deriva che se prima tutti e 100 i litri di refluo venivano smaltiti, dopo l'installazione di un evaporatore solo i 10 litri di concentrato continueranno a essere inviati allo smaltimento, mentre 90 litri di condensato potranno essere recuperati. Questo comporta certamente un risparmio nei costi di smaltimento.
Fattore di concentrazione: parametro strettamente legato a quello sopra in quanto definibile come quantità di alimentato su quantità di concentrato prodotto. Una resa di distillazione pari al 90% significa un fattore di concentrazione di 10, cioè che il concentrato ottenuto è 10 volte più concentrato del refluo iniziale.

ESEMPI APPLICATIVI

Esempio numero 1: "zero discharge" mediante applicazione dell'evaporazione sottovuoto a pompa di calore nel trattamento di acque da tempra dopo un'elettrodialisi.

Di seguito viene riportato uno schema di processo semplificato dell'impianto.

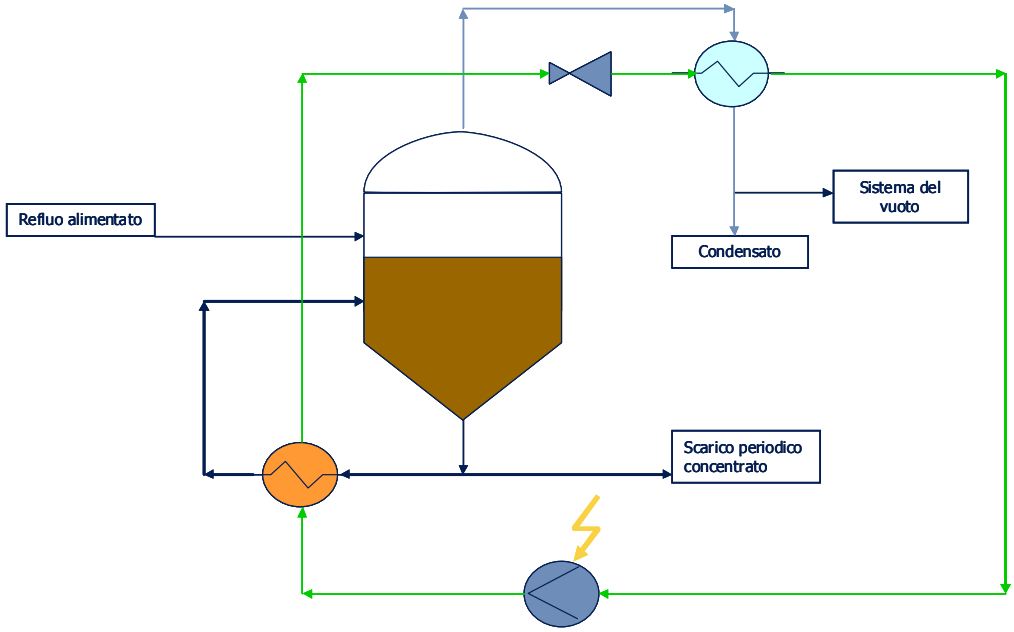
In Tabella vengono evidenziati alcuni parametri analitici del refluo in ingresso agli evaporatori (concentrato di elettrodialisi) e del condensato prodotto dagli stessi.

Parametri	U.M.	Alimentato	Condensato
pH		8,2	7,9
Conducibilità	µS/cm	>20000	871
COD	mg/l	15000	75
Cloruri	mg/l	1250	1,0
Azoto nitrico	mg/l	43100	<100
Tensioattivi totali	mg/l	1453	0,8

Gli evaporatori installati sono due evaporatori a pompa di calore E 4000 AA che funzionano sottovuoto a una pressione residua in caldaia di circa 5 kPa che corrisponde a una temperatura di ebollizione di circa 30-35°C, con notevoli vantaggi rispetto a un'evaporazione ad alta temperatura quali:

