

Progettazione, realizzazione e risultati del funzionamento di un impianto pilota per il trattamento e la valorizzazione di soluzioni esauste di decapaggio

Design, construction and operational results of a pilot plant for the treatment and valorization of pickling waste solutions

Rosa Gueccia - Dipartimento di Ingegneria, Università degli studi di Palermo, Italia
Daniel Winter - Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE, Germania
Serena Randazzo - Dipartimento di Ingegneria, Università degli studi di Palermo, Italia
Andrea Cipollina - Dipartimento di , Università degli studi di Palermo, Italia
Joachim Koschikowski - Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE, Germania
Giorgio D. M. Micale - Dipartimento di Ingegneria, Università degli studi di Palermo, Italia

Una tecnologia innovativa ibrida viene proposta per minimizzare la produzione di reflui industriali e per ottimizzare il processo di decapaggio tramite il controllo in continuo della composizione dei bagni. A tale scopo, è stato realizzato un impianto pilota, installato presso l'impianto di zincatura a caldo della Tecnozinco Srl (PA). Il processo di recupero consiste nell'accoppiamento della Dialisi a Diffusione (DD), dove l'acido viene recuperato, e la Distillazione a Membrana (MD), dove l'acido viene concentrato, con la precipitazione reattiva (RP), dove vengono recuperati i metalli come idrossido di ferro e cloruro di zinco ammoniacale in soluzione, da utilizzare nelle vasche di flussaggio dell'impianto. L'impianto pilota è stato testato sia con soluzioni artificiali di HCl che con soluzioni di decapaggio reali. I risultati ottenuti hanno dimostrato la sua stabilità operativa a lungo termine e le sue elevate prestazioni. Sono stati ottenuti, infatti, elevati recuperi di acido (80%) e idrossido ferrico ad elevata purezza (99%).

PAROLE CHIAVE: REFLUI INDUSTRIALI – RECUPERO DI ACIDO – DIALISI A DIFFUSIONE – DISTILLAZIONE A MEMBRANA – PRECIPITAZIONE REATTIVA – IMPIANTO PILOTA – ECONOMIA CIRCOLARE

An innovative hybrid technology for both minimizing the waste production and optimizing the pickling process through the continuous control of pickling baths composition has been proposed by means of a pilot-plant installed at the Tecnozinco Srl, Carini (PA) hot-dip galvanizing plant. The recovery process has been accomplished by coupling a diffusion dialysis (DD), where HCl is recovered, a membrane distillation (MD), where HCl is concentrated, and a reactive precipitation (RP), where metal ions are recovered as iron hydroxide and ammonium/zinc chloride solution, to be used in the fluxing baths of the plant. The pilot plant was commissioned and operated using synthetic HCl solutions first and, then, real pickling liquors. Results of the long-time automatic mode operations have proven the operational stability and performance of the demonstrator. A high acid recovery of 80% and iron hydroxide with 99% of purity were achieved.

KEYWORDS: INDUSTRIAL WASTEWATER – ACID RECOVERY – DIFFUSION DIALYSIS – MEMBRANE DISTILLATION – REACTIVE PRECIPITATION – DEMONSTRATOR – CIRCULAR ECONOMY

INTRODUZIONE

Nel settore della zincatura a caldo, il processo di decapaggio è uno degli stadi fondamentali della catena di processo e consiste nell'immersione di manufatti metallici in vasche contenenti acido ad elevata concentrazione per permettere la pulitura delle superfici e la rimozione degli ossidi presenti. Questi bagni possono essere considerati dei reattori batch dove l'ossido di ferro reagisce con l'acido cloridrico e viene prodotto cloruro ferroso [1]. Secondo Kleingarn, le condizioni operative per avere un decapaggio ottimale, ossia massima efficienza nel minimo tempo, possono essere identificate in una curva in cui vengono messe in relazione le concentrazioni di ferro e di HCl [2,3]. Da qui, l'importanza di controllare in continuo la composizione dei bagni per ottimizzare il processo di decapaggio.

Oggi, questi bagni vengono sfruttati fino a quando la concentrazione diminuisce del 75-85% e la concentrazione dei metalli raggiunge il più alto valore limite di solubilità. Poi, vengono scaricati come soluzione esausta di decapaggio con un forte impatto sull'economia dell'industria e sull'ambiente. Solo nell'Unione Europea, sono stati prodotti più di 380.000 m³ all'anno [4].