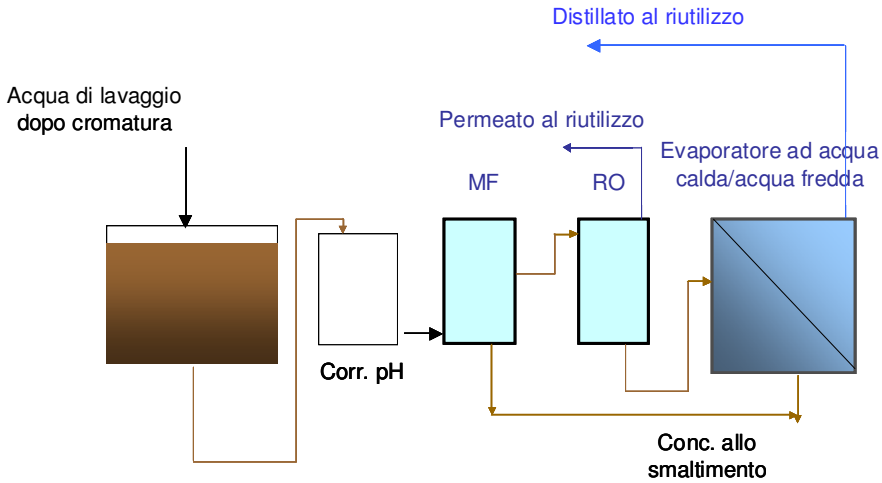
1. Miglior qualità del distillato;
2. Possibilità di trattamento di soluzioni termosensibili;
3. Livelli inferiori di incrostazioni;
4. Minori rischi di comparsa di fenomeni di corrosione,
5. Possibilità di utilizzo di materiali meno particolari in quanto viene meno il vincolo della loro resistenza alla temperatura (ad esempio il polipropilene non può essere impiegato sopra i 70°C);
6. Minore necessità di energia per il raggiungimento di alte temperature.

Si riporta di seguito uno schema semplificato dell'evaporatore a pompa di calore:



Il caso sopra illustrato è un esempio di "zero total discharge", in quanto la combinazione dell'elettrodialisi che funge da pre concentratore e di un evaporatore sottovuoto permette il recupero sia dell'acqua (permeato e condensato) che viene reimpiegata nel ciclo come acqua di lavaggio, sia del concentrato dell'evaporatore che viene reintegrato nei bagni di tempra.

Esempio numero 2: applicazione dell'evaporazione sottovuoto a pompa di calore nel trattamento di un concentrato di osmosi inversa che tratta acque di lavaggio da cromatura.



Le acque di lavaggio dalla cromatura subiscono prima una correzione pH a 4.5-5.0, poi vengono inviate a una microfiltrazione per togliere i solidi in sospensione. Entrano quindi in un'osmosi inversa che esegue una prima concentrazione del refluo: il fattore di concentrazione è circa 4. Il concentrato dell'osmosi inversa alimenta un evaporatore a pompa di calore che produce un condensato di qualità tale da essere riutilizzato come acqua di lavaggio, mentre il concentrato viene inviato allo smaltimento.
Si riportano di seguito alcuni parametri analitici.

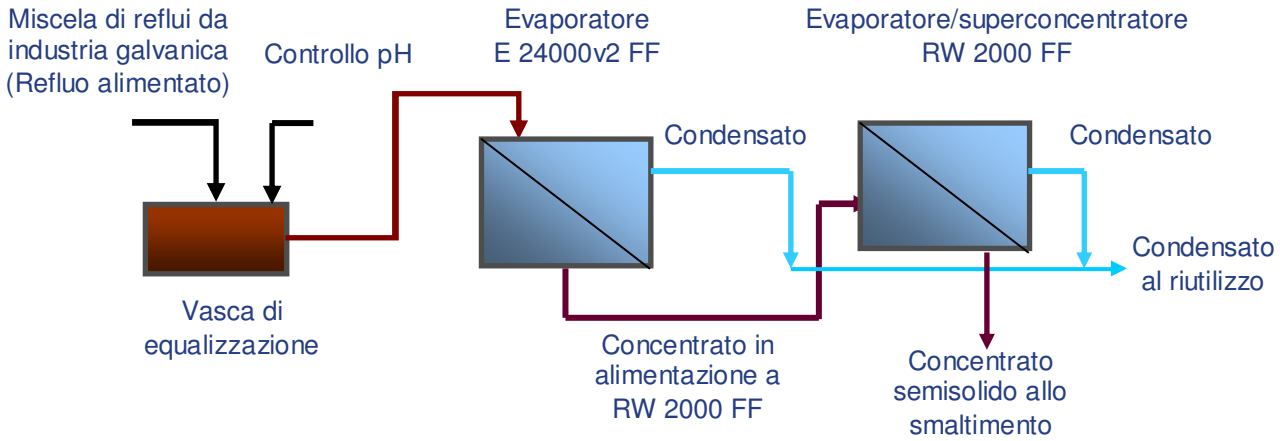
Parametri	U.M.	Alimentato	Permeato RO	Conc. RO (= alimentato evaporatore)	Condensato evaporatore
pH		2	4,5	5,3	3,9
Conducibilità	µS/cm	15000	-	34000	46,1
CrVI	mg/l	1132	68	3490	<0,02
Solfati	mg/l	1480	45	5180	<1,0

Questo esempio si profila come un caso di "zero liquid discharge" e l'applicazione dell'evaporatore in coda a un'osmosi consente di spingere ulteriormente la distillazione (fattore di concentrazione circa 7), con un recupero di corrente depurata consistente e riutilizzabile nel ciclo. Questo comporta:

- una diminuzione significativa dei costi di smaltimento;
- una diminuzione di consumo di acqua primaria.

Esempio numero 3: impianto per il trattamento di acque reflue dall'industria galvanica (sgrassature, passivazione cromica, zincatura, eluati da impianto a resine) costituito da un evaporatore a pompa di calore e da un superconcentratore che tratta il concentrato del primo e produce un concentrato semisolido.

L'impianto è costituito da 2 evaporatori: il primo è un evaporatore che produce 24 m3/giorno di condensato, mentre il secondo è un superconcentratore da 2 m3/giorno che tratta il concentrato del primo evaporatore e produce un concentrato semisolido. L'impianto descritto ha sostituito un impianto chimico-fisico, dopo aver ridimensionato le portate di acqua reflua da trattare. Con questo sistema di trattamento abbinato, è possibile quindi il recupero quasi totale dell'acqua come condensato che può essere riutilizzata nel ciclo produttivo, e la notevole diminuzione della quantità di concentrato da inviare allo smaltimento, con conseguente abbassamento dei costi di conferimento. Nello schema sotto è rappresentato l'impianto di trattamento.



Nella seguente tabella vengono riportate alcuni dati analitici relativi al primo evaporatore E 24000v2 FF. Il secondo evaporatore produce un condensato di qualità paragonabile e un concentrato quasi solido (residuo fisso a 105°C 91%).

Parametri	U.M.	Alimentato	Condensato
pH		4,5	9,2
Conducibilità	µS/cm	>200000	435
COD	mg/l	48000	1360
Cloruri	mg/l	100330	11,1
Azoto nitrico	mg/l	6394	<1,0
Ammonio	mg/l	44800	168
Ferro	mg/l	3020	0,15
Cromo tot.	mg/l	980	<0,1

Il refluo alimentato si presenta già molto concentrato e contiene un elevato valore di inquinanti: i condensati prodotti dai due evaporatori Led Italia tuttavia sono di buona qualità. In questo scenario non vi è installata una membrana, ma è comunque un esempio interessante perché l'installazione con due stadi di evaporazione e l'ottenimento di un concentrato semisolido potrebbe anche essere modificata e prevedere come primo stadio dell'installazione un impianto a membrane, ovviamente previa verifica della compatibilità del trattamento (concentrazione e tipo di inquinanti ecc.).

CONCLUSIONI

Gli esempi applicativi dimostrano come la tecnologia dell'evaporazione sottovuoto sia una tecnica valida per il trattamento delle acque reflue industriali e sia un ottimo strumento per il raggiungimento del "zero discharge". Considerata inoltre la versatilità di questa tecnica e la sua capacità di trattamento anche di soluzioni con carico inquinante già rilevante, è ben ipotizzabile che la sinergia con la tecnologia delle membrane consenta di ampliare la possibilità di applicazione e di raggiungimento di obiettivi sempre più rilevanti e ambiziosi come appunto lo "zero discharge" e recuperi e riutilizzi sempre maggiori di acqua.