Sebbene sono stati proposti alcuni metodi alternativi per il recupero di soluzioni esauste, solo pochi esempi applicativi di impianti pilota sono riportati in letteratura [5].

Lo scopo di questo lavoro è di mostrare i risultati ottenuti dalle prove di funzionamento di un impianto pilota che permette il recupero di acido cloridrico e il mantenimento delle condizioni ottimali dei bagni di decapaggio in termini di concentrazione di acido e ferro. La tecnologia utilizzata permette quindi di ottimizzare il processo e, contestualmente, minimizzare la produzione di reflui industriali ottenendo un riciclo e un recupero di prodotti ad alto valore aggiunto, come l'acido, per l'appunto, ma anche sali di ferro e zinco da poter commercializzare o adoperare in impianto.

1 IMPIANTO PILOTA

Il processo integrato proposto consiste di tre processi chiave: Dialisi a Diffusione (DD), dove l'acido viene recuperato, la Distillazione a Membrana (MD), dove l'acido viene concentrato e la precipitazione reattiva (RP), dove vengono recuperati i sali di ferro e zinco. L'impianto pilota è stato progettato sulla base di simulazioni effettuate in precedenza dagli stessi autori [6] e assemblato presso il Fraunhofer Institute, in Germania. Esso è stato poi installato presso l'impianto di zincatura a caldo della Tecnozinco SrL, a Carini (PA). In Figura 1 è rappresentato in maniera dettagliata il diagramma di flusso del processo (PFD), mentre in Figura 2 è mostrato l'impianto pilota.

Nell'unità DD, una tecnologia a membrana innovativa, semplice e a basso consumo energetico [7,8], viene separato l'acido cloridrico dal cloruro di ferro tramite diffusione selettiva dei cloruri attraverso la membrana anionica e dell'idrogenione che, nonostante la sua carica positiva, riesce a diffondere per le sue dimensioni ridotte e per effetto tunneling. Nell'unità MD, la soluzione acida viene concentrata tramite evaporazione dell'acqua, sfruttando la differenza di temperatura delle due correnti [9]. Infatti, il vapore che si forma nel canale del lato caldo attraversa la membrana idrofobica microporosa che separa i due canali e condensa nel canale freddo, dove viene raccolto e mandato alla DD come soluzione di stripping. Questo tipo di distillazione richiede un basso gradiente termico, permettendo l'utilizzo di calore di scarto industriale [10].

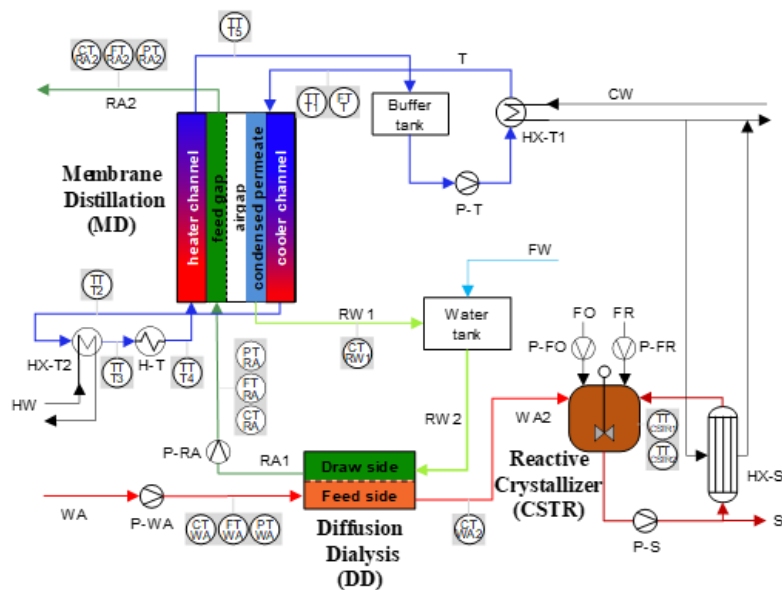


Fig. 1. Diagramma di flusso semplificato del processo/Simplified process flow diagram



Fig. 2. Vista frontale e retro dell'impianto pilota/Front and back views of the demonstrator plant

I metalli presenti nelle soluzioni di decapaggio, ossia ferro e zinco, vengono recuperati tramite precipitazione reattiva in un CSTR, ossia aggiungendo una soluzione alcalina che permette la precipitazione di idrossido di ferro e, contestualmente, il recupero di cloruro di zinco. Nella fattispecie, viene utilizzato idrossido di ammonio in modo tale da consentire il recupero di una soluzione ammoniacale di cloruro di zinco, lavorando a pH 4, ossia ad un valore intermedio tra i pH di precipitazione del Fe^{3+} e dello Zn (2-3 e 6-7, rispettivamente). Essendo però il ferro presente in soluzione come Fe^{2+} , occorre immettere perossido di idrogeno nel reattore per permettere l'ossidazione in continuo di Fe^{2+} a Fe^{3+} , fattore di cui ci si assicura fissando il potenziale redox a 300 mV. L'idrossido di ferro così prodotto può essere commercializzato nel settore della pittura o per il trattamento delle acque di scarico [11], mentre la soluzione di cloruro di zinco ammoniacale può essere utilizzata nelle vasche di flussaggio dell'impianto.

RISULTATI

Sono state effettuate due campagne sperimentali utilizzando, dapprima, solo soluzioni artificiali di HCl e, successivamente, soluzioni di decapaggio reali. Nel primo set di prove, erano in funzionamento solo le unità di DD e MD, mentre nel secondo caso ha funzionato anche il CSTR. Le soluzioni reali sono state prima filtrate e trattate in modo tale da rimuovere olio, portandole ad una temperatura di 50°C e adoperando un disoleatore, e tensioattivi, facendole poi passare attraverso dei filtri a carbone attivo. Nella Tabella 1 sono riportati i risultati ottenuti dai test effettuati per valutare le performance dell'impianto pilota. L'approccio è stato quello di variare una variabile operativa alla volta lasciando le altre fisse a un valore considerato come riferimento (in grassetto nella tabella). In particolare, per quanto riguarda la DD, è stata studiata l'influenza della variazione della portata di acido in ingresso (WA) e in uscita (RA), mentre per quanto concerne la MD, sono state studiate la portata e la temperatura nella linea termostatica (T).

Tab. 1. Risultati della campagna sperimentale effettuata/Results of the experimental investigation

Tipo di test	Variabile operativa studiata	RR (Recovery Ratio) (%)	Passaggio di HCl nella MD (%)	GOR (Gain Output Ratio)	Passaggio di Fe e Zn nella DD (%)
Test con soluzioni artificiali di HCl (100 g/L)	Portata di WA (15- 20 -25 L/h)	93 – 81- 68	6 – 7 - 8	-	-
	Portata di RA (15- 19 -21 L/h)	65 – 81- 85	13 – 7 - 5	-	-
	Temperatura (T) (60 -70 °C)	-	7 - 12	0,4 – 0,6	-
	Portata (T) (300 -400-500 L/h)	-	7 – 6.6 - 8	0,4 – 0,33 – 0,29	-
Test con soluzioni reali di HCl e Fe (80 g/L)	Portata di WA ed RA (15-15;20-19; 25-21L/h)	77 - 89 - 88	19 - 12 - ND	0,26 – 0,31 - ND	49 – 40 - 33
Test con soluzioni reali di HCl, Fe e Zn (8 g/L)	Concentrazione di Fe (44 -117 g/L)	75 - 82	7 - 20	0,35 – 0,27	Fe: 40 - 50 Zn: 53 - 65

Nelle condizioni di riferimento, utilizzando soluzioni artificiali, si ottiene un elevato recupero di acido dell'81% e un modesto passaggio di acido del 7% nella MD dovuto alla sua elevata volatilità. Aumentando la portata di WA si osserva una diminuzione del RR e un lieve aumento del passaggio di acido nella MD, mentre aumentando quella di RA si osserva un aumento di RR e una diminuzione del passaggio di acido. Per quanto riguarda la linea termostatica, come prevedibile, si osserva che il passaggio di acido aumenta all'aumentare della temperatura e, anche se di poco, all'aumentare della portata. È stata valutata inoltre l'efficienza termica del processo evaporativo, osservando valori di GOR (dato dal rapporto tra l'energia termica richiesta per l'evaporazione e quella fornita) che aumentano all'aumentare della temperatura e diminuiscono, anche se moderatamente, all'aumentare della portata. Quindi, è risultato che le condizioni più efficienti termicamente sono la portata minore (300 L/h) e la temperatura maggiore (70 °C). Considerando, però, che in questo secondo caso la perdita di acido è maggiore (12%), si è scelto di effettuare il seguente set di prove a 60 °C.

Per quanto riguarda le prove effettuate con HCl e FeCl₂ occorre osservare che la presenza del ferro in soluzione comporta un aumento del passaggio di acido dovuto al così detto effetto sale [12], dovuto alla presenza di ulteriori cloruri in soluzione che promuovono il passaggio di ulteriore acido attraverso la membrana. Infatti, come mostrato in Tabella 1, si ottiene un RR più alto in sua presenza (89 vs 81% nelle condizioni di riferimento). In questo caso, un aumento delle portate comporta un aumento del RR e una riduzione del passaggio di ioni ferro nella DD. Di contro, le prestazioni della MD peggiorano in quanto la presenza del ferro comporta una riduzione della tensione di vapore dell'acqua (conosciuto come effetto "salting out") e si osserva quindi un maggiore passaggio di acido e un GOR minore.

E' stata studiata, inoltre, l'influenza della presenza dello zinco in soluzione. Anche in questo caso, è stato osservato che lo zinco attraversa la membrana nella DD, ma sotto forma di anione, essendo presente in soluzione come cloro-complessi anionici [13]. Lo zinco, da questo punto di vista, "compete" con l'acido nel passaggio attraverso la membrana e quindi il recupero di acido è minore in sua presenza. Inoltre, il passaggio di zinco aumenta all'aumentare della concentrazione di cloruro ferroso. Le condizioni operative della MD peggiorano con la presenza di ferro e zinco insieme. Infatti, si osserva un elevato passaggio di acido alla più alta concentrazione di ferro (20%) e un GOR minore alla più alta concentrazione di ferro. In questo set di prove, con ferro e zinco in soluzione, è stata messa in funzione anche l'unità di precipitazione reattiva che, lavorando a pH 4 (dosando l'idrossido di ammonio in ingresso) e 300 mV (dosando il perossido di idrogeno immesso), ha permesso di ottenere un solido puro di idrossido ferrico al 99% e cloruro di zinco ammoniacale in soluzione.

L'intero processo è stato controllato da un loop integrato che permette il controllo delle principali variabili operative tramite un sistema automatizzato che usa una human machine interface (HMI). In Figura 3, a titolo esemplificativo, viene riportato il profilo della portata e della conducibilità nella DD durante una delle giornate di lavoro dell'impianto pilota dove è possibile osservare i valori rilevati dai sensori. Gli andamenti della conducibilità mostrano anche i contro-lavaggi della durata di 2 minuti che sono stati effettuati ad intervalli di due ore.

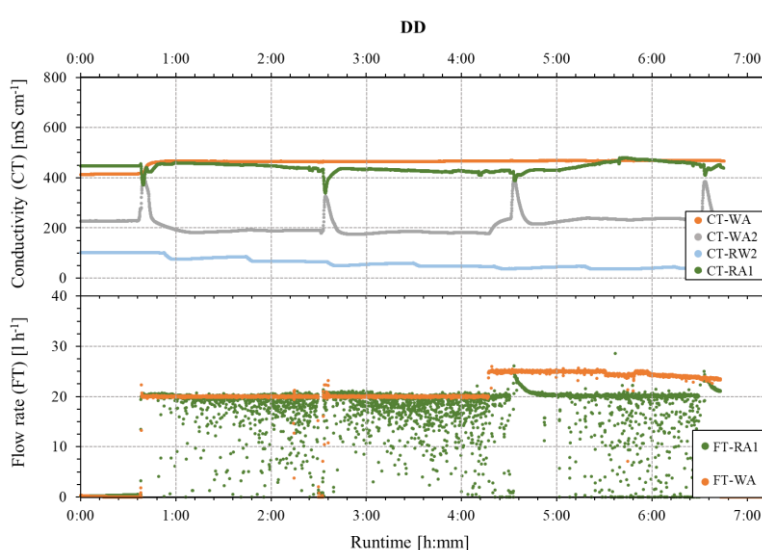


Fig. 3. Monitoraggio unità DD: conducibilità (in alto) e portate (in basso) al variare del tempo nel caso di soluzioni reali/DD operation monitoring: conductivities values (top) and flow rates (bottom) versus operation time.

CONCLUSIONI

E' stato realizzato e testato, presso l'impianto di zincatura a caldo della Tecnozinco a Carini (PA), un impianto pilota costituito da due unità a membrana (DD e MD) integrate con un'unità di precipitazione reattiva con lo scopo di recuperare acido cloridrico da soluzioni di decapaggio (RR 80%) e ottimizzare il processo facendo operare in continuo il decapaggio alle condizioni ottimali. Inoltre, è stato possibile recuperare prodotti ad elevato valore aggiunto come idrossido di ferro puro al 99% e soluzione di cloruro di zinco ammoniacale da utilizzare nelle vasche di flussaggio in impianto. Questa tecnologia innovativa mostra quindi il vantaggio di evitare la produzione di scarichi e di implementare un sistema circolare di utilizzo delle correnti di processo.

RINGRAZIAMENTI

Questo lavoro è stato svolto nell'ambito del progetto EU ReWaCEM (Resource recovery from industrial Wastewater by Cutting Edge Membrane technologies, Horizon 2020 program, grant number. 723729).

BIBLIOGRAFIA

- [1] Jatuphaksamphan Y, Phinichka N, Prapakorn K, Supradist M. Pickling Kinetics of Tertiary Oxide Scale Formed on Hot-Rolled Steel Strip. *J. Met. Mater. Miner.* 2010; 20, 33–39.
- [2] Kleingarn JP. Pickling in hydrochloric acid, in: Intergalva, EGGA European General Galvanizers Association. 1988; GF2/1-13
- [3] Campano BR. The Kleingarn Regenerated Spent Acid at Increasing Ferrous (Fe^{+2}) and Ferric (Fe^{+3}) Chloride Content. Jeddah , Saudi Arabia. 2012
- [4] Life Dime. Spent Pickling Liquor Treatment [Internet]. 2017. Available from: <https://lifedime.eu/en/spent-pickling-liquor-treatment/>
- [5] Balakrishnan M, Batra R, Batra VS, Chandramouli G, Choudhury D, Hålbjerg T, Ivashechkin P, Jain J, Mandava K, Mense N, Nehra V, Rögner F, Sartor M, Singh V, Srinivasan MR, Tewari PK. Demonstration of acid and water recovery systems: Applicability and operational challenges in Indian metal finishing SMEs. *J. Environ. Manage.* 2018; 217, 207–213. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.092>
- [6] Culcasi, A., Gueccia, R., Randazzo, S., Cipollina, A., Micale, G., 2019. Design of a novel membrane-integrated waste acid recovery process from pickling solution. *J. Clean. Prod.* 236, 117623. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117623>
- [7] Luo, J., Wu, C., Wu, Y., Xu, T., 2011. Diffusion dialysis processes of inorganic acids and their salts: The permeability of different acidic anions. *Sep. Purif. Technol.* 78, 97–102. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.01.028>
- [8] Xu, J., Lu, S., Fu, D., 2009. Recovery of hydrochloric acid from the waste acid solution by diffusion dialysis. *J. Hazard. Mater.* 165, 832–837. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.064>
- [9] Tomaszewska, M., Gryta, M., Morawski, A.W., 2001. Recovery of hydrochloric acid from metal pickling solutions by membrane distillation. *Sep. Purif. Technol.* 22–23, 591–600. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(00\)00164-7](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(00)00164-7)
- [10] Drioli, E., Wu, Y., Calabro, V., 1987. Membrane distillation in the treatment of aqueous solutions. *J. Memb. Sci.* 33, 277–284. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)80285-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)80285-9)
- [11] Zhao, B., Zhang, Y., Dou, X., Yuan, H., Yang, M., 2015. Granular ferric hydroxide adsorbent for phosphate removal: Demonstration preparation and field study. *Water Sci. Technol.* 72, 2179–2186. <https://doi.org/10.2166/wst.2015.438>
- [12] Gueccia, R., Randazzo, S., Chillura Martino, D., Cipollina, A., Micale, G., 2019. Experimental investigation and modeling of diffusion dialysis for HCl recovery from waste pickling solution. *J. Environ. Manage.* 235, 202–212. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.01.028>
- [13] Gueccia, R., Aguirre, A.R., Randazzo, S., Cipollina, A., 2020. Diffusion Dialysis for Separation of Hydrochloric Acid , Iron and Zinc Ions from Highly Concentrated Pickling Solutions. *Membranes (Basel)*. 10, 1–17. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/membranes10060129>